



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Química

Tendencia periódica en las propiedades del Laplaciano de la densidad electrónica de complejos de metales de la primera serie del bloque "d"

TESIS

Que para obtener el grado de:

Químico

Presenta

David Ignacio Ramírez Palma

Dirigido por:

Dr. Fernando Cortés Guzmán

Asesor adjunto: Dra. Rosa María Gómez Espinosa

Toluca de Lerdo, Estado de México. Mayo 2013.



Toluca, México, 29 de abril de 2013

P. QUÍM. DAVID IGNACIO RAMÍREZ PALMA
FACULTAD DE QUÍMICA, UAEM.
P R E S E N T E

La Dirección de la Facultad de Química de la UAEM, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación Profesional, en la modalidad **TESIS**, estará formado por:

Dr. TELÉSFORO JESÚS MORALES JUÁREZ
PRESIDENTE

Dr. IVÁN GARCÍA OROZCO
VOCAL

Dr. FERNANDO CORTÉS GUZMÁN
SECRETARIO

Dra. MARISOL REYES LEZAMA
SUPLENTE

Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enriquez"



M. en A. P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ
DIRECTORA

c.c.p. Expediente
c.c.p. Archivo.



Dedicatorias

*“La mayor declaración de amor es la que no se hace;
el hombre que siente mucho, habla poco”.*
Platón

A mi amada familia, en donde nací y orgullosamente crecí.

A mis queridos amigos.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Fernando Cortés Guzmán por sus vastos conocimientos e introducirme en el grandioso mundo de la Química Computacional. Por invitarme a formar parte de su equipo de trabajo. Además de su apoyo incondicional y paciencia para la realización de este trabajo.

A la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México y profesores de esta institución por la formación académica, consejos y enseñanzas que recibí. Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM – UNAM por el equipo y laboratorio facilitados.

Se agradece a la DGTIC-UNAM por el tiempo de cómputo. A PAPIIT-UNAM (IN208709 y IN208113) por el financiamiento al proyecto y por la beca otorgada.

A la Técnica Académica L.I.A. María Citlalit Martínez Soto por la administración de los servicios de cómputo.

A mis padres, hermanas y amigos por ser una de las partes más importantes en mi vida.

La impresión de esta Tesis se realizó con apoyo de PIFI 2012.

Índice

Introducción	7
Antecedentes	8
Tabla Periódica y Configuración Electrónica	9
Propiedades Periódicas.....	10
Metales del bloque “d”	11
Primera serie del bloque “d”	11
Propiedades periódicas de la 1ª serie del bloque “d”	12
Química de los Compuestos de Coordinación	13
Enlace en los compuestos de coordinación	13
Química de coordinación: estructura	13
Generalizaciones acerca de los números de coordinación ⁴	14
Ligante TPEN	15
Complejos con tpen	16
1. Mn.....	16
2. Fe	18
3. Ni.....	18
4. Cu	19
5. Zn	21
Densidad Electrónica	22
Laplaciano de la Densidad Electrónica	24
Definición matemática del campo escalar del laplaciano.....	24
Laplaciano de la densidad electrónica en sistemas atómicos.....	26
Sistemas Moleculares	28
Enlace.....	29
Átomos en Moléculas	32
Complejos Metálicos.....	35
Hipótesis	39
Objetivo	39
Metas	39

Metodología.....	40
Resultados.....	42
Optimización de geometrías	42
Densidad Electrónica y Laplaciano de la Densidad Electrónica.....	47
Interacciones donador – aceptor	58
Índice Laplaciano	79
Conclusiones	88
Referencias.....	91

Introducción

El compuesto N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)etilendiamina, también conocido como TPEN, es un ligante hexadentado con seis átomos de nitrógenos donadores y una variedad de modos de coordinación a iones metálicos. Gracias a la habilidad de cruzar membranas tanto naturales como artificiales, este ligante es útil para realizar investigaciones acerca del rol de los metales en celdas, en particular del zinc. También se ha demostrado que el TPEN es activo, in vivo, contra las neurotoxinas botulínicas A y B, debido a que presumiblemente abstrae al Zn(II) del sitio activo de la metaloproteasa de las toxinas. Sin embargo, puesto que esta acción quelante no se limita a la toxina, el TPEN es también considerablemente citotóxico.

El laplaciano de la densidad ($\nabla^2\rho(r)$) es un campo escalar que describe localmente, la concentración (CC) y deficiencia (CD) de la densidad electrónica. El arreglo de CC y CD en complejos metálicos da soporte físico al modelo donador-aceptor, ya que los CC de los ligantes se encuentran en dirección a los CD del metal. El presente trabajo es un estudio de las propiedades del $\nabla^2\rho(r)$ de los metales en el complejo M-tpen, donde M son átomos de la primera serie del bloque "d" complejados con el ligante tpen. El objetivo principal es encontrar la tendencia periódica en la gráfica atómica de los metales en dichos complejos.

Los complejos M-tpen presentan una geometría octaédrica y se usaron las coordenadas cristalográficas como estructura de partida para las optimizaciones al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(2d,2p) con el programa Gaussian 09. Las funciones de onda obtenidas del cálculo anterior fueron utilizadas para el cálculo del laplaciano de la densidad con el programa AIMall.

Después de realizados los análisis correspondientes, fue posible encontrar cierto patrón repetitivo en la gráfica atómica de los metales. Por otro lado, se introdujo un concepto denominado LSI (índice de laplaciano) para los valores del laplaciano de la densidad electrónica en una cara de la gráfica atómica del metal. El LSI nos permite relacionar el valor del laplaciano presente en la cara de la gráfica atómica que se encuentra involucrada en la interacción con el ligante.

Antecedentes

La determinación de las propiedades y clasificación de los elementos químicos ha sido uno de los logros más importantes de la Química. Es posible ordenar los elementos químicos, en un arreglo razonablemente sistemático, que aunque no ideal, es extremadamente útil. Esta representación se conoce como Tabla Periódica, en cualquiera de las muchas variaciones en las que ha sido propuesta. Su función es servir como una estructura, soporte o esquema de organización, para la amplia información química. La Tabla Periódica de los elementos se muestra en la Figura 1.

1																	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Figura 1. Tabla Periódica de los elementos

Cualquier estructura satisfactoria para un grupo de hechos, deberá ser construida sobre una base sólida. Así, la base para la tabla periódica es la “Ley Periódica”, la cual en su versión moderna establece que “las propiedades de los elementos químicos son función periódica de su número atómico”.¹ Todas las formas de la tabla periódica son, necesariamente, solo intentos arbitrarios y artificiales de representar esta ley, de la manera más adecuada posible. Pero la Ley Periódica tiene asimismo, su propia base fundamental, la cual necesita ser entendida a detalle, a fin de que la tabla periódica pueda tener la máxima efectividad.

Tabla Periódica y Configuración Electrónica

Aunque la tabla periódica se desarrolló originalmente basándose en la información sobre pesos atómicos y valencias, así como de las propiedades fisicoquímicas de los elementos, probablemente es más fácil entender su estructura, si se la enfoca relacionando las propiedades químicas de los elementos con la configuración electrónica de sus orbitales más exteriores. En la tabla periódica moderna, los elementos se encuentran ordenados en función de sus números atómicos crecientes, distribuidos en 18 columnas verticales denominadas “grupos” y en 7 filas horizontales llamados “periodos”, los cuales se corresponden con los niveles energéticos (o números cuánticos principales) de los electrones en el último nivel. La cantidad de los elementos presentes en cada periodo es tal, que los elementos con una configuración electrónica similar, quedan directamente abajo unos de otros.¹



Figura 2. Organización de la Tabla Periódica por bloques según Configuración Electrónica

Otra manera de ver al agrupamiento de los elementos es por bloques según el subnivel donde se sitúa el electrón diferencial Figura 2.

Bloque s. Corresponde a los metales alcalinos (Grupo 1) y alcalinotérreos (Grupo 2). Su última capa o capa de valencia es ns^1 y ns^2 respectivamente. Son elementos electropositivos, tienden a perder estos electrones fácilmente y producir los correspondientes cationes.

Bloque p. Elementos que van completando sucesivamente el subnivel p. en total hay seis familias (Grupo 13 – Grupo 18). La última capa o capa de valencia es ns^2np^{1-6} . Aquí están incluidos los gases nobles o inertes con configuración externa ns^2np^6 , excepto para el He ($2s^2$). Cabe destacar aquí el grupo de los halógenos, ns^2np^5 , que tienden a captar un electrón, convertirse en iones mononegativos y alcanzar así cierta estabilidad con la configuración del gas noble siguiente. Entre estos se encuentran los elementos más electronegativos.

Bloque d. en ellos se va llenando sucesivamente los orbitales 3d, 4d y 5d. Se excluyen los elementos f. Están constituidos por diez familias $((n-1)d^{1-10}ns^2)$.

Forman tres series:

Primera serie desde Sc hasta Zn, llenando el orbital 3d.

Segunda serie, desde Y hasta Cd, llenando el orbital 4d.

Tercera serie, desde La hasta Hg, llenando el orbital 5d. Aquí se llena también el subnivel 4f.

Bloque f. Hay dos series con fórmulas generales que no son obedecidas estrictamente: Lantánidos, Ce-Lu, $5d^{0-1}4f^{1-14}6s^2$. Sólo son $5d^1$, en rigor, La, Gd y Lu. Actínidos, Th – Lr, $6d^{0-1}5f^{1-14}7s^2$. En este bloque los electrones adicionales entran en un nivel n-2, muy interno, por lo que no se producen variaciones significativas en los volúmenes atómicos mostrando comportamiento químico similar. Debido a la semejanza entre la energía de los orbitales d y f en la zona correspondiente a estos elementos, las configuraciones electrónicas son difíciles de precisar en lo que se refiere a la ocupación de estos subniveles.²

Propiedades Periódicas

Las configuraciones electrónicas de los elementos muestran una variación periódica al aumentar el número atómico. En consecuencia los elementos también presentan variaciones periódicas en cuanto a su comportamiento fisicoquímico. Son muchas las propiedades de los elementos que muestran periodicidad respecto a su número atómico, sin embargo algunas de ellas son más importantes que otras cuando se requiere explicar o predecir la conducta química de los elementos. Entre estas últimas se encuentran el radio atómico, la energía de ionización, la energía de afinidad electrónica, la electronegatividad y el carácter metálico de los elementos, Figura 3.¹

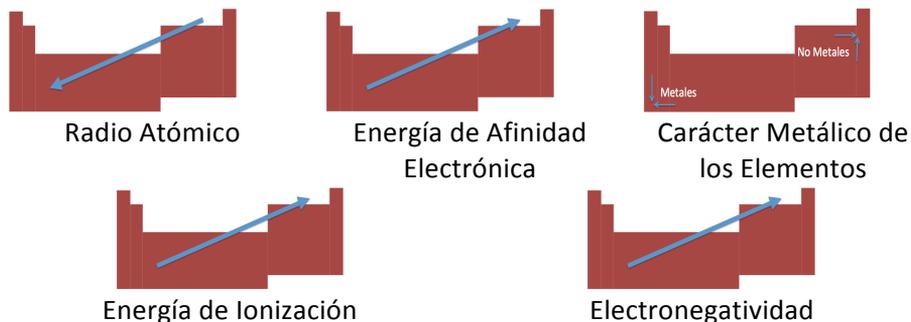


Figura 3. Propiedades periódicas de los elementos en la Tabla Periódica

Metales del bloque “d”

Los elementos de transición pueden ser definidos estrictamente como aquellos que, como elementos, han llenado parcialmente sus orbitales “d” o “f”. Sin embargo, debido a que este estudio teórico se enfoca a la primera serie de transición pero también incluye al Zn, metal que presenta una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$, nos referiremos a este grupo como metales de la primera serie del bloque “d”; empezando con el Escandio cuya configuración electrónica es $[\text{Ar}]3d^14s^2$ y terminando con el Zinc, configuración electrónica que se describió anteriormente.

Primera serie del bloque “d”

Una de las razones básicas por la cual se consideran estos elementos es que la química en solución acuosa de la primera serie es mucho más simple y ha tenido un uso más extenso la teoría del campo de los ligantes al explicar tanto los espectros como las propiedades magnéticas de sus compuestos.

Las energías de los orbitales 3d y 4s en los átomos neutros son bastante similares y sus configuraciones son $3d^n4s^2$, con excepción del Cr, $3d^54s^1$ y Cu, $3d^{10}4s^1$, cuyas configuraciones son atribuibles a las estabilidades de las capas d medio llena y llena, respectivamente. Como los orbitales d se estabilizan en relación con el orbital s cuando los átomos están cargados, los estados de oxidación predominantes en compuestos iónicos y complejos de ligantes sin enlaces π son 2+ o mayores.

Realmente, resulta inútil con frecuencia discutir las estabilidades relativas de los estados de oxidación ya que algunos de estos estados pueden ser

perfectamente estables en ciertas condiciones, pero no serlo en lo absoluto en soluciones acuosas o en contacto con el aire. Sin embargo, a veces es provechoso comparar las estabilidades relativas de los iones que se diferencian en una carga unitaria cuando estén rodeados por ligantes y con estereoquímica similares, o con diferentes aniones. En estos casos intervienen muchos factores incluyendo: a) entalpías de ionización de los átomos metálicos, b) radios iónicos de los iones metálicos, c) estructura electrónica de los iones metálicos, d) la naturaleza de los aniones o ligantes que intervienen en lo que respecta a su polarizabilidad, capacidades de enlace con donadores π o aceptores π , e) la estereoquímica ya sea en el ion complejo o en la red cristalina y f) la naturaleza de los disolventes en otros medios.³

Propiedades periódicas de la 1ª serie del bloque “d”

A pesar de la complejidad de estos elementos, se pueden encontrar algunas tendencias, a saber³:

1. Del Ti al Mn, la valencia más alta corresponde al número total de electrones d y s presentes en el átomo; esta valencia se encuentra en general sólo en los compuestos oxo o en los fluoruros o cloruros. La estabilidad del estado más elevado disminuye desde Ti^{IV} a Mn^{VII} . Después del Mn (por ejemplo, para el Fe, Co y Ni) es difícil obtener estados de oxidación más elevados.
2. En los aniones oxo característicos de los estados de valencia IV a VII, el átomo del metal está rodeado tetraédricamente por átomos de oxígenos, mientras que en los óxidos con valencia hasta IV los átomos están generalmente octaédricamente coordinados.
3. Los óxidos de un elemento dado se vuelven más ácidos con el aumento del estado de oxidación y los halogenuros se hacen más covalentes y susceptibles de hidrólisis por el agua.
4. En los estados II y III, los complejos en solución acuosa o en cristales se encuentran comúnmente en tetra o hexacoordinación y en toda la primera serie son generalmente semejantes con respecto a la estequiometría y las propiedades químicas.
5. Los estados de oxidación menores de II, con excepción del Cu^I , se encuentran sólo en los ligantes π -ácidos o en compuestos organometálicos.

Química de los Compuestos de Coordinación

Los compuestos de coordinación han constituido un reto para el químico inorgánico desde que se identificaron en el siglo XIX. Antiguamente eran inusuales porque desafiaban las reglas normales de valencia (de ahí surgió el nombre de compuestos “complejos”). En la actualidad constituyen un amplio campo en las investigaciones inorgánicas. Aunque las teorías de enlace pueden ampliarse para tener en cuenta a estos compuestos, aún continúan presentando problemas teóricos estimulantes y en el laboratorio plantean retos para su síntesis.

Enlace en los compuestos de coordinación

Se han realizado diversos trabajos para tratar de formular teorías con el objeto de describir el enlace en los compuestos de coordinación y racionalizar y predecir sus propiedades. El primer éxito en este campo fue la teoría del enlace de valencia (EV) aplicada por Linus Pauling y otros en la década de 1930 y en años posteriores. En las décadas de 1950 y 1960 la teoría del campo cristalino y sus modificaciones, conocidas generalmente bajo el nombre de teoría del campo ligando, obtuvieron popularidad y a su vez dieron paso en forma gradual a la teoría del orbital molecular. Aunque la teoría del enlace valencia y la del campo cristalino han resultado remplazadas en gran parte como modelos de trabajo para el químico inorgánico práctico, continúan aplicándose a análisis actualizados en los compuestos de coordinación. Por haber dado forma a los conceptos acerca de estos compuestos en el pasado, este tipo de modelos aún sirve como marco en el cual se evalúan otros más modernos. Además, ciertas características siguen siendo parte del marco conceptual y del vocabulario de los químicos de la actualidad.⁴

Química de coordinación: estructura

Los número de coordinación de los iones metálicos existen en un intervalo que va de 1, en pares iónicos como el Na^+Cl^- en fase vapor, hasta 12 en algunos óxidos mixtos. El límite inferior, 1, difícilmente se puede considerar dentro del campo de la química de coordinación, y hay pocos ejemplos. Del mismo modo, el límite superior de 12 carece de importancia, pues la definición de redes cristalinas de sólidos como compuestos de coordinación, no es muy apropiada. Los límites superior e inferior de los

números de coordinación que se encuentran en compuestos de coordinación “típicos” son 2 y 9, respectivamente, siendo 6, el más importante.⁴

Generalizaciones acerca de los números de coordinación⁴

Los factores que favorecen el número de coordinación bajo son:

1. Ligantes blandos y metales en estado de oxidación bajo. Desde el punto de vista electrónico se favorecen los números de coordinación bajos ya que el enlace π puede compensar la ausencia del enlace σ adicional (potencial). Los metales en estado de oxidación bajos son ricos en electrones y no buscan contribuciones de densidad electrónica de ligandos adicionales.
2. Ligantes voluminosos de gran tamaño. Si el complejo está insaturado desde el punto de vista de coordinación (en sentido electrónico), el impedimento estérico puede evitar que los ligandos adicionales se coordinen con el metal.
3. Contrariones de basicidad baja. Cualquier complejo catiónico con número de coordinación bajo es un ácido de Lewis potencialmente susceptible al ataque y coordinación con el ión contrario aniónico. Por este motivo, los aniones de basicidad y capacidad de coordinación bajas se eligen como contraiones.

Los factores que favorecen los números de coordinación altos son:

1. Estados de oxidación altos y ligantes duros. Para maximizar la contribución electrostática y estabilizar los complejos. Debido a su alta electronegatividad, los ligandos que contienen fluoruro y oxígenos estabilizan los estados de oxidación altos.
2. Requerimientos estéricos pequeños de los ligantes. De nuevo, el flúor y el oxígeno son los más indicados.
3. Cationes no ácidos de gran tamaño. Aunque los metales generalmente se encuentran en estados de oxidación altos, el gran número de iones fluoruro, iones óxido, iones alcohóxico, etc., ocasiona que estos complejos tengan carácter aniónico en general. Como los números de coordinación altos tienden a dar lugar a iones de gran tamaño, aunque los ligantes sean pequeños, los

de etilendiamina con el cloruro de 2-(clorometil)-piridinio en presencia de cloruro de hexadeciltrimetilamonio como catalizador de transferencia de fase, dando el correspondiente tetrakis(2-piridilmetil)alcanodiaminas en buen rendimiento. Un nuevo método sintético consiste en una reacción del tipo aminación reductiva, involucrando el 1,2-diaminoetano y 2-piridincarboxi-aldehído en presencia de un agente reductor, por ejemplo triacetoxiborohidruro de sodio⁵ (Figura 5, b).

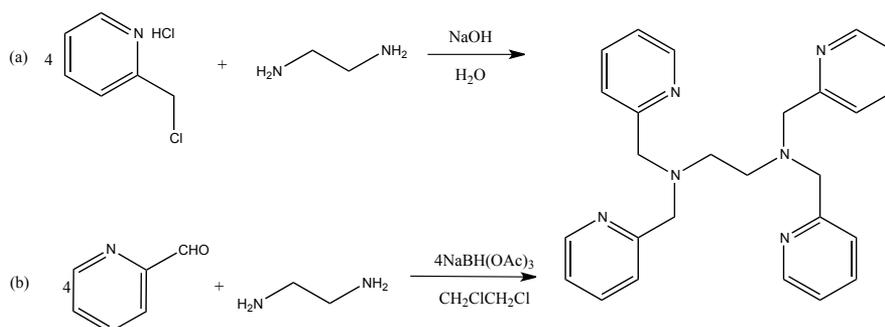


Figura 5. (a) Reacción del clorhidrato del cloruro 2-Picolyl y etilendiamina; (b) 1,2-diaminoetano y 2-piridincarboxi-aldehído en presencia de un agente reductor.

Complejos con tpen

1. Mn

El complejo $[(\text{tpen})\text{Mn}(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ ⁸ se sintetiza adicionando una solución acuosa de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a una solución metanólica de tpen observándose la formación de precipitados amarillo pálido.

El complejo iónico $[(\text{tpen})\text{Mn}(\text{OH}_2)]^{2+}$ (Figura 6), presenta una heptacoordinación. La geometría molecular alrededor del ión metálico es algo distorsionada pero la mejor descripción es un prisma trigonal definido por los Nitrógenos del ligante y el átomo de Oxígeno del agua apuntando a una cara del prisma trigonal.

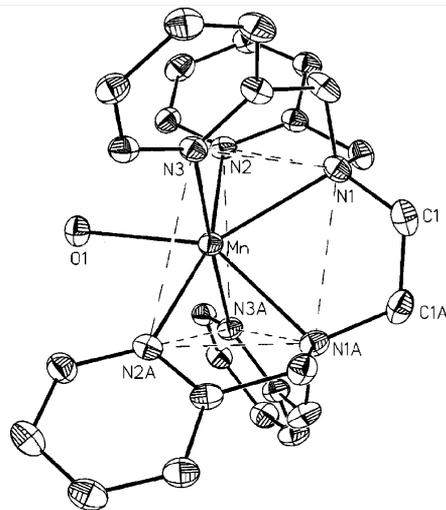


Figura 6. $[(\text{tpen})\text{Mn}(\text{OH}_2)]^{2+}$

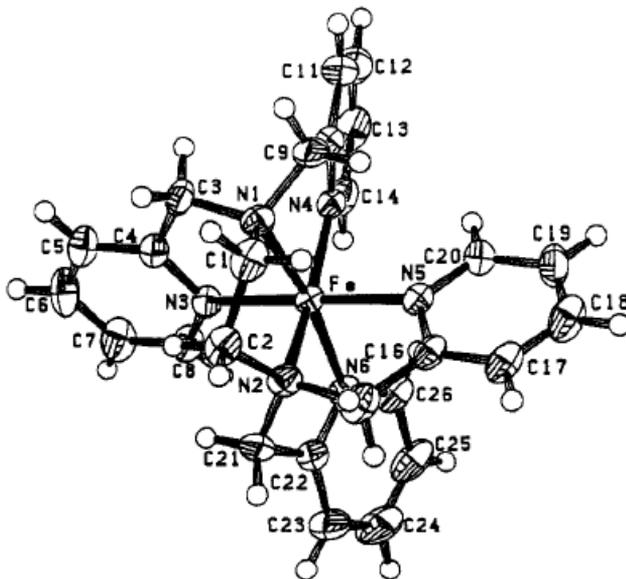


Figura 7. $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$

2. Fe

El complejo $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ ⁹ se sintetiza mezclando una solución de FeCl_2 con una solución de Tpen. La mezcla inmediatamente cambia a rojo y se adiciona una solución acuosa de NaClO_4 recuperándose un sólido microcristalino de color marrón – rojo.

El complejo $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+}$ (Figura 7) tiene una geometría de coordinación octaédrica distorsionada, con dos átomos de nitrógenos alifáticos (N1 y N2) y cuatro átomos de nitrógeno aromáticos (N3-N6) comprendiendo una esfera de coordinación. Debido a lo plegado del anillo de etilendiamina, la coordinación Fe-N1-N2-N4-N6 no es estrictamente plana, exhibe una inclinación de 4.4°. El anillo quelato de la picolilamina también exhibe una desviación de la planaridad. Los grupos 2-piridilmetil son planos como se esperaba, pero presentan una desviación con respecto a la coordinación plana, resultando en promedio un ángulo de torsión de 30.5° en N-C-C-N de los fragmentos de piridilamina. La combinación de estas desviaciones causa la observación de ángulos diedros de 20.1° y 17.3° entre el plano N1-Fe-N2 y el plano de la piridina. Este arreglo helicoidal reduce las interacciones estéricas entre los átomos de hidrógeno de la piridina en la posición 6 en un plano dado (por ejemplo H14 y H26). Los planos de piridina mismos son casi perpendiculares entre sí.

3. Ni

El complejo $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ ¹⁰ se obtiene adicionando el ligante tpen a una solución de perclorato de níquel en etanol.

El complejo $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ (Figura 8) presenta una geometría de coordinación octaédrica distorsionada, dos piridinas y dos átomos de nitrógeno alifáticos de la etilendiamina forma el plano ecuatorial, donde los átomos de nitrógeno de la misma naturaleza ocupan las posiciones cis con respecto al otro. Los átomos de nitrógeno de las piridinas restante se encuentran en posición axial con un ángulo N12-Ni2-N42 de 174.8°. El promedio de distancias de enlace entre el átomo Ni2 y los átomos N_{py} del plano ecuatorial y los átomos N_{py} de las posiciones axiales son muy diferentes (2.069 y 2.121 Å respectivamente) en contraste con los valores de 2.090 Å en $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ y 2.089 Å en $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Probablemente esto se deba a la repulsión estérica entre los anillos de piridina N12-C012-C022-

C032-C042-C052 y N32-C062-C072-C082-C092-C102, cuyo ángulo diedro dado por los planos cuadrados es 72.3° , y también entre los anillos de piridina N42-C142-C152-C162-C172-C182 y N62-C192-C202-C212-C222-C232, con un ángulo de 69.5° .

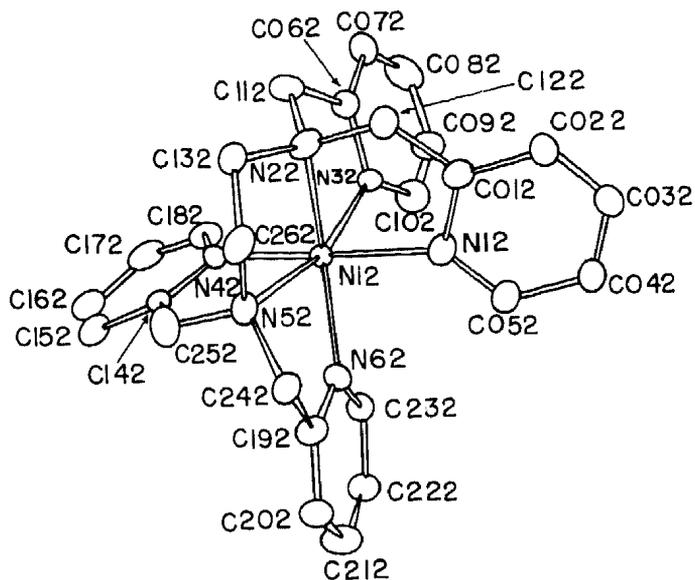


Figura 8. $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$

4. Cu

Para obtener el complejo $[\text{Cu}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ¹¹ a una solución de perclorato de Cobre(II) en metanol se adiciona una solución del ligante tpen en metanol obteniéndose un producto cristalino azul.

Cristalográficamente, el catión $[\text{Cu}(\text{tpen})]^{2+}$ ocupa dos sitios diferentes (Sitio A y Sitio B) en una proporción de 2 a 1 del Sitio A al Sitio B en la celda unitaria. Los dos tipos de moléculas, además de las diferentes posiciones cristalográficas, exhiben ligeras diferencias en características estructurales. El Cobre(II), tanto en el Sitio A como en Sitio B, presenta una

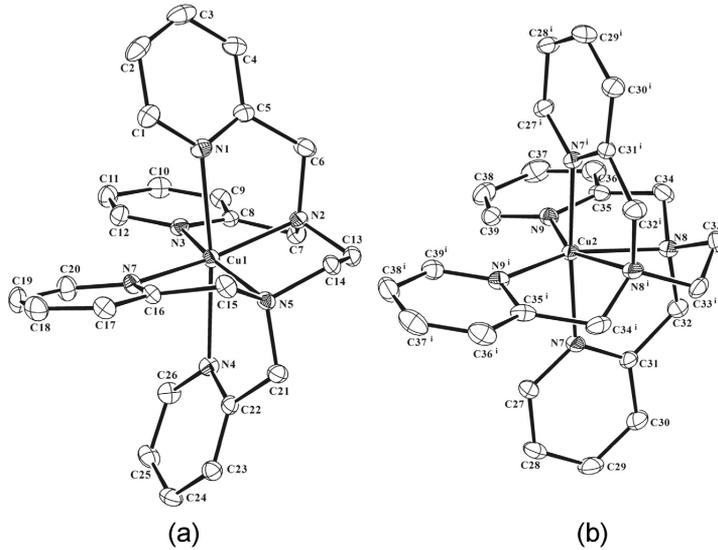


Figura 9. $[\text{Cu}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (a) Sitio A; (b) Sitio B

hexacoordinación (Figura 9) y por lo tanto, tiene una geometría octahédrica distorsionada con dos átomos de nitrógeno de aminas y cuatro átomos de nitrógeno de piridinas.

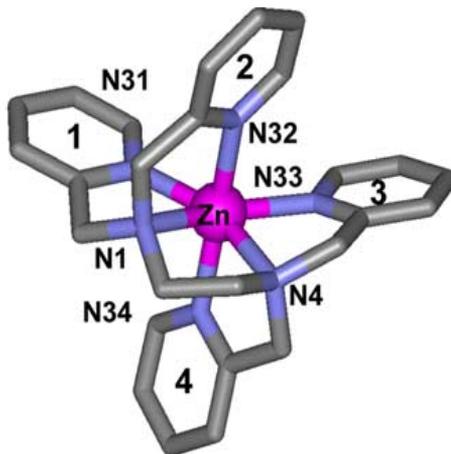


Figura 10. $[\text{Zn}(\text{tpen})](\text{PF}_6)_2$

5. Zn

El complejo $[Zn(tpen)](PF_6)_2$ ⁶ se sintetiza mezclando soluciones acuosas del ligante tpen y $ZnCl_2$. Posteriormente se agrega una solución acuosa de NH_4PF_6 y finalmente se añade metanol hasta la aparición de precipitados incoloros.

En el complejo sintetizado, el Zn(II) presenta una coordinación octahédrica distorsionada. La desviación de una geometría octahédrica ideal es observada en los ángulos del plano ecuatorial definido por los nitrógenos del etilendiamina y los dos nitrógenos cis de las piridinas (Figura 10) ($N31-Zn-N33 = 124.64^\circ$, y $N1-Zn-N4 = 80.67^\circ$). Los planos definidos por los anillos cis de piridinas se encuentran en un ángulo de 22.5° . Los planos de los anillos trans de piridinas son casi perpendiculares, con un ángulo de 79.9° .

Tabla 1. Distancias entre nitrógenos y centros metálicos obtenidas experimentalmente, reportadas en las referencias correspondientes.

Metal	Carga	Distancia (Å)								
		Nitrógenos ecuatoriales				Promedio Nitrógenos ecuatoriales	Nitrógenos axiales		Promedio Nitrógenos axiales	Promedio
Mn	2+	2.396	2.396	2.471	2.471	2.434	2.296	2.296	2.296	2.388
Fe	2+	2.002	1.987	1.990	1.996	1.994	1.990	1.984	1.987	1.992
Ni	2+	2.089	2.099	2.050	2.091	2.082	2.116	2.126	2.121	2.095
Cu (sitio A)	2+	2.045	2.037	2.055	2.049	2.047	2.377	2.308	2.343	2.145
Cu (sitio B)	2+	2.238	2.238	2.118	2.118	2.178	2.044	2.044	2.044	2.133
Zn	2+	2.219	2.206	2.120	2.117	2.166	2.204	2.167	2.186	2.172

En la Tabla 1 se presentan las distancias reportadas experimentalmente para cada uno de los nitrógenos y el centro metálico en los complejos $M[tpen]^{2+}$, además del promedio de todas las distancias M-Ns. Se encuentran divididos en dos secciones, una para los nitrógenos ecuatoriales y otra para los nitrógenos axiales ya que entre los nitrógenos de cada uno de estos grupos se exhiben comportamientos similares, para cada sección de igual forma se presentan los promedios de distancias. Podemos observar en los promedios de los nitrógenos ecuatoriales y axiales que no existe una gran diferencia entre ellos, excepto en el caso de Mn y Cu. Por otra parte, no hay una tendencia pensando que los nitrógenos ecuatoriales presenten una menor distancia que los axiales o viceversa ya que en Mn, Fe y Cu (sitio B) la distancia entre el metal y los nitrógenos ecuatoriales es mayor

respecto a los nitrógenos axiales, caso contrario en los casos de Ni, Cu (sitio A) y Zn.

Densidad Electrónica

En una molécula los electrones se encuentran distribuidos a través del espacio en un campo de atracción ejercido por los núcleos. El núcleo actúa como un punto atractor inmerso en una nube de carga negativa, conocida como densidad electrónica $\rho(r)$. La densidad electrónica describe la manera en la cual la carga electrónica está distribuida a través del espacio real. La densidad electrónica es una propiedad medible y determina la apariencia y forma de la materia.¹²

Para un sistema de N electrones con x_1, x_2, \dots, x_N coordenadas espaciales y de espín, la función de onda es $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$. Esta función puede ser interpretada como la probabilidad de encontrar el electrón 1 en dx_1 , electrón 2 simultáneamente en dx_2 , y así sucesivamente:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)\psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N)dx_1dx_2 \dots dx_N$$

La probabilidad de encontrar el electrón 1 en dx_1 mientras que los otros electrones están en cualquier otro lugar es:

$$dx_1 \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_N)\psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N)dx_1dx_2 \dots dx_N$$

La probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones en dx_1 es N veces la ecuación anterior. Esta probabilidad puede definirse como la densidad:

$$\rho_1(x_1) = N \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_N)\psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N)dx_2 \dots dx_N$$

Debe señalarse que x_1 de lado izquierdo de la ecuación se refiere al “punto 1” en el cual la densidad es evaluada en lugar de las coordenadas del “electrón 1”, la indistinguibilidad de los electrones es representada por el factor N. La integración a través de las coordenadas del spin dan la probabilidad de encontrar un electrón en dr_1 sin referencia al spin. Esta es la densidad electrónica medida por experimentos de Rayos-X.¹³

En el espacio, la densidad electrónica muestra dos importantes características: 1) es un máximo en la posición de cada núcleo y decae rápidamente al alejarse de esta posición y 2) los puntos de silla pueden ser encontrados entre ciertos pares de núcleos, como entre cada par de átomos C,C y C,H en la molécula de benceno (Figura 11).

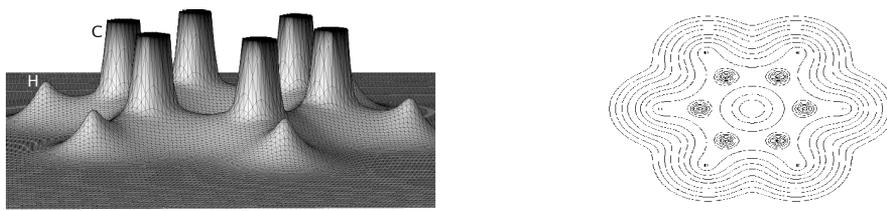


Figura 11. Mapas del relieve (arriba) y contorno (abajo) de la densidad electrónica del benceno

La densidad electrónica es función de tres coordenadas espaciales y puede ser analizada en términos de su topología. La teoría topológica de átomos en moléculas proporciona la definición de un átomo en una molécula y de enlace químico, conceptos que corresponden a propiedades topológicas de la densidad electrónica. De acuerdo con esta teoría, la estructura química de una molécula es definida inequívocamente cuando se determinan los puntos críticos que presenta la densidad electrónica y que corresponden a aquellos puntos donde el gradiente de la densidad es igual a cero.¹⁴

Estos puntos críticos, pueden ser calculados computacionalmente así como las primeras y segundas derivadas de la densidad electrónica respecto a las coordenadas. Los puntos críticos se caracterizan por su rango y firma. Los valores propios de la matriz hessiana de la densidad electrónica en un punto crítico son reales y pueden ser iguales a cero. El rango de un punto crítico (ω) es igual al número de valores propios diferentes de cero o el número de las curvaturas de la densidad electrónica diferentes de cero. La firma de un punto crítico (σ) es simplemente la suma algebraica de los signos de los valores propios. Hay cuatro posibles firmas para los puntos críticos con este rango. Para un punto crítico con índice (3,-3), todas las curvaturas son negativas y la densidad es un máximo local. En un punto crítico con índice (3,+3) todas las curvaturas son positivas y la densidad es

un mínimo local. Un punto crítico con índice (3,-1) presenta dos curvaturas negativas, por lo que ρ es un máximo en el plano definido por los ejes correspondientes, mientras que tiene un mínimo a lo largo del eje que es perpendicular al plano. Un punto de rango (3,+1) muestra un mínimo en el plano definido por sus correspondientes ejes y un máximo en el eje perpendicular a este plano. Estos puntos son denominados puntos críticos de núcleo, enlace, anillo y caja respectivamente.¹⁴

Laplaciano de la Densidad Electrónica

Definición matemática del campo escalar del laplaciano

Un campo es un conjunto de funciones de coordenadas de un punto en el espacio. Cuando el campo es asociado con un número en todos los puntos del espacio, se le conoce como campo escalar. Los campos escalares tienen la propiedad de no variar bajo una transformación de las coordenadas espaciales; es decir, los valores numéricos del campo en un punto son las mismas no importa como sean expresadas las coordenadas de ese punto.¹⁵

Una importante propiedad de un campo escalar es expresada en términos de la segunda derivada. En el caso de una dimensión, la segunda derivada de un campo escalar se encuentra estrechamente relacionada a la diferencia entre el valor de $f(x)$ en x y el promedio de los valores de $f(x)$ en puntos vecinos definidos en la siguiente ecuación:

$$\lim_{h' \rightarrow 0} \left[\frac{1}{h'} \left\{ \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} - \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x) - f(x-h)}{h} \right\} \right]$$

Es posible observar que, donde la segunda derivada es negativa, el valor de $f(x)$ en x es mayor que el promedio de los valores de $f(x)$ en puntos vecinos, siendo lo contrario cuando la curvatura, es positiva. $f(x)$ está concentrada en la región donde $d^2f(x)/dx^2 < 0$ y deficiente donde $d^2f(x)/dx^2 > 0$.

La función $f(x) = 8e^{-7x} + e^{-10(x-0.5)^2}$ es usada en la Figura 12 como ejemplo para ilustrar la propiedad de un campo escalar del laplaciano.¹⁶ $f(x)$ es una función fuertemente creciente (Figura 12a) en la región de x_1 ($x = 0$), el valor de la pendiente en $x_1 - \Delta x$ es mayor $f(x)$ que en

$x_1 + \Delta x$ y, desde que ambas pendientes son negativas, la segunda derivada de $f(x)$ en x_1 es positiva (Figura 12c). La función muestra un desnivel en la región del punto x_2 ($x = 0.5$) y la pendiente en $x_1 + \Delta x$ es de mayor valor que en $x_1 - \Delta x$. Así la segunda derivada de $f(x)$ es negativa en la región donde $f(x)$ presenta un desnivel. $f''(x)$ presenta un valor máximo negativo en x_2 y $f(x)$ esta máximamente concentrada en éstos puntos. Así mismo $f(x)$ no exhibe un máximo o mínimo, donde $f'(x) = 0$, aparte desde el máximo en $x = 0$ (Figura 12b). La existencia de regiones donde la función se encuentra localmente concentrada o deficiente según lo determine el signo de la segunda derivada no implica la existencia correspondiente de máximos o mínimos en la función misma.

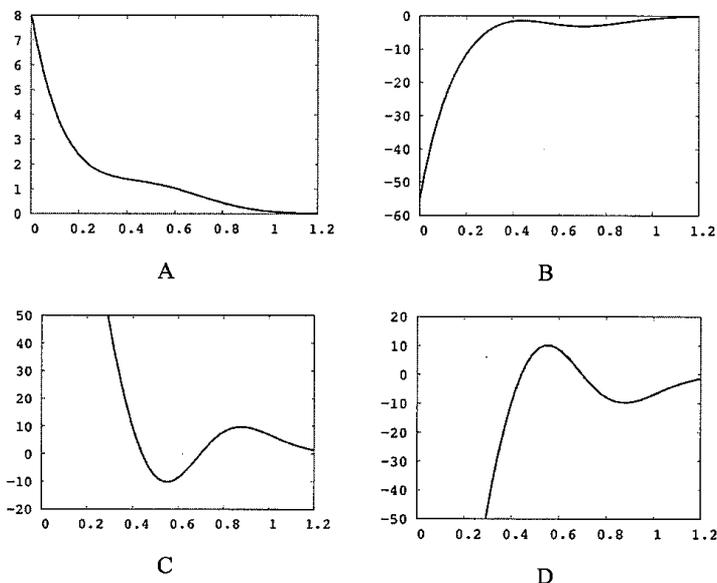


Figura 12. a) $f(x) = 8e^{-7x} + e^{-10(x-0.5)^2}$. b) f' . c) f'' . d) $-f'''$

La medida en tres dimensiones de la curvatura de $f(r)$ es el valor límite de la diferencia entre f y r y el promedio de los valores de f a través de una esfera infinitesimal centrada en r , donde:

$$\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

Ésta es la generalización del operador segunda derivada en una dimensión. Cuando la suma de las tres curvaturas de f es negativa en algún punto, $\nabla^2 f < 0$, tendiendo a la concentración en ese punto. Pero cuando $\nabla^2 f > 0$ la tendencia es hacia la deficiencia.

Laplaciano de la densidad electrónica en sistemas atómicos

Para un átomo libre la densidad de carga es esféricamente simétrica y exhibe un único máximo en la posición del núcleo y decae monótonicamente a lo largo de cualquier línea radial comenzando desde el núcleo (Figura 13A y 13B para átomos de nitrógeno y fósforo). Una estructura de capas se observa en el laplaciano de la densidad electrónica de un átomo libre (Figura 13C y 13D). En la Figura 13 la función graficada es $-\nabla^2 \rho$ (también conocida como función **L**) porque la concentración de densidad electrónica corresponde a un valor positivo más conveniente. En un átomo hay un máximo local de **L** en la posición del núcleo. **L** exhibe nodos esféricos. Valores del radió atómico para los cuales $\nabla^2 \rho = 0$, y sus números son relacionados con la estructura de capas atómicas. Existe un máximo y un mínimo en cada capa.

Para átomos distintos de hidrógeno y helio, que presentan solo el máximo local en el núcleo, el laplaciano define la concentración y deficiencia de carga para cada capa, esta es una secuencia de capas esféricas de concentración de carga (CC) donde $L > 0$ y deficiencias de carga (CD) donde $L < 0$ (zonas negras en Figura 13E y 13F). Es posible observar dos capas para el átomo de nitrógeno (Figura 13G) la capa de valencia y el core. En el caso del átomo de fósforo (Figura 13H) hay tres capas; la primera es una región de punta centrada en el núcleo, ésta y la siguiente forman el core y la exterior es la capa de valencia con regiones de concentración y deficiencia, VSCC y VSCD respectivamente.^{17, 18}

Para átomos después de Xe, con excepción de los metales de transición y metaloides, la estructura obtenida para **L** duplica el número de capas predictas por el número cuántico principal n .^{19, 20} Para metales de transición y metaloides (hasta el cuarto periodo e incluyendo Ge) solo se encuentran las capas de los pares alternados $n-1$. La ausencia de una capa en estos átomos puede interpretarse como una falla del Laplaciano.¹⁹ Pero la

densidad del par condicional presenta homeomorfismo con **L**. Ambos campos predicen solamente tres capas para Cr en el cuarto periodo de la Tabla Periódica y cuatro capas para Mo en el quinto periodo.^{20, 21}

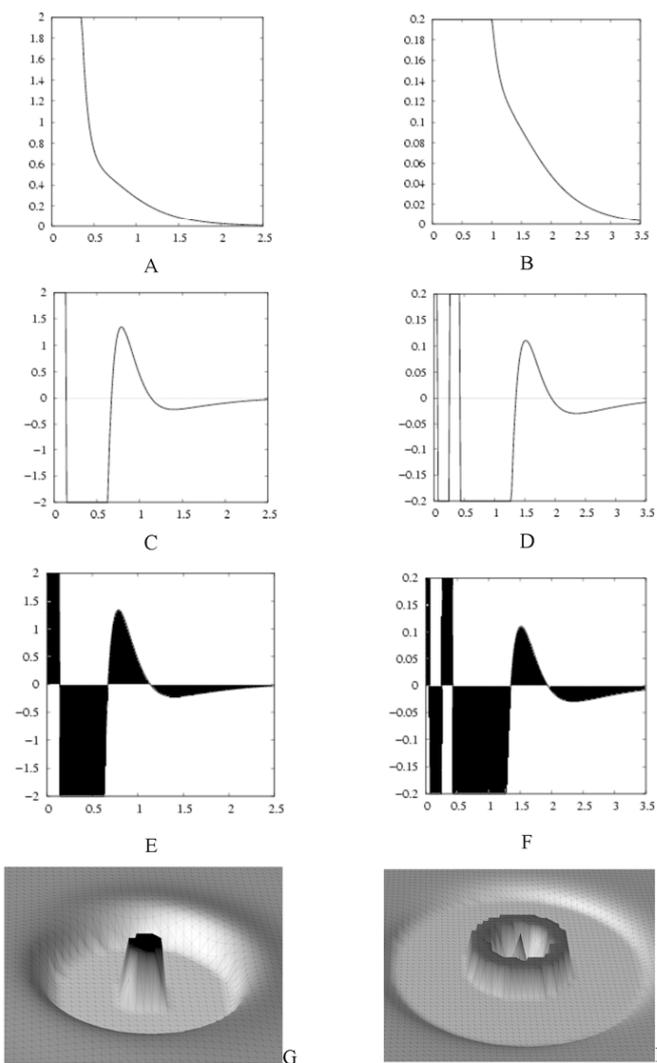


Figura 13. Gráficos y mapas en relieve de la densidad electrónica (primera fila) y **L** (segunda y tercera fila) de los átomos de nitrógeno (izquierda) y fósforo (derecha).

Sistemas Moleculares

La geometría de un sistema molecular se define como un conjunto de coordenadas nucleares, denotadas colectivamente por R , determinando las posiciones exactas en el espacio de todos los núcleos. Para cualquier configuración de R existe una densidad de carga ρ que es asociada a un gradiente de campo vectorial $\nabla\rho$ (Figura 14a). Este campo incluye las trayectorias que se originan y terminan en el punto crítico (CP) que se encuentra entre los núcleos que están ligados por un punto de silla en $\rho(r)$. Un CP denota un extremo en ρ , un punto donde $\nabla\rho = 0$. Hay dos conjuntos de trayectorias asociadas a un CP entre dos núcleos llamado punto crítico de enlace (BCP). Un conjunto que empieza en el infinito y termina en el BCP, define una superficie que separa los contenedores de átomos vecinos. Además existe un único par de trayectorias que se origina en cada uno de los BCP y termina en los núcleos vecinos definiendo una línea de máxima densidad. En geometría de equilibrio la línea de máxima densidad recibe el nombre de trayectoria de enlace (BP). Por lo tanto una línea a lo largo de la cual la densidad electrónica se encuentra máximamente concentrada une un par de átomos enlazados. La presencia de trayectorias de enlace proporciona un indicador universal de enlaces entre átomos.^{22, 23} El conjunto de puntos críticos y trayectorias de enlace define la estructura molecular (Figura 14b), un esquema de conectividad regido por la topología de $\rho(r)$. La trayectoria de enlace muestra la existencia de canales preferentes en la molécula.²⁴ Un enlace se forma cuando la interacción de los núcleos y la densidad de la región de enlace balancean la repulsión entre los núcleos y la interacción de los núcleos con la densidad de la región de antienlace.

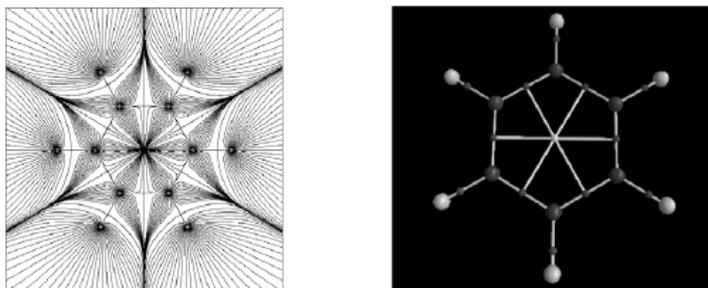


Figura 14. Gradiente de la densidad electrónica (izquierda) y gráfica molecular (derecha) para benceno.

Enlace

Un punto crítico de enlace y una trayectoria de enlace, los cuales unen dos núcleos atómicos, caracterizan un enlace químico entre dos átomos. Cuando el enlace químico se forma la distribución del laplaciano no es esférica y esta propiedad puede ser usada para describir interacciones atómicas en el BCP y a lo largo de BP.

El signo del $\nabla^2\rho$ en un BCP describe interacciones de capa cerrada (positivo) o compartidas (negativo).¹⁸ Ejemplos de interacciones de capa cerrada son LiCl ($\nabla^2\rho = 0.2004$) y Ne₂ ($\nabla^2\rho = 1.2544$). H₂ ($\nabla^2\rho = -1.3784$) y N₂ ($\nabla^2\rho = -3.0500$) presentan interacciones compartidas.

Las curvaturas (segundas derivadas con respecto a las coordenadas) de la ρ en un BCP (punto de silla) se denotan por λ_i . Las dos curvaturas negativas, λ_1 y λ_2 , determinan la concentración de ρ en las direcciones perpendiculares a la trayectoria de enlace. La curvatura positiva de ρ , λ_3 , es la curvatura paralela a la línea de interacción siendo $\nabla^2\rho$ igual a $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$. La distribución de carga para interacciones compartidas esta dominada por las curvaturas negativas. La carga electrónica se concentra en la región internuclear como resultado de la concentración perpendicular de ρ hacia la trayectoria de enlace. Para las interacciones de capa cerrada, el signo del laplaciano es determinado por las curvaturas positivas de ρ a lo largo de BP. Estas interacciones son dominadas por la concentración de carga desde la superficie interatómica hacia cada núcleo.

La relación entre el laplaciano de la densidad electrónica y la energía está dada por la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right)\nabla^2\rho = 2G + V$$

Donde G es la densidad de energía cinética y V es la densidad de energía de potencial electrostático o campo virial, cuya suma es igual a H, la densidad de energía. Con $G > 0$ y $V < 0$, un valor negativo de $\nabla^2\rho$, indica una región donde V rebasa la energía cinética haciendo la densidad de energía de potencial electrostático, un máximo de estabilización. El Laplaciano en un

BCP es una importante propiedad que puede ser usada en la clasificación de interacciones.²⁵

Cuando dos átomos presentan un enlace covalente, las interacciones de enlace resultan de la formación de CC en la superficie de la VSCC de cada átomo y del punto de silla entre ellos. La molécula de N₂ es un ejemplo de esta situación. En la Figura 15, es posible observar el perfil de densidad electrónica a lo largo de la trayectoria de enlace N – N (2.0331 u.a.) con un BCP en 1.033 u.a. y con una densidad de 0.72 u.a. En la misma figura, el perfil de **L** muestra una concentración de la densidad en la región central del gráfico producido por el traslapamiento de la VSCC en cada átomo de nitrógeno. El valor de **L** en el BCP es 3.451 u.a. La Figura 16 muestra la evolución del laplaciano durante la formación del enlace N-N. Cuando la distancia es larga, existe inicialmente una esfera simétrica de distribución de la densidad entre los dos átomos. Conforme los átomos se van acercando, la densidad electrónica de cada átomo se concentra en dos regiones, una de enlace (espacio internuclear), y otra de antienlace. A 3 u.a., la VSCC de cada átomo de nitrógeno comienza a traslaparse hasta que se encuentra la distancia de equilibrio, donde es posible observar dos máximos y un punto de silla, el cual se convierte en una concentración de carga de enlace (BCC). En este proceso la concentración de la densidad en la región de antienlace produce una concentración de carga de antienlace (NBCC) y puede ser asociada con el par libre de cada átomo de nitrógeno. Cuando el enlace esta en formación, algunas veces los términos concentración y acumulación de densidad son malentendidos.²⁶ La concentración de densidad electrónica es determinada por la segunda derivada de la densidad electrónica. El término acumulación es usado para describir el cambio en la distribución de la densidad entre diferentes estados o configuraciones nucleares de una molécula $\Delta\rho = \rho - \rho'$. La acumulación de densidad en la región internuclear es requerida para la formación de un estado de enlace en la molécula. “Una trayectoria de enlace es indicador de la acumulación de densidad entre núcleos que es necesaria para la presencia de fuerzas atractivas Ehrenfest, para un balanceo de las fuerzas de Feynman en los núcleos y para minimizar la energía”.²⁷ Una desventaja de los mapas de diferencia de densidad es que las formas dependen de la elección de los estados atómicos de referencia. Por otro lado, la topología de **L** de un átomo en una molécula es

independiente de cualquier referencia en el estado libre del átomo. La Figura 17 muestra los mapas de diferencia de densidad en la molécula de nitrógeno.

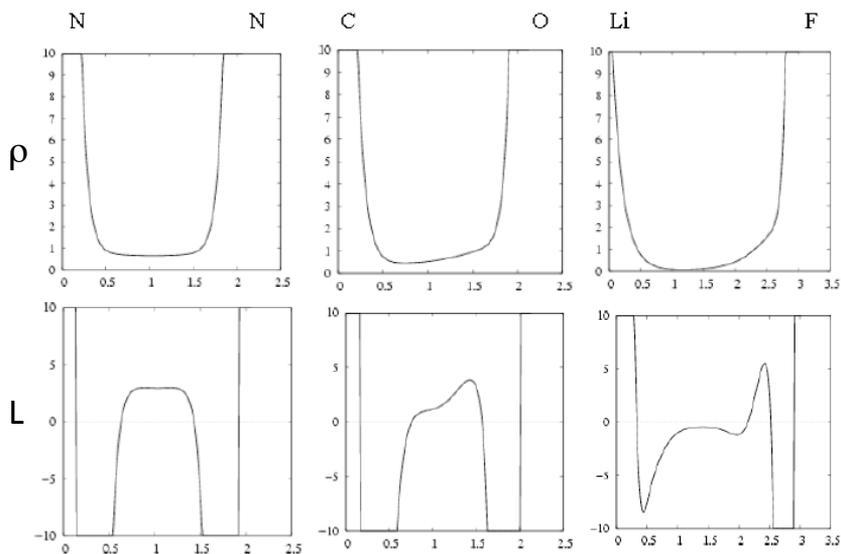


Figura 15. Perfil de densidad electrónica (arriba) y laplaciano (abajo) de los enlaces N-N, C-O y Li-F

Por otro lado, cuando el enlace es iónico la capa exterior del catión es capturada por el contenedor del anión durante la formación del enlace, como en el caso de la molécula de LiF. El perfil de densidad de la molécula de LiF (Figura 15) muestra el BCP en 1.168 u.a. con una densidad de 0.0716 u.a. El perfil de L muestra justo un máximo en BCC. El valor de L en el BCP es -0.0609 u.a. En el caso de la molécula de CO, un enlace covalente polar, el perfil de la densidad muestra el punto crítico en 0.717 con una densidad de 0.4978 u.a. El BCP se desplaza hacia el átomo menos electronegativo (Carbono). El BCP se encuentra cerca de la superficie nodal del laplaciano con un valor de L de -0.609 u.a. Durante la formación del enlace C-O, también hay concentración en la región de enlace y antienlace, pero en el caso de CO hay un punto donde el átomo de oxígeno toma la VSCC del átomo de carbono.

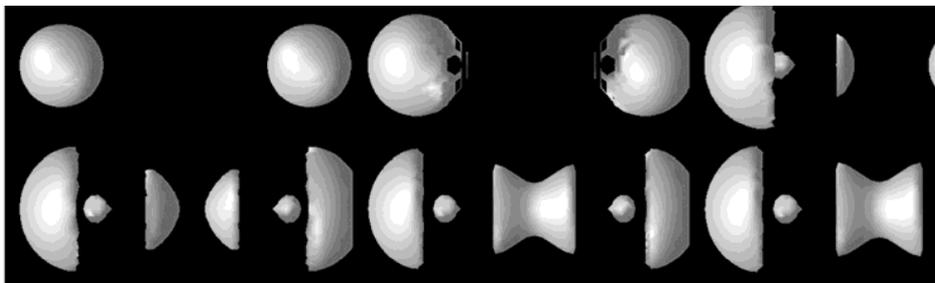


Figura 16. Evolución del laplaciano de la densidad electrónica durante la formación del enlace N – N.

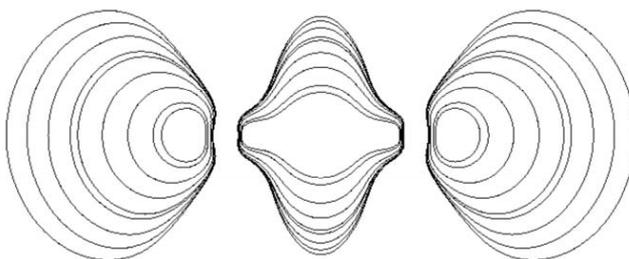


Figura 17. Mapa de diferencia de la densidad en la molécula de N_2 con respecto a átomos de nitrógenos aislados.

Átomos en Moléculas

Cuando un átomo es parte de una molécula la distribución del laplaciano no es esférica. Los electrones en la capa de valencia se distribuyen generando un nuevo conjunto de CC's y CD's los cuales son puntos críticos en L . De igual forma que en el caso de la densidad, los puntos críticos en L ocurren cuando $\nabla L = 0$ y los eigenvalores en el Hessiano de L son las curvaturas principales de L en el punto crítico. Un máximo local en L , puntos críticos (3,-3) y (3,+1) denotan una concentración local en la carga electrónica y un mínimo local en L , puntos críticos (3,+1) y (3,+3) denotan una deficiencia local en la carga electrónica.²⁸

La estructura exhibida por el laplaciano a través de la colección de puntos críticos en la capa de valencia es característica para cada átomo y se conoce como gráfica atómica o gráfica L . La Figura 18 muestra la gráfica L para el átomo de carbono en diferentes estructuras y la superficie de valor cero de la distribución del laplaciano, las cuales presentan los CC's y CD's. Por

ejemplo, en el átomo de carbono del etano hay un máximo local en cada uno de los enlaces C-H y C-C. La gráfica **L** muestra cuatro puntos críticos locales de concentración de carga o (3,-3) (puntos morados en la figura 18) en la VSCC y están contiguos a los VSCC's del protón. Cada uno de los máximos en la VSCC del carbono esta unido a los otros tres por pares únicos de trayectorias del gradiente de **L**, lo cual origina un punto de silla, puntos críticos (3,-1) (puntos rojos en la Figura 18). Estas líneas son lo análogo a las trayectorias de enlace definidas por las correspondientes trayectorias del gradiente de la densidad de carga. Esta red de líneas parte la VSCC en cuatro segmentos y la estructura básica es la de un tetraedro con caras curvas. En el centro de cada cara hay un mínimo local, un punto crítico (3,+1) (puntos amarillos en la Figura 18). Esta deficiencia puede ser observada como un hoyo en la superficie de valor cero de **L** en la Figura 18. Los VSCC's de los átomos de carbono e hidrógeno están conectados por un punto crítico (3,-1) y un par de trayectorias de gradiente. Se propuso llamar a este par de trayectorias de gradiente en **L** línea de interacción intracontenedor. Así, la superficie esférica de concentración de carga uniforme de un átomo de carbono libre es transformada a una concentración de carga dispuesta en un tetraedro, con centros de deficiencia de carga local en cada cara triangular resultante. El átomo de carbono en el etileno presenta tres puntos críticos (3,-3), dos en dirección hacia el átomo de hidrógeno y uno hacia el otro átomo de carbono. La concentración de carga local en los enlaces C-H están unidos por un punto crítico (3,-1) y dos trayectorias. Cada uno de los dos puntos críticos (3,-3) en C-H están conectados a la concentración de carga local en el enlace C-C por dos puntos (3,-1) y dos pares de trayectorias. La gráfica **L** del átomo de carbono en el etileno presenta cuatro caras triangulares, cada una con un mínimo local en el centro. Es lo mismo que la estructura tetraédrica en el átomo de carbono en el etano perdiendo un vértice y los ejes en la gráfica **L** del átomo de carbono en el etileno. La gráfica **L** del átomo de carbono en el acetaldehído posee la misma estructura que el mismo átomo en el etileno. Pero resulta interesante describir la gráfica **L** del átomo de oxígeno. Es más sencilla que la del átomo de carbono. El oxígeno tiene tres CC's, uno en el enlace O-C y dos en las regiones de antienlace que pueden ser relacionadas con los dos pares libres del oxígeno. Los tres CC's están unidos por tres puntos críticos (3,-1). El grupo funcional carbonilo es la unión de las gráficas

L del oxígeno y carbono. La deficiencia de carga en las caras del carbono determina la propiedad electrofílica de este grupo funcional.

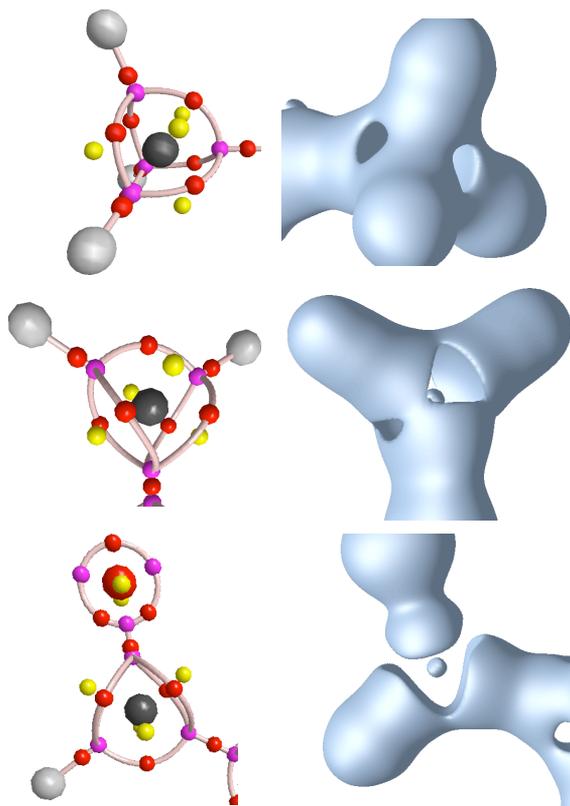


Figura 18. Gráfica L (derecha) y superficie de valor cero de L (izquierda) del átomo de carbono en etano, etileno y acetaldehído.

Es posible encontrar una relación (relación de Poincaré – Hopf) entre los elementos de la gráfica L, donde los vértices (V) corresponden a los puntos críticos (3,-3), los ejes (E) a los puntos críticos (3,-1) y las caras (F) a los puntos críticos (3,+1), dicha relación es $V - E + F = 2$. Cada gráfica L se caracteriza por un conjunto [V,E,F]. La gráfica L está completa cuando la relación se satisface. Popelier propuso una gráfica en 2D simplificada para describir los elementos de la gráfica L de un grupo funcional, la gráfica VSCC y VSCD (Figura 19).²⁹

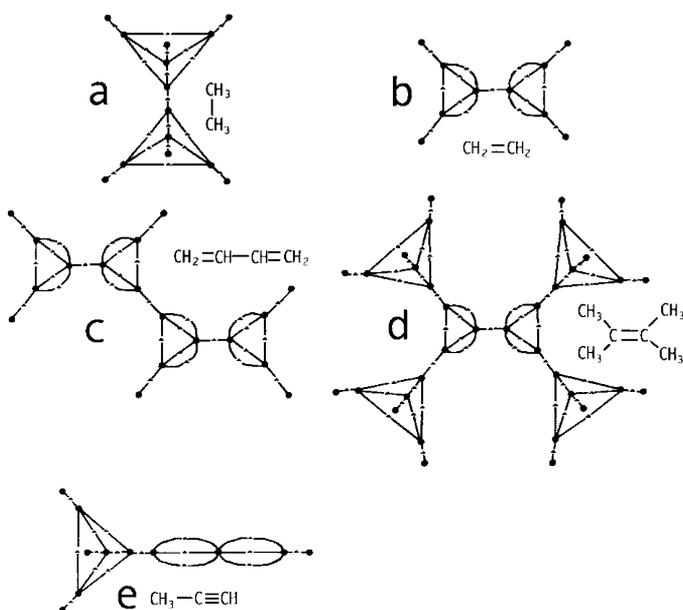


Figura 19. Gráfica L de hidrocarburos. a) etano, b) eteno, c) 1,3-butadieno, d) 2,3-dimetil-2-buteno, y e) propino. Los círculos representan PC's (3,-3) y los triángulos PC's (3,-1). Cada eje es asociado con la trayectoria del gradiente conectando dos PC's.

Complejos Metálicos

Para un átomo del grupo principal o un metal de post-transición, los ligantes se encuentran adyacentes a algunos o todos (dependiendo del número de pares electrónicos de no enlace) los vértices del poliedro mientras que en moléculas que contienen un metal de transición o de pre-transición, los ligantes se localizan en alguna o en todas las caras del mismo poliedro. Para átomos del grupo principal y metales de post-transición, los ligantes están unidos por una concentración local de la carga electrónica en su VSCC – los CC's del átomo central y los del ligante forman enlaces por una concentración de carga – mientras que para metales de transición y de pre-transición, los ligantes están generalmente, dirigidos a los puntos críticos en las caras del poliedro, puntos que representan los sitios de mayor deficiencia de carga. Esto proporciona una representación gráfica del enlace donador – aceptor adscrito a los complejos metálicos con los ligantes como donadores y los metales como aceptores.

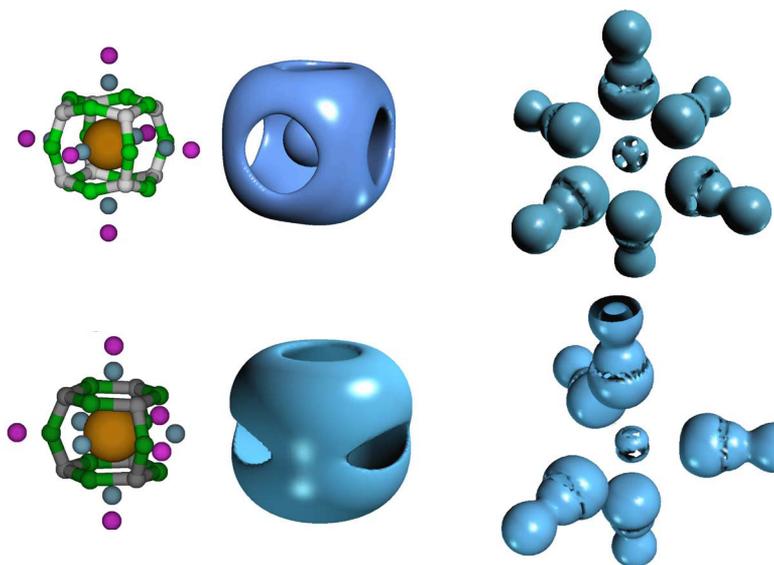


Figura 20. Gráfica L y superficie de los átomos Cr y Fe, y superficie del laplaciano para los complejos $\text{Cr}(\text{CO})_6$ y $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Las gráficas atómicas y las representaciones tridimensionales de L para átomos metálicos en complejos de carbonilo se muestran en la Figura 20. Se observa que la gráfica atómica para Cr es cúbica, [8, 12, 6] y los CC's del ligante, en particular se nota, la CC de no enlace para cada carbono, que apunta directo a los hoyos o regiones de deficiencia de carga, en la gráfica atómica del Cr. En la descripción de campo cristalino para complejos octaédricos, el conjunto de orbitales ocupados t_{2g} que evitan los ligantes, son de menor energía que los orbitales e_g vacíos hacia donde se dirigen los ligantes, Figura 21. Bo et al.^{30, 31} notaron que la localización de un máximo y un mínimo en la gráfica atómica para un complejo de simetría O_h coincide con el patrón descrito por la teoría del campo cristalino, con los CC's correspondientes al conjunto t_{2g} ocupado y los hoyos, o regiones de deficiencia de carga, CD's, corresponden al conjunto e_g vacío. Macchi y Sironi²⁵ discutieron la semejanza exhibida por la densidad de los electrones del conjunto $(t_{2g})^6$ en el complejo de Cr con la representación de la superficie de la distribución del Laplaciano mostrada en la Figura 20. La teoría de campo ligante distingue entre los orbitales t_{2g} y e_g a través de sus

diferentes traslapamientos con los orbitales del ligante, primero con π , después con σ y esto produce una interpretación modificada de la gráfica atómica. Los ocho CC's en la gráfica atómica del Cr están asociados con los orbitales t_{2g} que se traslapan con los orbitales π del ligante, mientras que las seis caras o centros de deficiencia de carga están asociados con el conjunto e_g que participa en los enlaces σ con el ligante.

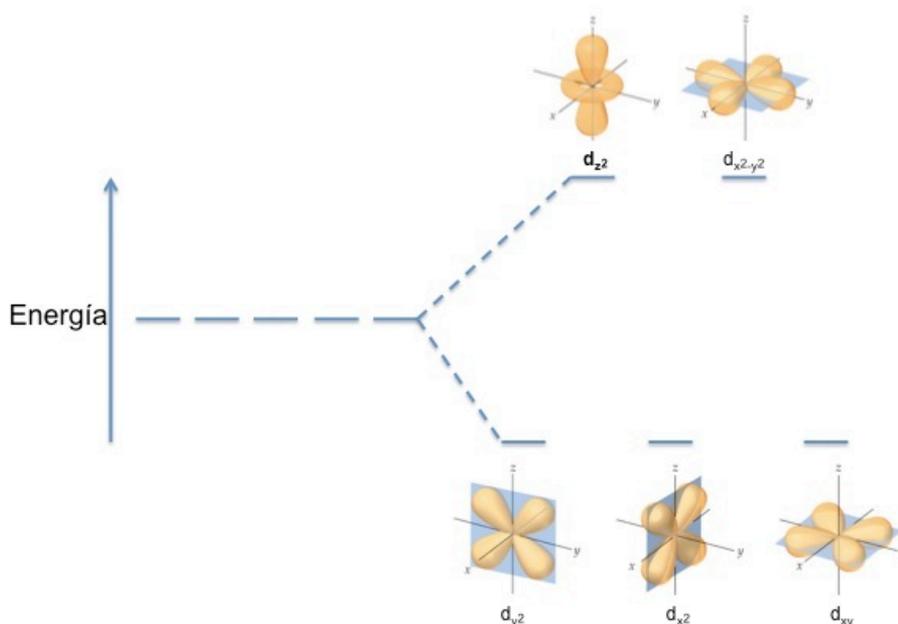


Figura 21. Representación gráfica de orbitales d y su desplazamiento según nivel de energía.

Para el complejo $\text{Fe}(\text{CO})_5$, la gráfica atómica del átomo de Fe es un prisma trigonal, [6,9,5]. Los ligantes ecuatoriales en $\text{Fe}(\text{CO})_5$ están dirigidos a los CP's que definen los ejes que separan las caras ecuatoriales en la gráfica atómica. Los ligantes axiales en $\text{Fe}(\text{CO})_5$ están directamente a los hoyos axiales en la gráfica atómica del Fe. Los seis CC's de la gráfica atómica para Fe están definidos por el conjunto de orbitales e'' , conjunto que en la teoría de campo ligante, como los t_{2g} de O_h , evita los CC's de los ligantes. Así, los orbitales e'' coinciden con los dos anillos de concentración de carga en la gráfica atómica para Fe y los CC's en el ligante. Los orbitales d_{z^2} del metal de simetría a'_1 se traslapan únicamente con los orbitales σ del ligante, asociando esto con regiones de deficiencia de carga en la gráfica atómica,

con dos hoyos axiales. Las caras ecuatoriales de la gráfica atómica de Fe se encuentran en el plano del conjunto e' de orbitales que se traslapan tanto con los orbitales σ como π en el ligante.

En una gráfica atómica cuyos vértices están opuestos a las caras unidas al ligante, el átomo metálico exhibe CC's opuestos al ligante. Ejemplo de este comportamiento se encuentra en la geometría tetraédrico distorsionado del CrO_2F_2 y en la geometría piramidal de base cuadrada de VH_5 y $\text{V}(\text{CH}_3)_5$.³² Los ligantes probablemente se encuentren unidos a un CC en la VSCC del metal cuando sea requerido por la simetría. Esto ocurre para los ligantes axiales en la geometría bipirámide trigonal en VF_5 , siendo ligantes opuestos los ligantes ecuatoriales.³³

Hipótesis

- Existe una tendencia en los valores del laplaciano de la densidad electrónica de la gráfica atómica de metales de la primera serie del bloque d en el complejo M-tpen.
- La distancia entre el Metal y el Ligante depende de la distribución de electrones en la capa de valencia descrita por el laplaciano de la densidad (Figura 22).

Objetivo

Encontrar la tendencia periódica en la gráfica atómica de los metales de la primera serie del bloque d al complejarse con el ligante tpen.

Metas

- Optimización y minimización de energía de las estructuras.
- Análisis de propiedades del complejo como distancia M-Nitrógeno.
- Obtención de la gráfica atómica y las isosuperficies de los centros metálicos de las moléculas previamente optimizadas.

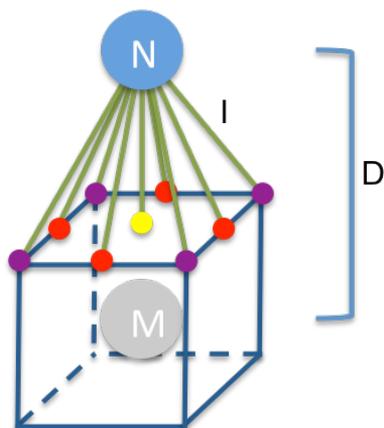


Figura 22. – I : Interacción entre el Ligante y Puntos Críticos de la gráfica atómica del Metal. – D : distancia entre el Metal y Ligante

Metodología

Para la optimización de geometrías iniciaron con las estructuras cristalográficas de cada complejo M-tpen con una geometría octaédrica. La Tabla 2 presenta los metales utilizados completados con el ligante tpen junto con su carga y multiplicidad. El nivel de teoría empleado para este caso fue M062x/6-311++G(2d,2p) con el programa Gaussian 09.

Tabla 2. Metales de la primera serie del bloque d formando el complejo M-tpen empleados para la optimización de geometría.

Metal	Carga	Multiplicidad	Metal	Carga	Multiplicidad
Sc	2	2	Fe	3	2
Ti	2	3	Fe	3	4
V	2	2	Fe	3	6
V	2	4	Co	2	4
Cr	2	3	Co	2	2
Cr	2	1	Co	3	1
Cr	2	5	Co	3	5
Mn	2	6	Ni	2	1
Fe	2	1	Ni	2	3
Fe	2	3	Cu	2	2
Fe	2	5	Zn	2	1

Posteriormente las funciones de onda obtenidas del cálculo anterior fueron utilizadas para la obtención del Laplaciano de la densidad electrónica. Para ello fue necesario emplear el programa AIMEstudio³⁴ en donde fueron procesadas las funciones de onda conseguidas para los complejos de la primera serie del bloque d con carga 2+ y sus posibles multiplicidades (Tabla 3). El cálculo de las isosuperficies se realizó con ayuda del programa AIMEXT. Todos los resultados obtenidos, es decir las correspondientes gráficas atómicas y las isosuperficies fueron visualizadas en el programa AIMall.

Tabla 3. Metales de la primera serie del bloque d formando el complejo M-tpen empleados para el cálculo del Laplaciano de la densidad electrónica.

Metal	Carga	Multiplicidad
Sc	2	2
Ti	2	3
V	2	2
V	2	4
Cr	2	3
Cr	2	1
Cr	2	5
Mn	2	6
Fe	2	1
Fe	2	3
Fe	2	5
Co	2	4
Co	2	2
Ni	2	1
Ni	2	3
Cu	2	2
Zn	2	1

Resultados

Optimización de geometrías

De los resultados obtenidos se observa que los complejos optimizados presentan una geometría de coordinación octaédrica distorsionada (Figura 23). El plano ecuatorial lo conforman dos de los nitrógenos alifáticos de la etilendiamina (N2 y N3) y dos átomos de nitrógeno de las piridinas (N19 y N26). Los dos nitrógenos restantes de piridinas se encuentran en las posiciones axiales respectivamente (N12 y N33). Las distancias entre los átomos de nitrógeno y el centro metálico se describen en la Tabla 4.

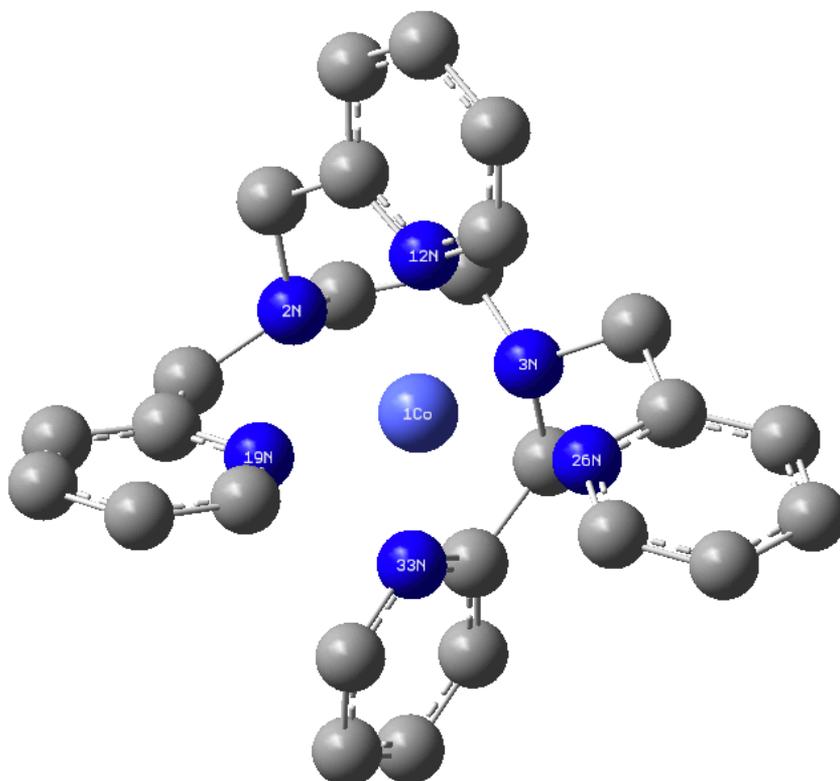


Figura 23. $M[tpen]^{2+}$

Tabla 4. Distancias entre Nitrógenos y Centros Metálicos.

Metal	Carga, Multiplicidad	Distancia (Å)						Promedios			
		N19	N2	N3	N26	N12	N33	Total	N2, N3	N19, N26	N12, N33
Sc	2,2	2.24386	2.35915	2.35920	2.24385	2.30057	2.30045	2.30118	2.35918	2.24386	2.30051
Ti	2,3	2.23173	2.28679	2.28678	2.23172	2.24966	2.24964	2.25605	2.28679	2.23173	2.24965
V	2,2	2.20750	2.21187	2.21186	2.20723	2.19325	2.19351	2.20420	2.21187	2.20737	2.19338
V	2,4	2.20725	2.21187	2.21186	2.20723	2.19352	2.19351	2.20421	2.21187	2.20724	2.19352
Cr	2,3	2.09517	2.15334	2.15332	2.09517	2.11666	2.11669	2.12173	2.15333	2.09517	2.11668
Cr	2,1	2.23455	2.42376	2.42373	2.23456	2.12850	2.12850	2.26227	2.42375	2.23456	2.12850
Cr	2,5	2.23455	2.42376	2.42373	2.23457	2.12850	2.12850	2.26227	2.42375	2.23456	2.12850
Cr	3,4	2.10072	2.11348	2.11350	2.10072	2.09936	2.09937	2.10453	2.11349	2.10072	2.09937
Mn	2,6	2.25203	2.34852	2.34851	2.25204	2.28484	2.28487	2.29514	2.34852	2.25204	2.28486
Fe	2,1	2.04198	2.05612	2.05613	2.04200	2.04385	2.04384	2.04732	2.05613	2.04199	2.04385
Fe	2,3	1.97085	1.99014	1.98532	1.97368	1.97080	1.97921	1.97833	1.98773	1.97227	1.97501
Fe	2,5	2.19930	2.27577	2.27567	2.19912	2.21727	2.21721	2.23072	2.27572	2.19921	2.21724
Fe	3,2	2.03271	2.03272	2.03728	2.03271	2.02568	2.02568	2.03189	2.03728	2.03271	2.02568

Tabla 4 (Continuación). Distancias entre Nitrógenos y Centros Metálicos.

Metal	Carga, Multiplicidad	Distancia (Å)							Promedios			
		N19	N2	N3	N26	N12	N33	Total	N2, N3	N19, N26	N12, N33	
Fe	3,4	2.19852	2.27657	2.27690	2.19872	2.21639	2.21632	2.23057	2.27674	2.19862	2.21636	
Fe	3,6	2.19852	2.27657	2.27690	2.19872	2.21639	2.21632	2.23057	2.27674	2.19862	2.21636	
Co	2,4	2.17703	2.22957	2.22958	2.17700	2.17343	2.17329	2.19332	2.22958	2.17702	2.17336	
Co	2,2	2.04200	2.05613	2.05612	2.04198	2.04384	2.04385	2.04732	2.05613	2.04199	2.04385	
Co	3,1	1.99484	2.00222	2.00222	1.99483	1.99751	1.99752	1.99819	2.00222	1.99484	1.99752	
Co	3,5	2.17703	2.22957	2.22958	2.17700	2.17343	2.17329	2.19332	2.22958	2.17702	2.17336	
Ni	2,1	2.13401	2.16536	2.16534	2.13398	2.13976	2.13977	2.14637	2.16535	2.13400	2.13977	
Ni	2,3	2.13401	2.16536	2.16534	2.13398	2.13976	2.13976	2.14637	2.16535	2.13400	2.13976	
Cu	2,2	2.18981	2.35017	2.35018	2.18978	2.04637	2.04638	2.19545	2.35018	2.18980	2.04638	
Zn	2,1	2.15820	2.27399	2.27399	2.15818	2.21525	2.21525	2.21581	2.27399	2.15819	2.21525	

La Tabla 4 presenta las distancias entre el centro metálico y cada uno de los nitrógenos del ligante tpen (el número para cada átomo de nitrógeno corresponde a las posiciones presentadas en la Figura 23), así como el promedio global para todas las distancias M-N y los promedios según cada tipo de nitrógeno; es decir, promedio de nitrógenos axiales, promedio de nitrógenos ecuatoriales aromáticos (pertenecientes a la piridina) y promedio para nitrógenos ecuatoriales alifáticos (pertenecientes a la etilendiamina). En estos datos podemos observar que los nitrógenos más alejados al metal corresponden a los nitrógenos ecuatoriales alifáticos de la etilendiamina, posteriormente dependiendo del complejo la distancia puede ser más corta para los nitrógenos ecuatoriales pertenecientes a las piridinas o para los nitrógenos axiales, igualmente de las piridinas. Para realizar una comparación entre los promedios de las distancias, los complejos deben poseer características similares. Los complejos de carga 2+ y máxima multiplicidad, del número atómico 21 al 25, presentan distancias mayores a los complejos del número atómico 26 al 30, los intervalos de distancias son de 2.20 Å – 2.30 Å y 2.14 Å – 2.23 Å respectivamente. Por otro lado para los complejos de carga 2+ para los mismos grupos, los intervalos de distancia son de 2.20 Å – 2.30 Å y 2.04 Å – 2.21 Å respectivamente. Lo descrito anteriormente se muestra gráficamente en las Figuras 23 y 24. Como podemos observar el intervalo en el primer grupo se mantiene, sin embargo para los metales de número atómico del 26 al 30 este intervalo se ve reducido; esto puede atribuirse que al presentar una menor multiplicidad más orbitales en la capa de valencia del metal están libres y por lo tanto puede favorecer la interacción con los orbitales del ligante, permitiendo un mayor acercamiento. Podemos tomar como ejemplo el caso del Fe^{2+} , cuando presenta una máxima multiplicidad (5) la distancia promedio con los nitrógenos es de 2.23072 Å, mientras que con mínima multiplicidad (1) la distancia promedio disminuye a 2.04732.

Máxima Multiplicidad

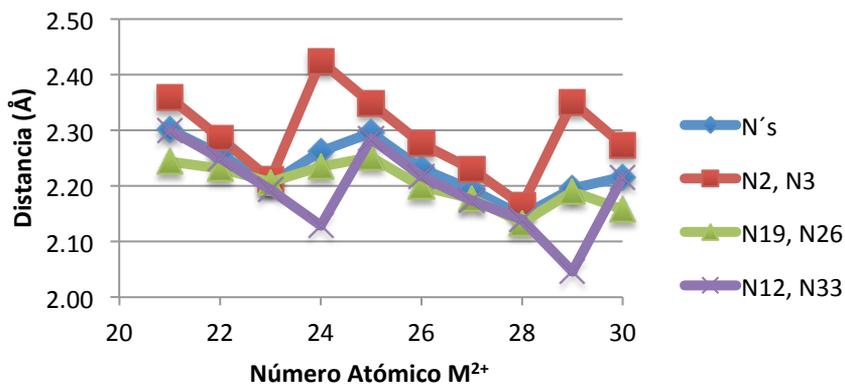


Figura 24. Gráfica del Número Atómico del Metal (con carga 2+ y máxima multiplicidad) en el eje x contra Distancia promedio a cada tipo de nitrógeno del ligante tpen en el eje y.

Mínima Multiplicidad

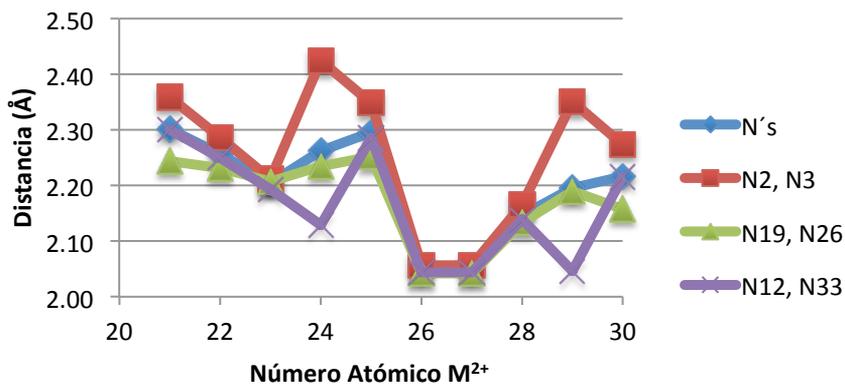


Figura 25. Gráfica de Número Atómico del Metal (con carga 2+ y mínima multiplicidad) en el eje x contra Distancia promedio a cada tipo de nitrógeno del ligante tpen en el eje y.

Analizando las diferencias absolutas entre los promedios de las distancias de los datos reportados experimentalmente y las moléculas optimizadas

obtenidas (Tabla 5), podemos observar que la mayoría de estas diferencias se encuentra por debajo de 0.1 Å. La única excepción es para el complejo de Fe²⁺ en cuyo caso la diferencia es cercana a 0.24 Å. Otra característica que podemos notar en estas relaciones, es que el promedio de distancias en los complejos optimizados es mayor que el promedio de distancias en los complejos reportados obtenidos experimentalmente; en este caso la excepción se encuentra en el complejo de Mn²⁺, en el cual el valor mayor se encuentra en el reportado experimentalmente. Estas comparaciones nos permiten asegurar que el nivel de teoría utilizada en esta tesis es adecuada y reproduce las geometrías experimentales.

Tabla 5. Diferencia absoluta entre promedios de distancias (Metal-Nitrógeno)

Metal (carga 2+)	Promedios de Distancias		Diferencia absoluta entre promedios de distancias
	Complejos reportados experimentalmente	Complejos optimizados	
Mn	2.388	2.29514	0.09366
Fe	1.992	2.23072	0.23872
Ni	2.095	2.14637	0.05137
Cu (Sitio A)	2.145	2.19545	0.05045
Cu (Sitio B)	2.133	2.19545	0.06245
Zn	2.172	2.21581	0.04381

Densidad Electrónica y Laplaciano de la Densidad Electrónica

A continuación presentamos las propiedades locales de la densidad electrónica que permiten caracterizar las interacciones metal – ligante de los sistemas aquí descritos.

Tabla 6. Propiedades que caracterizan las interacciones atómicas Metal – Nitrógeno en el complejo M(tpen)]²⁺, la carga para todos los metales es 2+ y máxima multiplicidad.

Metal	Átomos	ρ	$\nabla\rho$	Elipticidad	K	G	V	H	H/p	G/p
Sc	Sc1 - N33	0.049522	0.211563	0.302382	0.000299	0.053190	-0.053489	-0.000299	-0.006038	1.074068
	Sc1 - N3	0.044913	0.185453	0.276867	-0.000021	0.046342	-0.046321	0.000021	0.000468	1.031817
	Sc1 - N26	0.057247	0.239688	0.417876	0.003490	0.063412	-0.066902	-0.003490	-0.060964	1.107691
	Sc1 - N2	0.044919	0.185481	0.276898	-0.000020	0.046350	-0.046330	0.000020	0.000445	1.031857
	Sc1 - N19	0.057244	0.239698	0.418023	0.003487	0.063412	-0.066899	-0.003487	-0.060915	1.107749
Sc1 - N12	0.049507	0.211501	0.302272	0.000295	0.053170	-0.053465	-0.000295	-0.005959	1.073990	
Promedio N2, N3	0.044916	0.185467	0.276883	-0.000021	0.046346	-0.046326	0.000021	0.000457	1.031837	
Promedio N19, N26	0.057246	0.239693	0.417950	0.003489	0.063412	-0.066901	-0.003489	-0.060940	1.107720	
Promedio N12, N33	0.049515	0.211532	0.302327	0.000297	0.053180	-0.053477	-0.000297	-0.005999	1.074029	
Ti	Ti1 - N33	0.051288	0.263255	0.412910	0.000393	0.066207	-0.066600	-0.000393	-0.007663	1.290887
	Ti1 - N3	0.048884	0.238802	0.508973	-0.000115	0.059585	-0.059470	0.000115	0.002353	1.218906
	Ti1 - N26	0.055832	0.246168	0.820636	0.003086	0.064628	-0.067714	-0.003086	-0.055273	1.157544
	Ti1 - N2	0.048883	0.238800	0.508981	-0.000115	0.059584	-0.059469	0.000115	0.002353	1.218910
	Ti1 - N19	0.055830	0.246165	0.820847	0.003085	0.064626	-0.067711	-0.003085	-0.055257	1.157550
Ti1 - N12	0.051286	0.263234	0.412998	0.000393	0.066202	-0.066595	-0.000393	-0.007663	1.290840	
Promedio N2, N3	0.048884	0.238801	0.508977	-0.000115	0.059585	-0.059470	0.000115	0.002353	1.218908	
Promedio N19, N26	0.055831	0.246167	0.820742	0.003086	0.064627	-0.067713	-0.003086	-0.055265	1.157547	
Promedio N12, N33	0.051287	0.263245	0.412954	0.000393	0.066205	-0.066598	-0.000393	-0.007663	1.290864	

Tabla 6 (Continuación). Propiedades que caracterizan las interacciones atómicas Metal – Nitrógeno en el complejo M(tpen)²⁺, la carga para todos los metales es 2+ y máxima multiplicidad.

Metal	Átomos	ρ	$\bar{V} \cdot \rho$	Elipticidad	K	G	V	H	H/p	G/p
V	V1 - N33	0.055535	0.309013	0.242415	0.000916	0.078169	-0.079085	-0.000916	-0.016494	1.407563
	V1 - N3	0.055987	0.285782	0.170597	0.002302	0.073747	-0.076049	-0.002302	-0.041117	1.317216
	V1 - N26	0.056237	0.270522	0.494645	0.003362	0.070992	-0.074354	-0.003362	-0.059783	1.262372
	V1 - N2	0.055986	0.285781	0.170573	0.002301	0.073747	-0.076048	-0.002301	-0.041100	1.317240
	V1 - N19	0.056234	0.270502	0.494647	0.003361	0.070987	-0.074348	-0.003361	-0.059768	1.262350
	V1 - N12	0.055534	0.309005	0.242431	0.000915	0.078167	-0.079082	-0.000915	-0.016476	1.407552
	Promedio N2, N3	0.055987	0.285782	0.170585	0.002302	0.073747	-0.076049	-0.002302	-0.041109	1.317228
	Promedio N19, N26	0.056236	0.270512	0.494646	0.003362	0.070990	-0.074351	-0.003362	-0.059776	1.262361
	Promedio N12, N33	0.055535	0.309009	0.242423	0.000916	0.078168	-0.079084	-0.000916	-0.016485	1.407558
	Cr1 - N33	0.064661	0.337187	0.179528	0.004582	0.088878	-0.093460	-0.004582	-0.070862	1.374523
	Cr1 - N3	0.038887	0.148324	0.093429	0.001464	0.038545	-0.040009	-0.001464	-0.037648	0.991205
	Cr1 - N26	0.053861	0.247661	0.169001	0.003395	0.065310	-0.068705	-0.003395	-0.063033	1.212566
Cr1 - N2	0.038885	0.148312	0.093413	0.001464	0.038542	-0.040006	-0.001464	-0.037649	0.991179	
Cr1 - N19	0.053863	0.247672	0.169000	0.003395	0.065313	-0.068708	-0.003395	-0.063030	1.212576	
Cr1 - N12	0.064661	0.337186	0.179522	0.004582	0.088878	-0.093460	-0.004582	-0.070862	1.374523	
Promedio N2, N3	0.038886	0.148318	0.093421	0.001464	0.038544	-0.040008	-0.001464	-0.037649	0.991192	
Promedio N19, N26	0.053862	0.247667	0.169001	0.003395	0.065312	-0.068707	-0.003395	-0.063032	1.212571	
Promedio N12, N33	0.064661	0.337187	0.179525	0.004582	0.088878	-0.093460	-0.004582	-0.070862	1.374523	

Tabla 6 (Continuación). Propiedades que caracterizan las interacciones atómicas Metal – Nitrógeno en el complejo M(tpen)²⁺, la carga para todos los metales es 2+ y máxima multiplicidad.

Metal	Átomos	ρ	\bar{V}_p	Elipticidad	K	G	V	H	H/p	G/p
Mn	Mn1 - N33	0.049678	0.200818	0.047228	0.003284	0.053489	-0.056773	-0.003284	-0.066106	1.076714
	Mn1 - N3	0.044871	0.170331	0.008246	0.002897	0.045480	-0.048377	-0.002897	-0.064563	1.013572
	Mn1 - N26	0.053146	0.222402	0.003995	0.003951	0.059551	-0.063502	-0.003951	-0.074342	1.120517
	Mn1 - N2	0.044872	0.170335	0.008248	0.002898	0.045481	-0.048379	-0.002898	-0.064584	1.013572
	Mn1 - N19	0.053145	0.222398	0.003998	0.003950	0.059550	-0.063500	-0.003950	-0.074325	1.120519
Promedio N2, N3	Mn1 - N12	0.049676	0.200806	0.047230	0.003284	0.053485	-0.056769	-0.003284	-0.066108	1.076677
	Promedio N2, N3	0.044872	0.170333	0.008247	0.002898	0.045481	-0.048378	-0.002898	-0.064574	1.013572
	Promedio N19, N26	0.053146	0.222400	0.003997	0.003951	0.059551	-0.063501	-0.003951	-0.074334	1.120518
	Promedio N12, N33	0.049677	0.200812	0.047229	0.003284	0.053487	-0.056771	-0.003284	-0.066107	1.076696
	Fe1 - N33	0.055935	0.230297	0.167810	0.005135	0.062709	-0.067844	-0.005135	-0.091803	1.121105
Fe	Fe1 - N3	0.050210	0.212504	0.454382	0.004125	0.057251	-0.061376	-0.004125	-0.082155	1.140231
	Fe1 - N26	0.058146	0.251947	0.300249	0.005708	0.068695	-0.074403	-0.005708	-0.098167	1.181423
	Fe1 - N2	0.050199	0.212428	0.454045	0.004124	0.057231	-0.061355	-0.004124	-0.082153	1.140082
	Fe1 - N19	0.058122	0.251813	0.300345	0.005703	0.068656	-0.074359	-0.005703	-0.098121	1.181239
	Fe1 - N12	0.055927	0.230262	0.168185	0.005132	0.062698	-0.067830	-0.005132	-0.091762	1.121069
Promedio N2, N3	Promedio N2, N3	0.050205	0.212466	0.454214	0.004125	0.057241	-0.061366	-0.004125	-0.082154	1.140157
	Promedio N19, N26	0.058134	0.251880	0.300297	0.005706	0.068676	-0.074381	-0.005706	-0.098144	1.181331
	Promedio N12, N33	0.055931	0.230280	0.167998	0.005134	0.062704	-0.067837	-0.005134	-0.091783	1.121087

Tabla 6 (Continuación). Propiedades que caracterizan las interacciones atómicas Metal – Nitrógeno en el complejo M(tpen)²⁺, la carga para todos los metales es 2+ y máxima multiplicidad.

Metal	Átomos	ρ	V_p	Elipticidad	K	G	V	H	H/ ρ	G/ ρ
Co	Co1 - N33	0.058334	0.278071	0.194856	0.005567	0.075085	-0.080652	-0.005567	-0.095433	1.287157
	Co1 - N3	0.053600	0.234711	0.314366	0.005287	0.063965	-0.069252	-0.005287	-0.098638	1.193377
	Co1 - N26	0.059439	0.256759	0.603514	0.006602	0.070792	-0.077394	-0.006602	-0.111072	1.191003
	Co1 - N2	0.053603	0.234685	0.315287	0.005289	0.063960	-0.069249	-0.005289	-0.098670	1.193217
	Co1 - N19	0.059434	0.256752	0.603686	0.006601	0.070789	-0.077390	-0.006601	-0.111064	1.191052
Co1 - N12	0.058316	0.277959	0.195187	0.005563	0.075052	-0.080615	-0.005563	-0.095394	1.286988	
Promedio N2, N3		0.053602	0.234698	0.314827	0.005288	0.063963	-0.069251	-0.005288	-0.098654	1.193297
Promedio N19, N26		0.059437	0.256756	0.603600	0.006602	0.070791	-0.077392	-0.006602	-0.111068	1.191028
Promedio N12, N33		0.058325	0.278015	0.195022	0.005565	0.075069	-0.080634	-0.005565	-0.095414	1.287073
Ni	Ni1 - N33	0.061101	0.295067	0.075572	0.007161	0.080927	-0.088088	-0.007161	-0.117199	1.324479
	Ni1 - N3	0.060320	0.273819	0.053032	0.007873	0.076328	-0.084201	-0.007873	-0.130521	1.265385
	Ni1 - N26	0.062901	0.288733	0.192273	0.008122	0.080305	-0.088427	-0.008122	-0.129124	1.276689
	Ni1 - N2	0.060316	0.273799	0.053039	0.007872	0.076322	-0.084194	-0.007872	-0.130513	1.265369
	Ni1 - N19	0.062897	0.288706	0.192284	0.008121	0.080297	-0.088418	-0.008121	-0.129116	1.276643
Ni1 - N12	0.061102	0.295069	0.075564	0.007161	0.080928	-0.088089	-0.007161	-0.117197	1.324474	
Promedio N2, N3		0.060318	0.273809	0.053036	0.007873	0.076325	-0.084198	-0.007873	-0.130517	1.265377
Promedio N19, N26		0.062899	0.288720	0.192279	0.008122	0.080301	-0.088423	-0.008122	-0.129120	1.276666
Promedio N12, N33		0.061102	0.295068	0.075568	0.007161	0.080928	-0.088089	-0.007161	-0.117198	1.324477

Tabla 6 (Continuación). Propiedades que caracterizan las interacciones atómicas Metal – Nitrógeno en el complejo $M[tpen]^{2+}$, la carga para todos los metales es 2+ y máxima multiplicidad.

Metal	Átomos	ρ	V_p	Elipticidad	K	G	V	H	H/ ρ	G/ ρ
Cu	Cu1 - N33	0.076400	0.343386	0.062322	0.013939	0.099785	-0.113724	-0.013939	-0.182448	1.306086
	Cu1 - N3	0.042878	0.137693	0.039200	0.007832	0.042255	-0.050087	-0.007832	-0.182658	0.985470
	Cu1 - N26	0.057192	0.219956	0.076924	0.009819	0.064808	-0.074627	-0.009819	-0.171685	1.133165
	Cu1 - N2	0.042876	0.137689	0.039188	0.007831	0.042254	-0.050085	-0.007831	-0.182643	0.985493
	Cu1 - N19	0.057197	0.219981	0.076923	0.009820	0.064815	-0.074635	-0.009820	-0.171687	1.133189
	Cu1 - N12	0.076398	0.343372	0.062329	0.013938	0.099781	-0.113719	-0.013938	-0.182439	1.306068
	Promedio N2, N3	0.042877	0.137691	0.039194	0.007832	0.042255	-0.050086	-0.007832	-0.182651	0.985482
	Promedio N19, N26	0.057195	0.219969	0.076924	0.009820	0.064812	-0.074631	-0.009820	-0.171686	1.133177
	Promedio N12, N33	0.076399	0.343379	0.062326	0.013939	0.099783	-0.113722	-0.013939	-0.182444	1.306077
Zn	Zn1 - N33	0.054341	0.186565	0.036529	0.011320	0.057962	-0.069282	-0.011320	-0.208314	1.066635
	Zn1 - N3	0.049776	0.158685	0.006434	0.010756	0.050427	-0.061183	-0.010756	-0.216088	1.013079
	Zn1 - N26	0.061405	0.222581	0.013979	0.013208	0.068853	-0.082061	-0.013208	-0.215096	1.121293
	Zn1 - N2	0.049776	0.158685	0.006430	0.010756	0.050427	-0.061183	-0.010756	-0.216088	1.013079
	Zn1 - N19	0.061402	0.222567	0.013980	0.013207	0.068849	-0.082056	-0.013207	-0.215091	1.121283
	Zn1 - N12	0.054342	0.186565	0.036528	0.011321	0.057962	-0.069283	-0.011321	-0.208329	1.066615
	Promedio N2, N3	0.049776	0.158685	0.006432	0.010756	0.050427	-0.061183	-0.010756	-0.216088	1.013079
	Promedio N19, N26	0.061404	0.222574	0.013980	0.013208	0.068851	-0.082059	-0.013208	-0.215094	1.121288
	Promedio N12, N33	0.054342	0.186565	0.036529	0.011321	0.057962	-0.069283	-0.011321	-0.208322	1.066625

En la Tabla 6 podemos observar propiedades como ρ , $\nabla^2\rho$, Elipticidad, K, G, H, G/ρ y H/ρ . Donde, como se mencionó en los antecedentes, $\nabla^2\rho$ es el laplaciano de la densidad que describe acumulación o deficiencia de densidad electrónica. Elipticidad es una medida de la acumulación en un plano de la densidad electrónica y caracteriza a los enlaces con contribuciones tipo π . K y G son las energías cinéticas lagrangiana y hamiltoniana respectivamente. H es la energía electrónica dada por la relación $H=G+V=-K$ y describe el balance entre la energía cinética y potencial en un enlace, donde los enlaces iónicos están dominados por la energía cinética mientras los covalentes lo están por la potencial. Este tipo de propiedades en conjunto nos permite caracterizar el tipo de interacción entre el metal y los nitrógenos del ligante, según estudios realizados por Macchi²⁵. De acuerdo a la clasificación de este autor, para tener una interacción del tipo Donador – Aceptor es necesario se cumpla lo siguiente requisitos: un valor pequeño de ρ , el valor de $\nabla^2\rho$ tiene que ser positivo, el resultado de G/ρ debe ser cercano a 1 mientras que un valor negativo debe obtenerse de H/ρ .

Analizando los valores presentados en la Tabla 6, nos damos cuenta que tanto para Sc como para Ti todas las condiciones antes mencionadas se cumplen excepto en las interacciones ecuatoriales entre el M – N2 y M – N3, donde los valores de H/ρ son positivos. Sin embargo estos valores son muy pequeños y se encuentran muy cerca de ser un valor a cero, por lo que este tipo de interacción aún podría considerarse del tipo donador – aceptor. Por otro lado, las demás interacciones entre los nitrógenos del ligante y los metales desde V hasta Zn cumplen con todos los parámetros propuestos para confirmar que se trata de una interacción donador – aceptor.

Graficando alguna de estas propiedades respecto el número atómico del Metal en cuestión, podemos darnos cuenta que, en algunos casos, existe cierta tendencia. En primer lugar, analizando el promedio de ρ entre el metal y cada uno de los diferentes tipos de nitrógenos (Figura 26), se observa de forma general un aumento en ρ conforme avanzamos en el número atómico del metal. Sin embargo este aumento no es constante ya que llegando al átomo de Cr o Mn, dependiendo del tipo de nitrógeno, se presenta un decaimiento en el valor de ρ y posteriormente se reanuda el

incremento de ρ hasta Cu o Zn donde se muestra nuevamente un decaimiento en el valor de ρ . Este comportamiento no se observa en los nitrógenos ecuatoriales pertenecientes a piridinas, ya que en este caso primero se observa un ligero decaimiento en ρ hasta el Mn y posterior a este átomo un aumento en ρ .

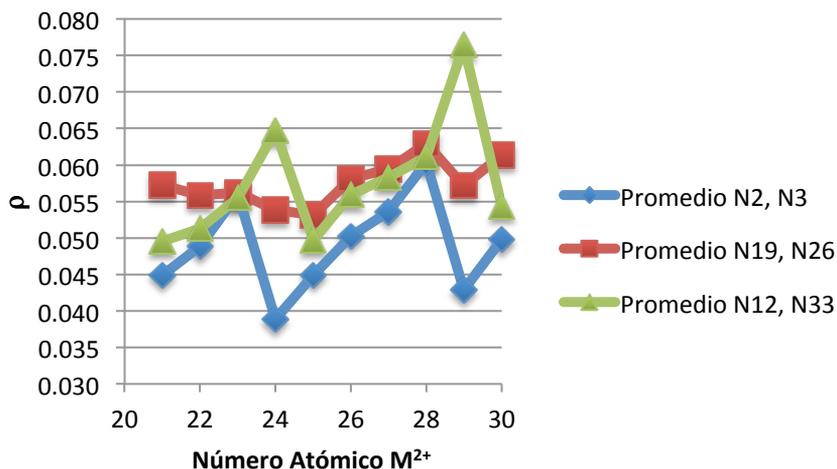


Figura 26. Gráfica de Número Atómico del Metal con carga 2+ y máxima multiplicidad en el eje x contra densidad electrónica en el eje y.

Por otro lado, para el caso del laplaciano de la densidad electrónica (Figura 27) se observa un comportamiento similar al de la densidad electrónica conforme aumenta el número atómico del metal. Antes del átomo de Cr o Mn, según el tipo de nitrógeno, se observa un aumento gradual en el promedio de $\nabla^2\rho$, llegando a estos átomos se presenta un decaimiento y posterior a ellos se presenta otro aumento hasta llegar al átomo de Cu o Zn donde se observa el último decaimiento en el valor de $\nabla^2\rho$.

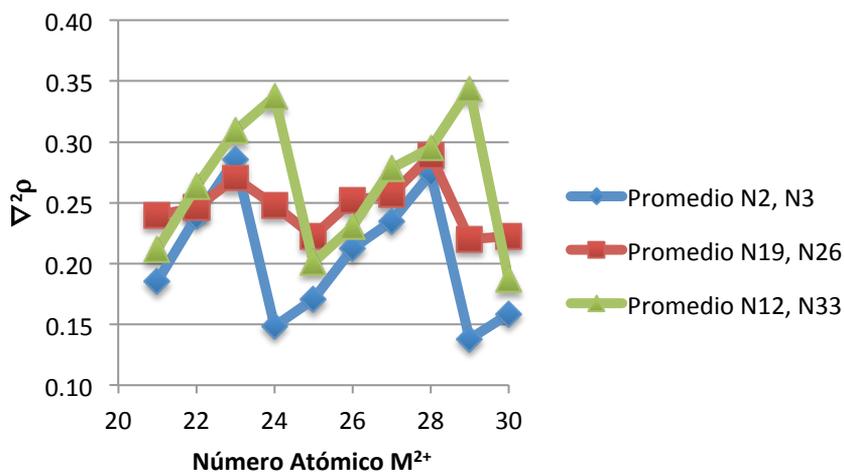


Figura 27. Gráfica de Número Atómico del Metal con carga 2+ y máxima multiplicidad en el eje x contra laplaciano de la densidad electrónica en el eje y.

El fenómeno presente en las tendencias encontradas para los promedios de la densidad electrónica y el laplaciano de la densidad electrónica se debe a la distribución de los electrones en los orbitales que llegue a presentarse según sea el átomo de metal. Al aumentar el número atómico, se incrementa un electrón en los orbitales d y debido a que los átomos analizados presentan máxima multiplicidad, los electrones se acomodan gradualmente en cada uno de los orbitales d. Llegando al átomo de Mn, habrá mínimo un electrón por cada orbital d por lo que el próximo electrón no representará un seguimiento en la tendencia encontrada hasta ese punto para los valores de ρ y $\nabla^2\rho$ según sea el caso.

En cuanto a la energía electrónica H (Figura 28), se observa un continuo decaimiento conforme se incrementa el número atómico del metal. Este comportamiento indica que la energía potencial aumenta conforme lo hace el número atómico.

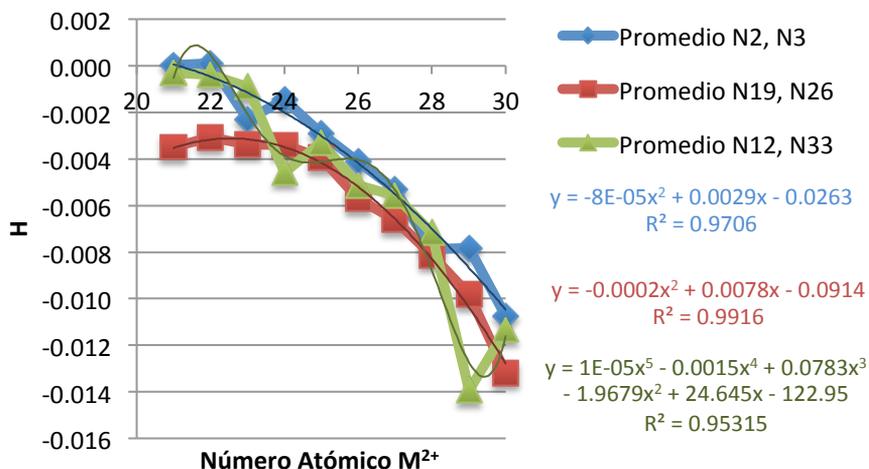


Figura 28. Gráfica de Número Atómico del Metal con carga 2+ y máxima multiplicidad en el eje x contra energía electrónica en el eje y.

De acuerdo a los gráficos de la Figura 28 podemos obtener las siguientes ecuaciones que correlacionan al número atómico del centro metálico (NA) con la energía electrónica del enlace coordinado:

$$H = -8 \times 10^{-5} NA^2 + 0.0029 NA - 0.0263 \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$H = -0.0002 NA^2 + 0.0078 NA - 0.0914 \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$H = 1 \times 10^{-5} NA^5 - 0.0015 NA^4 + 0.0783 NA^3 - 1.9679 NA^2 + 24.645 NA - 122.95 \quad (\text{Ecuación 3})$$

En las Ecuaciones 1 y 2 podemos observar que los coeficientes correspondientes al número atómico tienen valores pequeños comparados con el valor de la ordenada al origen. El valor negativo en el coeficiente para el término cuadrático del número atómico muestra que al incrementar el número atómico, el valor de H disminuye de forma proporcional. Algo similar sucede en la Ecuación 3, solo que por las irregularidades en el comportamiento de los átomos Cr y Cu la ecuación se vuelve más compleja, pero podemos observar que además de tener un valor de ordenada muy grande, los demás coeficientes para el resto de los términos son muy

pequeños a excepción del coeficiente para el término cuadrático que va rigiendo el descenso continuo en el valor de H.

Lo mencionado con anterioridad puede ser discutido con mayor profundidad observando el comportamiento de la energía cinética y la energía potencial que son las componentes de H, las cuales se presentan en las Figuras 28 y 29 respectivamente. En la gráfica correspondiente a la energía cinética, se observa un comportamiento muy parecido a las otras propiedades analizadas gráficamente en las Figuras 25 y 26 (densidad electrónica y laplaciano de la densidad electrónica) y por lo tanto no se observa el mismo comportamiento que de la energía electrónica (Figura 28). En la Figura 30, correspondiente a la energía potencial, se observa un comportamiento inverso al de la energía cinética. Dado que H siempre muestra valores negativos, la energía electrónica esta dominada por la energía potencial balanceada por la energía cinética.

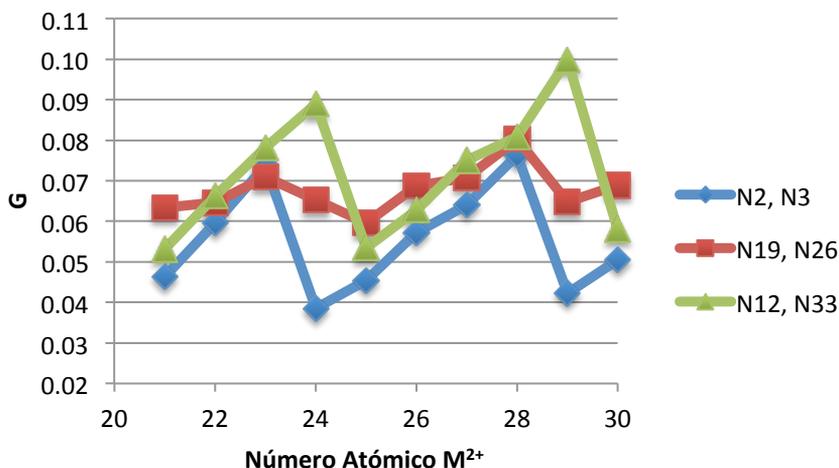


Figura 29. Gráfica de Número Atómico del Metal con carga 2+ y máxima multiplicidad en el eje x contra energía cinética en el eje y.

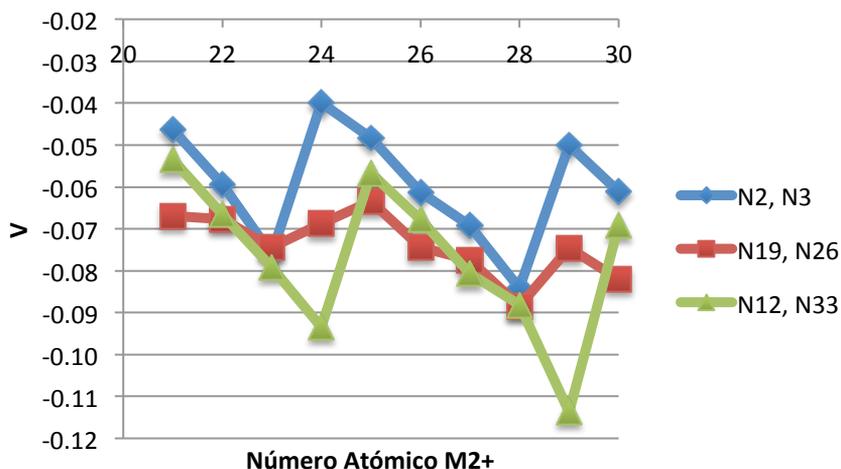


Figura 30. Gráfica de Número Atómico del Metal con carga 2+ y máxima multiplicidad en el eje x contra energía potencial en el eje y.

Interacciones donador – aceptor

Como se mencionó en los antecedentes, la interacción de los puntos críticos de alguna o todas las caras de la gráfica atómica del metal y los puntos críticos en el ligante, da soporte a las interacciones donador – aceptor, ya que los CC’s del ligante se encuentran en dirección a los CD’s del metal, en la mayoría de los casos. Una representación gráfica se encuentra en la Figura 31, donde el punto crítico (3,-3) de la gráfica atómica del nitrógeno apunta a un punto crítico (3,+1) en la cara del poliedro del metal. La forma de la gráfica atómica puede llegar a variar mucho de un átomo a otro, sin embargo para una interacción donador – aceptor invariablemente existirá la relación entre los CC’s del ligante y los CD’s del metal.

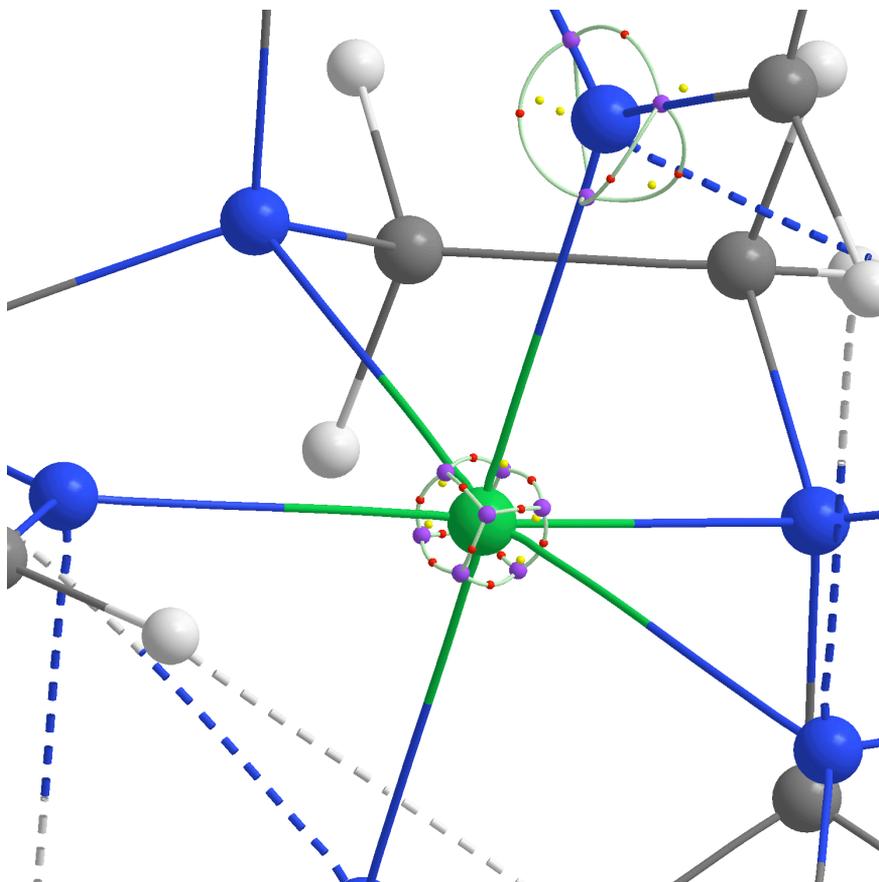


Figura 31. Gráfica atómica para el átomo de Ni y el átomo de N en el complejo $\text{Ni}[\text{tpen}]^{2+}$, los puntos morados corresponden a CC mientras los puntos amarillos son CD.

Por otro lado, en los complejos de interés para este trabajo, específicamente el caso de Zn y Mn, la interacción que se presenta no corresponde a un modelo donador – aceptor ya que el punto crítico (3,-3) del átomo de nitrógeno apunta directamente también a un punto crítico (3,-3) en la gráfica atómica del metal, Figura 32a. Esto puede ser más claro analizando también la isosuperficie del metal Figura 32b, ya que no presenta algún sitio deficiente de densidad electrónica, y donde llega a apuntar algún átomo de nitrógeno, se encuentra concentración de densidad electrónica. La interacción existe, pero para el caso de estos dos metales en los cuales sus orbitales d se encuentran parcialmente ocupados

por lo menos por un electrón para el caso de Mn y completamente llenos para el caso de Zn, pasa de ser una interacción donador – aceptor a una puramente iónica.

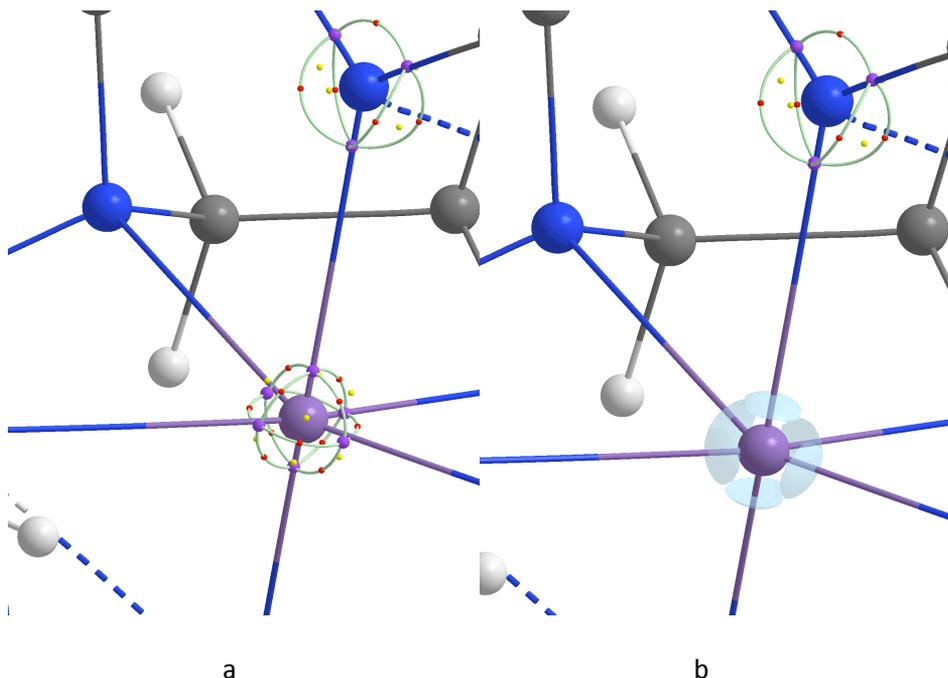


Figura 32. a) Gráfica atómica para el átomo de Mn y el átomo de N en el complejo $\text{Mn}[\text{tpen}]^{2+}$ b) Isosuperficie (valor -22) para el átomo de Mn

Otra forma de apreciar este fenómeno es analizando un mapa en dos dimensiones del laplaciano de la densidad electrónica alrededor del metal. En la Figura 33 podemos observar la diferencia entre el laplaciano de la densidad electrónica en Zn y V. El mapeo correspondiente al laplaciano de la densidad electrónica en Zn es totalmente esférico sin presentar algún sitio deficiente de densidad electrónica. En contra parte, para el átomo de V podemos observar deformaciones en el laplaciano de la densidad electrónica, lo que podría llegar a considerarse huecos o sitios deficientes de densidad electrónica, y justamente estos sitios se encuentran en dirección a los átomos de nitrógeno lo que concuerda con una interacción típica donador – aceptor.

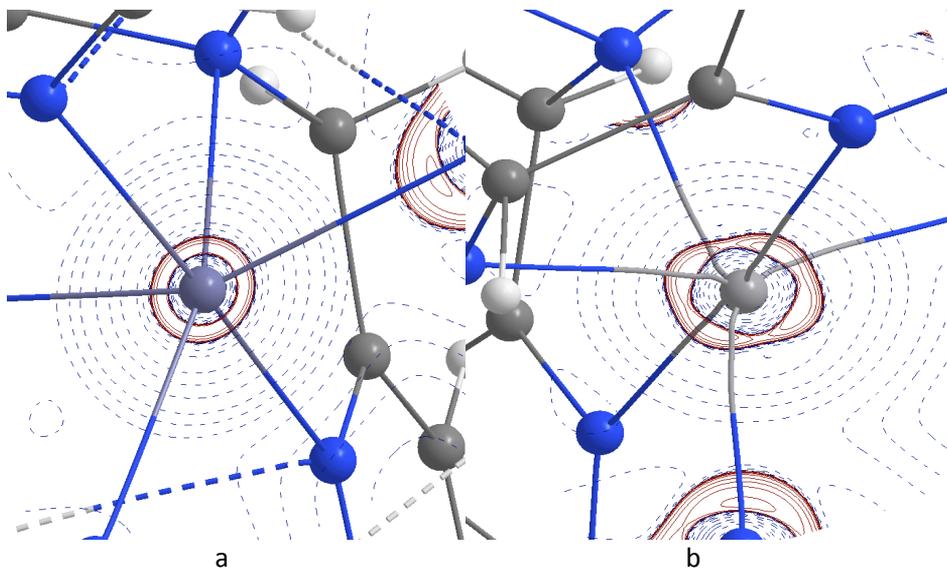


Figura 33. a) Mapa en dos dimensiones del laplaciano de la densidad electrónica para Zn^{2+} .
 b) Mapa en dos dimensiones del laplaciano de la densidad electrónica para V^{2+} .

Las siguientes figuras presentan la isosuperficie y la gráfica atómica para cada metal en estudio completado con el ligante tpen. Para tener una imagen más clara se omiten todos los átomos restantes del complejo y se presenta únicamente el metal en donde los ejes apuntan a cada uno de los nitrógenos correspondientes al ligante en las mismas posiciones que la Figura 23.

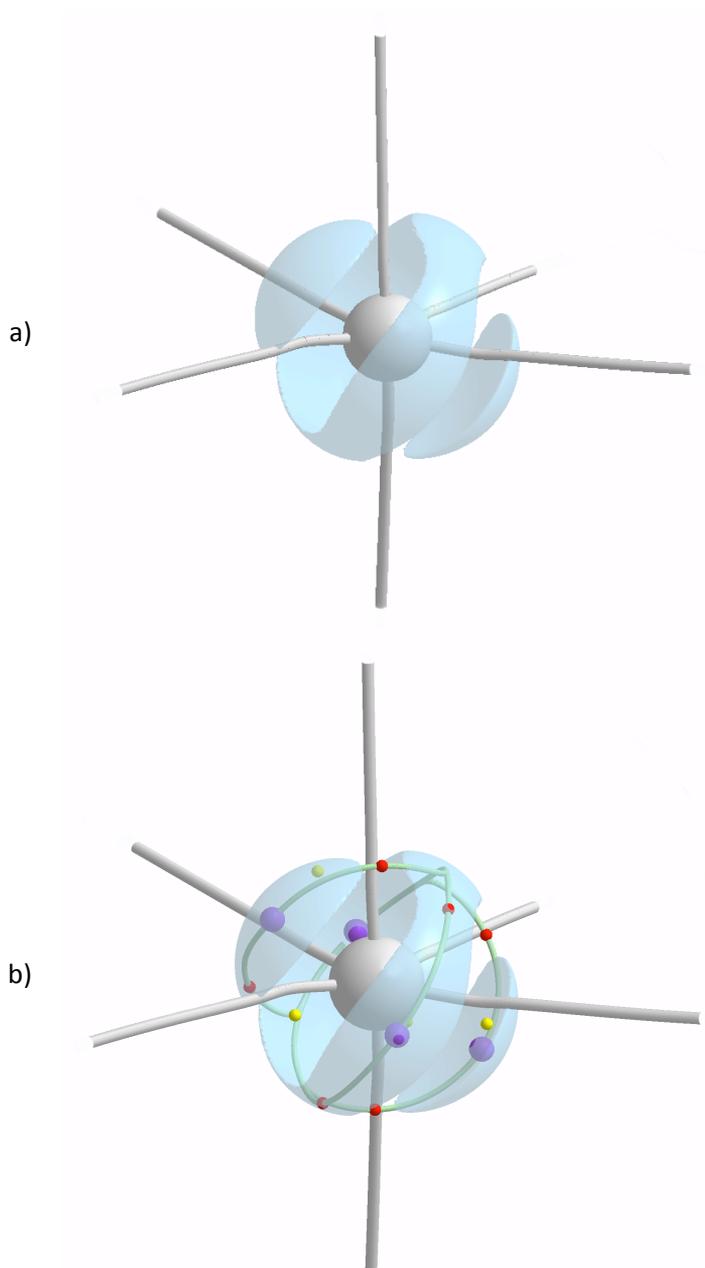


Figura 34. a) Isosuperficie (valor -6) y b) Isosuperficie (valor -6) con gráfica atómica [4,6,4] para el Sc en el complejo $\text{Sc}[\text{tpen}]^{2+}$, multiplicidad 2.

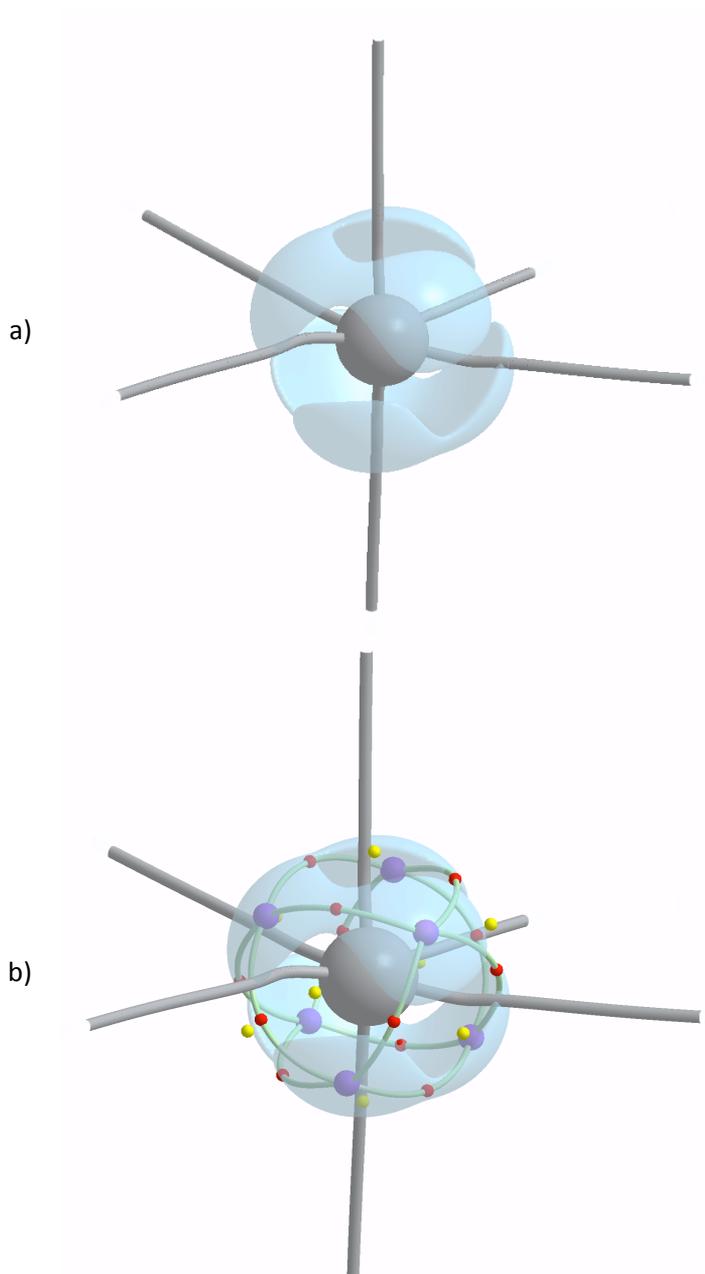


Figura 35. a) Isosuperficie (valor -8) y b) Isosuperficie (valor -8) con gráfica atómica [6,12,8] para el Ti en el complejo $\text{Ti}[\text{tpen}]^{2+}$, multiplicidad 3.

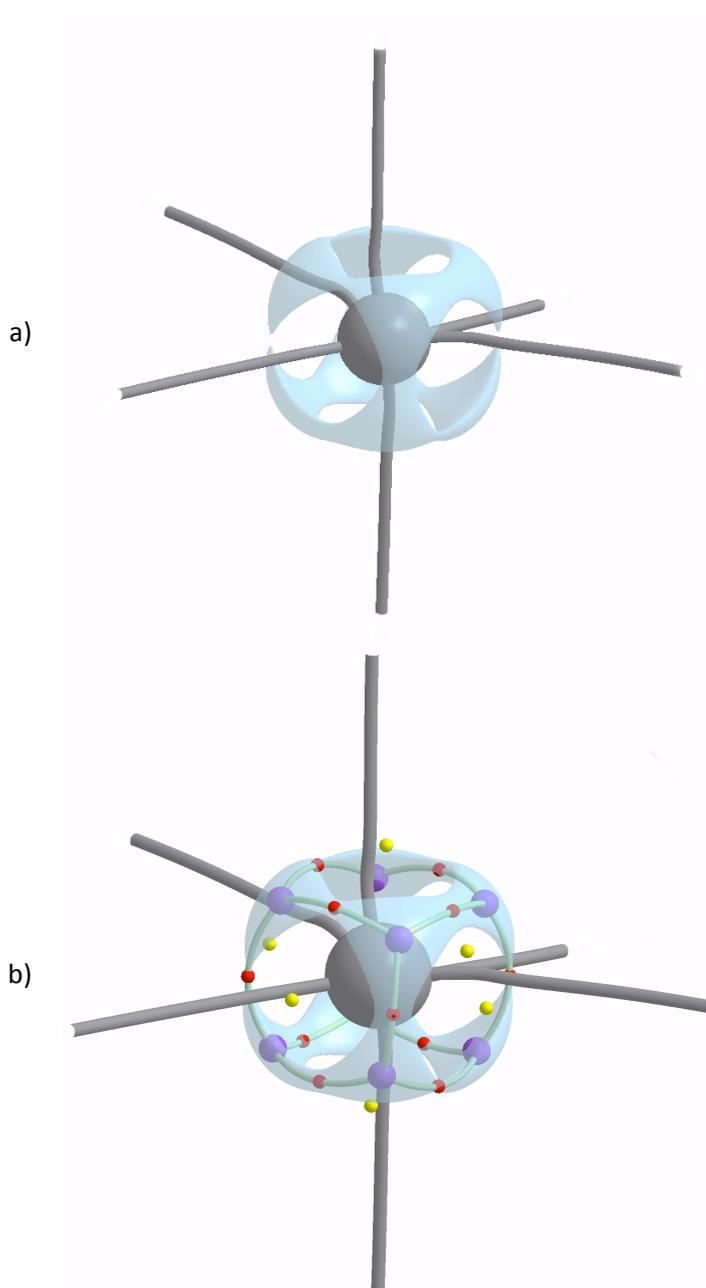


Figura 36. a) Isosuperficie (valor -14) y b) Isosuperficie (valor -14) con gráfica atómica [8,12,6] para el V en el complejo $V[tpen]^{2+}$, multiplicidad 4.

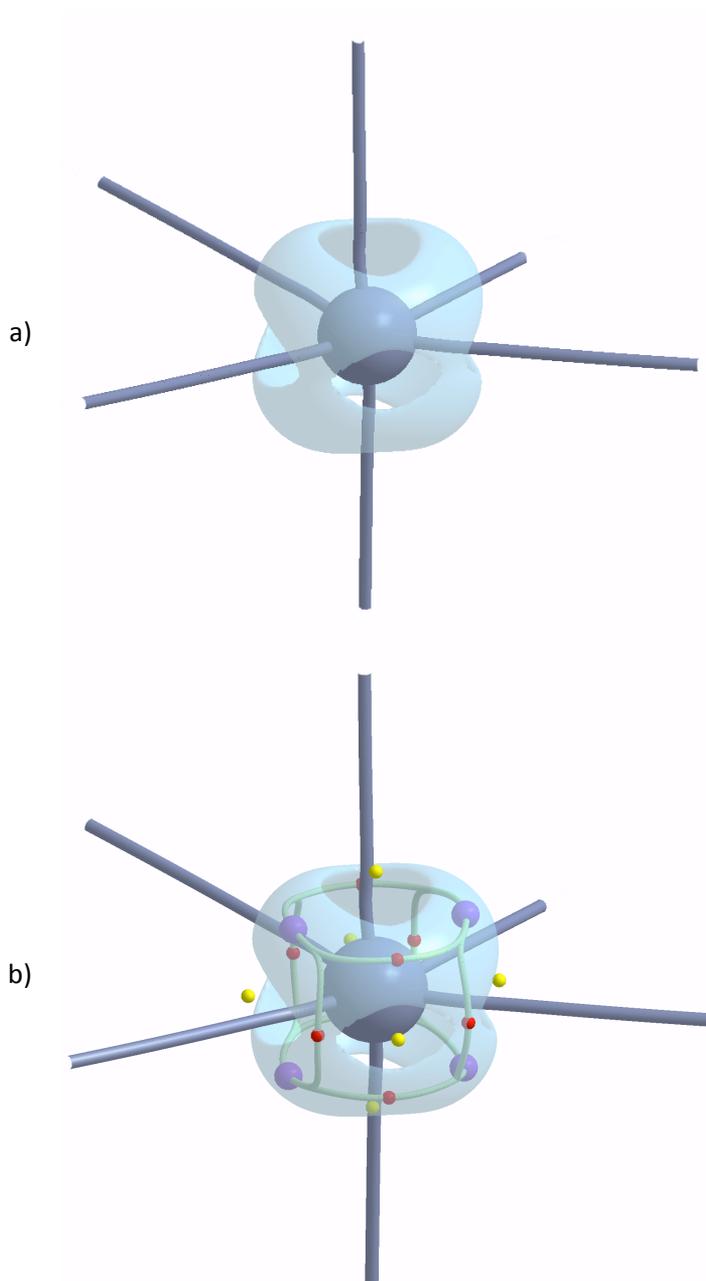


Figura 37. a) Isosuperficie (valor -15) y b) Isosuperficie (valor -15) con gráfica atómica [4,8,6] para el Cr en el complejo $\text{Cr}[\text{tpen}]^{2+}$, multiplicidad 5.

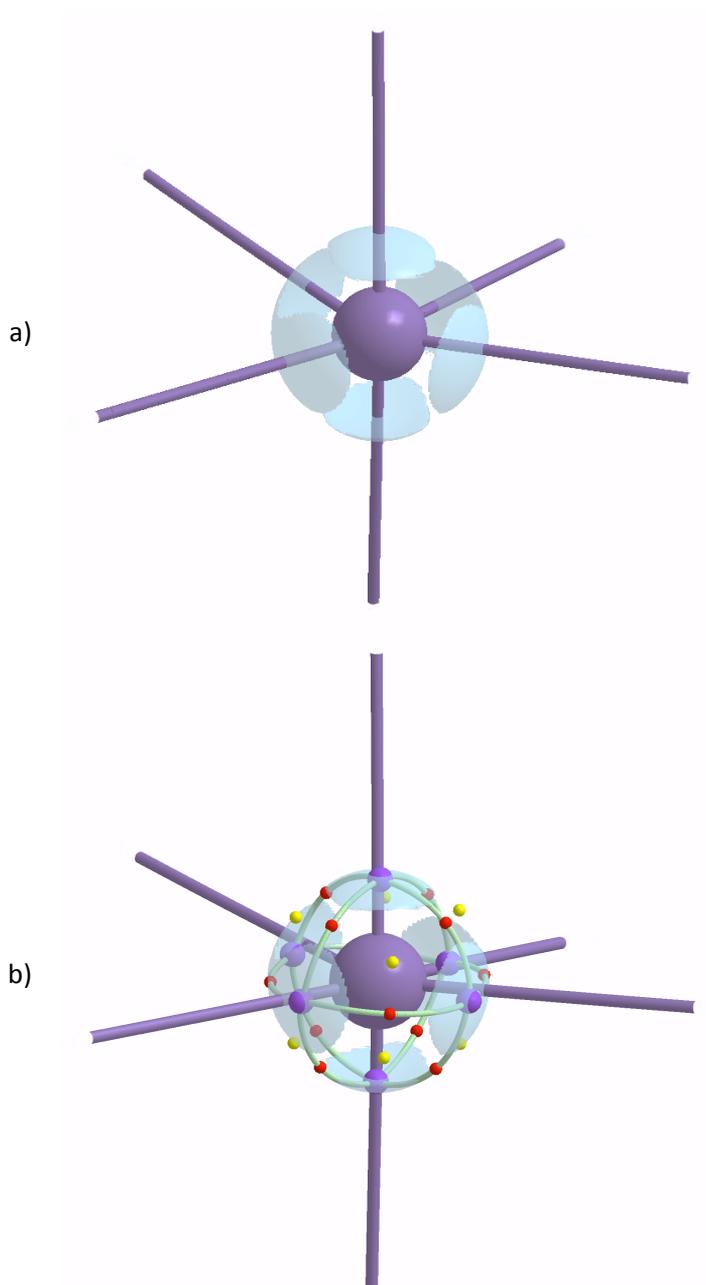


Figura 38. a) Isosuperficie (valor -22) y b) Isosuperficie (valor -22) con gráfica atómica [6,12,8] para el Mn en el complejo $\text{Mn}[\text{tpen}]^{2+}$, multiplicidad 6.

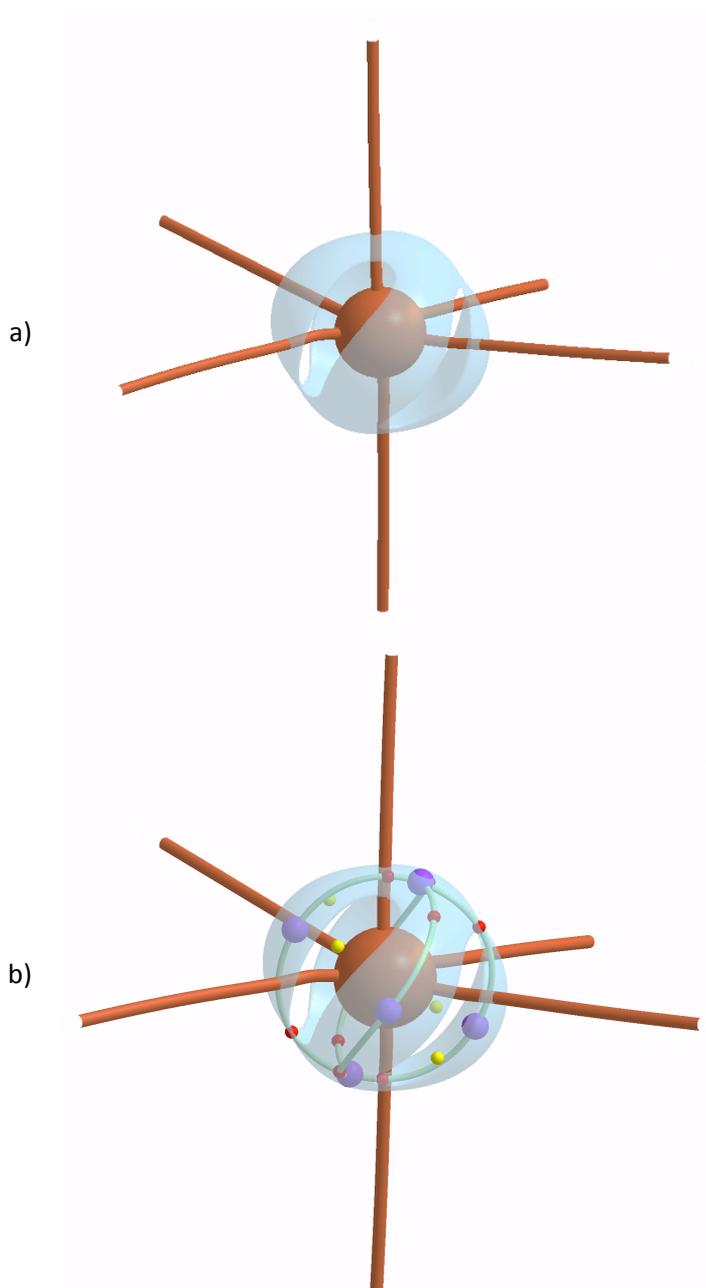


Figura 39. a) Isosuperficie (valor -25) y b) Isosuperficie (valor -25) con gráfica atómica [6,8,4] para el Fe en el complejo $\text{Fe}[\text{tpen}]^{2+}$, multiplicidad 5.

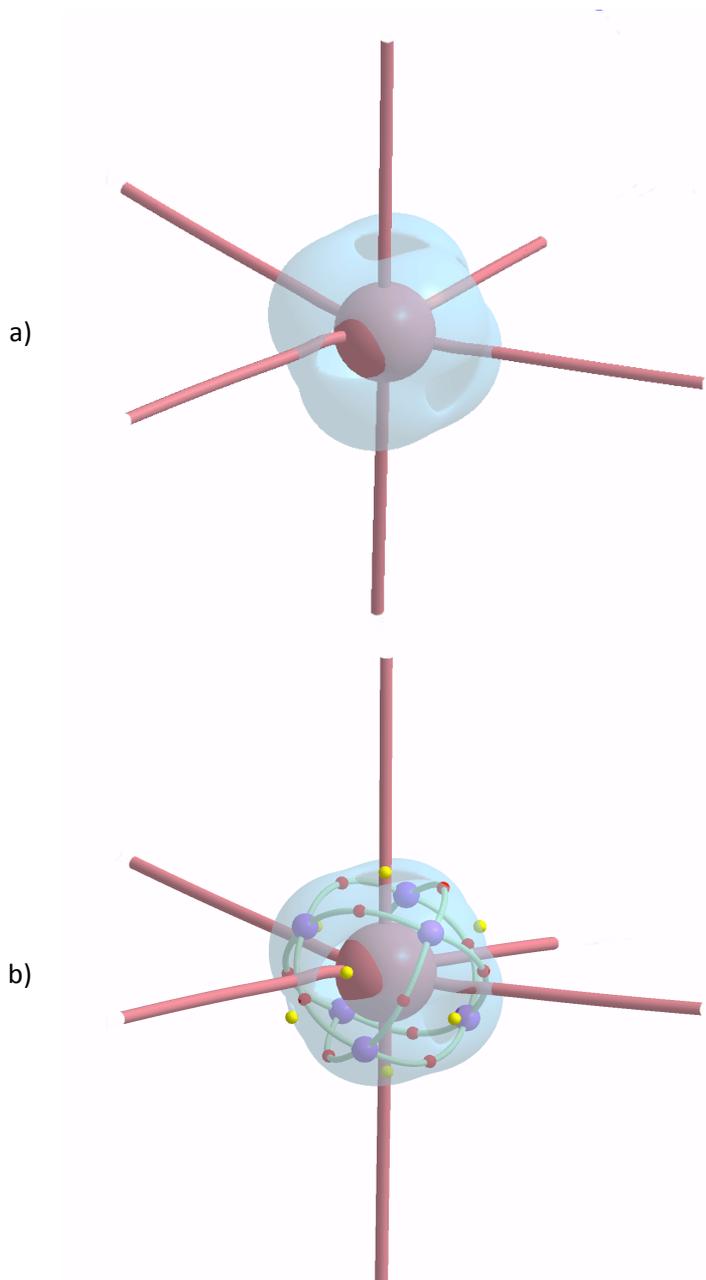


Figura 40. a) Isosuperficie (valor -25) y b) Isosuperficie (valor -25) con gráfica atómica [6,12,8] para el Co en el complejo $\text{Co}[\text{tpen}]^{2+}$, multiplicidad 4.

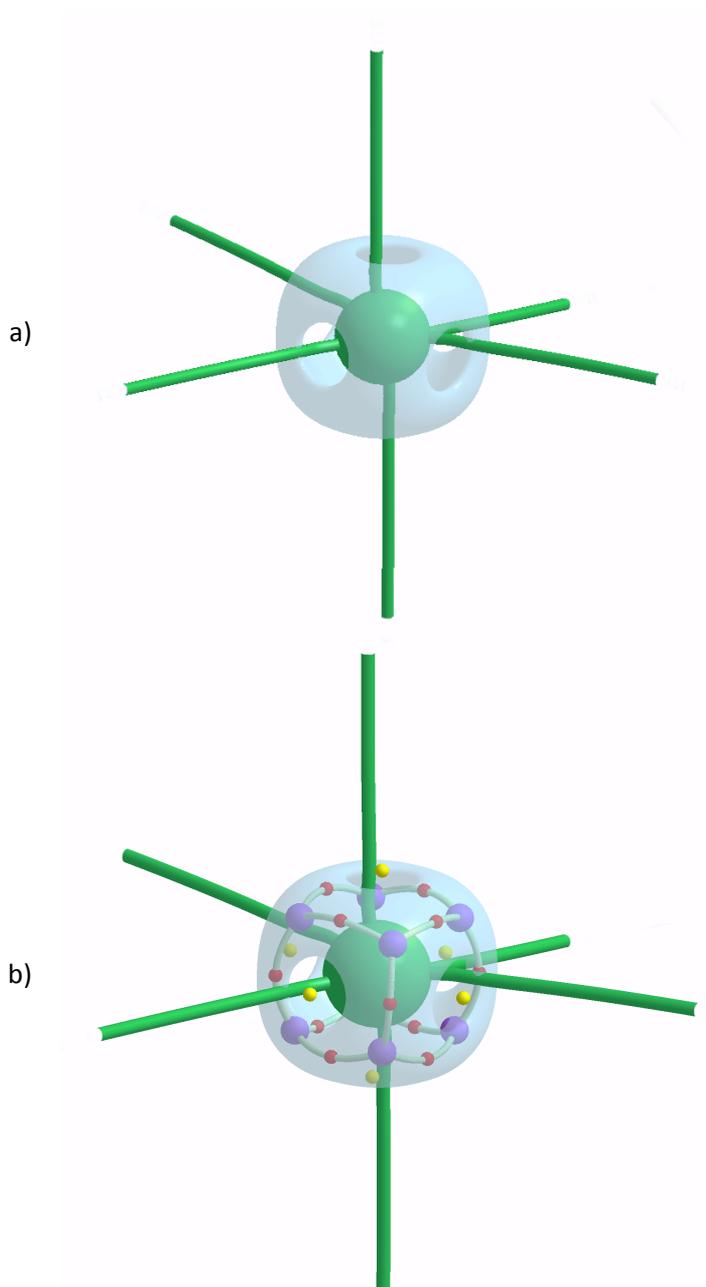


Figura 41. a) Isosuperficie (valor -30) y b) Isosuperficie (valor -30) con gráfica atómica [8,12,6] para el Ni en el complejo $\text{Ni}[\text{tpen}]^{2+}$, multiplicidad 3.

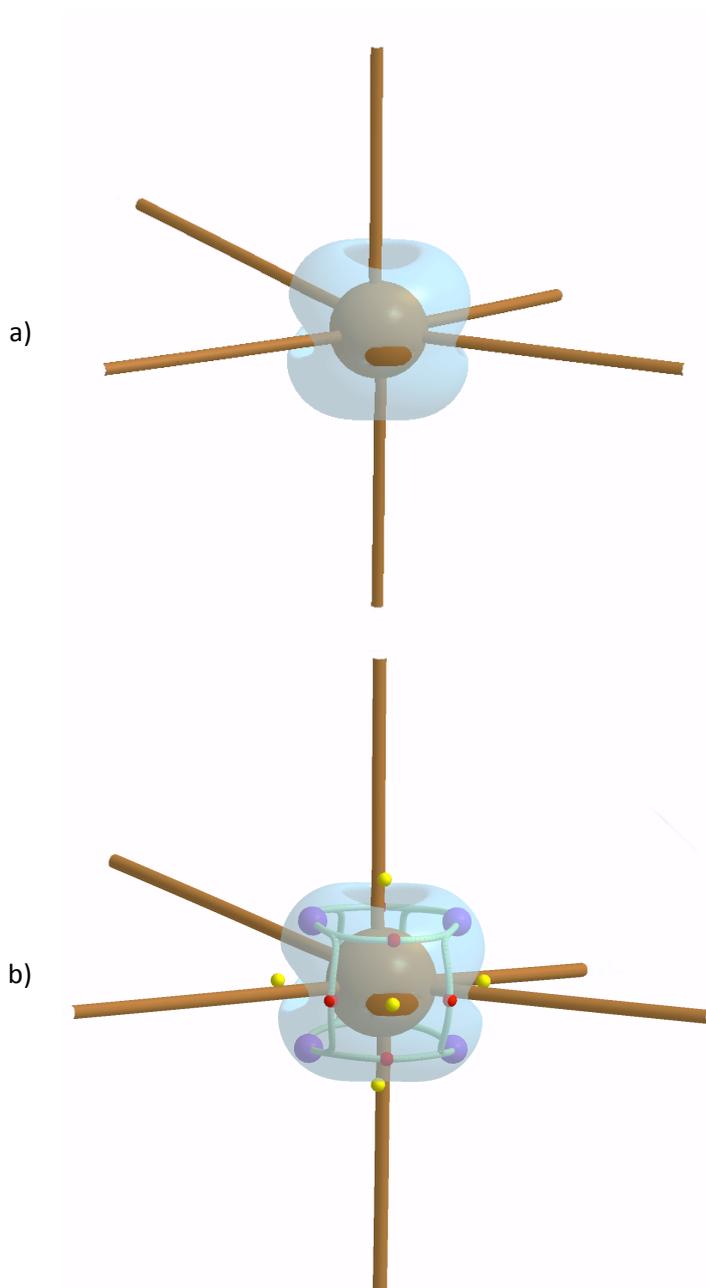


Figura 42. a) Isosuperficie (valor -50) y b) Isosuperficie (valor -50) con gráfica atómica [4,8,6] para el Cu en el complejo $\text{Cu}[\text{tppen}]^{2+}$, multiplicidad 2.

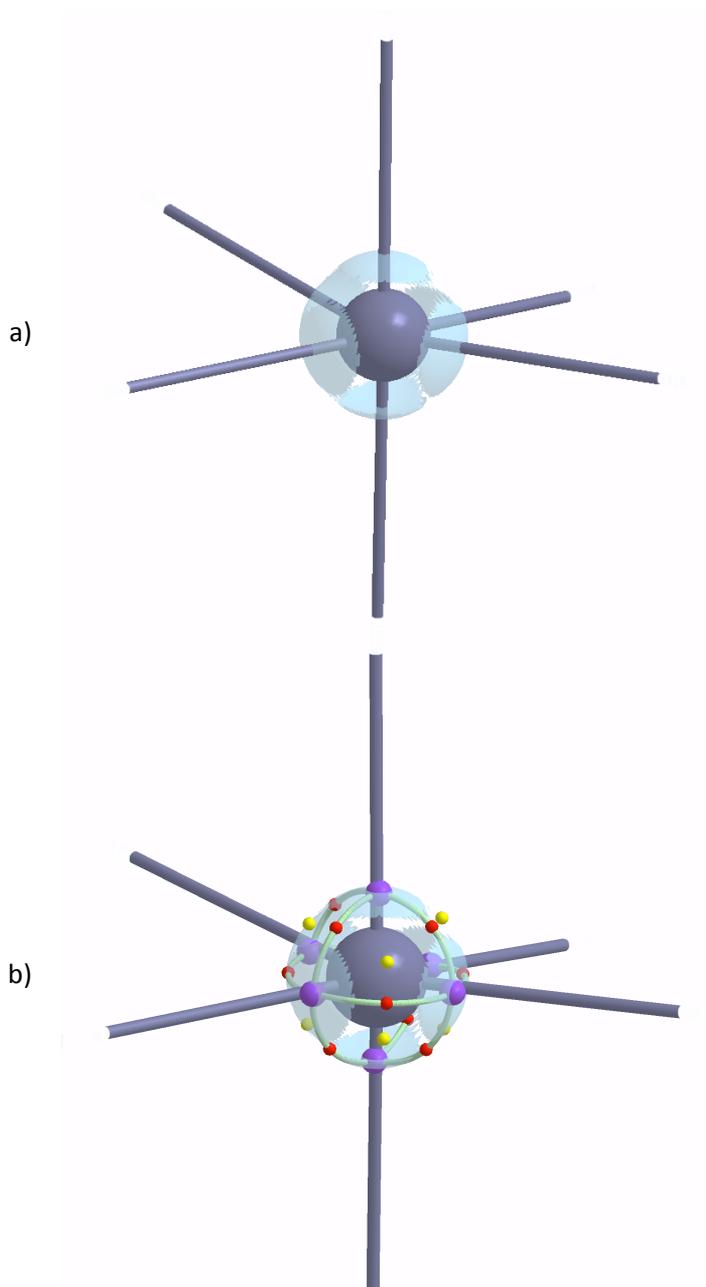


Figura 43. a) Isosuperficie (valor -73) y b) Isosuperficie (valor -73) con gráfica atómica [6,10,6] para el Zn en el complejo Zn[tpen]^{2+} , multiplicidad 1.

En la Figura 34, correspondiente al átomo de Sc, podemos apreciar que la gráfica atómica se trata de un poliedro distorsionado cuyos números característicos son [4,6,4]. Aunque los sitios deficientes de densidad electrónica no se encuentran bien definidos, podemos observar dos regiones de deficiencia en forma circular por encima y debajo de una región de concentración central en forma de anillo y dos regiones más de concentración en los extremos. Sin embargo, aún así todos los nitrógenos del ligante apuntan a las regiones deficientes de densidad electrónica.

Los átomos de Ti y Co, Figura 35 y Figura 40 respectivamente, presentan una gráfica atómica con número característicos [6,12,8] la cual podría apreciarse como una bipirámide de base cuadrada con puntos de concentración y deficiencia de densidad electrónica bien definidos y donde puede observarse que cada átomo de nitrógeno perteneciente al ligante apuntan a regiones deficientes de densidad electrónica, con excepción del N19 y N26 para el caso de Co apuntan a regiones con ligera concentración de densidad electrónica.

En la Figura 36 y Figura 41, podemos observar la gráfica atómica para el átomo de V para el átomo de Ni respectivamente, las cuales se encuentran perfectamente definidas en forma cúbica con números característicos [8,12,6] y al tener exactamente 6 sitios deficientes de electrones, cada uno de los 6 nitrógenos del ligantes se encuentra apuntando a cada una de las caras del cubo.

En cuanto a los átomos de Cr y Cu, Figura 37 y Figura 42 respectivamente, se observa que sus gráficas atómicas está representadas por un poliedro distorsionado cuyos números característicos son [4,8,6]. Aunque se encuentran disponibles 6 sitios deficientes de electrones, los átomos de nitrógeno del ligante no apuntan a cada uno de estos sitios, si no que dos de estos sitios quedan libres, mientras que el N2 y N3 apuntan a sitios con ligera concentración de densidad electrónica. Los cuatro sitios deficientes de densidad electrónica restantes en la gráfica atómica se encuentran ocupados por cada uno de los demás nitrógenos del ligante.

El caso de Mn y Zn, Figura 38 y Figura 43 respectivamente, fueron explicados con anterioridad en cuya gráfica atómica con números

característicos [6,12,8] no se observa una interacción de los nitrógenos del ligante con sitios deficientes, al contrario, cada uno de los nitrógenos apunta a los sitios de mayor concentración de densidad electrónica.

La Figura 39 corresponde al átomo de Fe, en donde podemos observar su gráfica atómica representada por un poliedro distorsionado cuyos números característicos son [6,8,4]. A pesar de existir 4 sitios deficientes de densidad electrónica, únicamente dos de ellos están ocupados por dos átomos de nitrógeno del ligante, correspondientes a los N2 y N3 de la etilendiamina. Los nitrógenos restantes del ligante apuntan a sitios de concentración de densidad electrónica.

De estos resultados se observa que existe un patrón en la gráfica atómica de los metales estudiados y esto depende del número de electrones que posee cada uno. Para ello tienen que considerarse dos grupos, uno del átomo de Sc (d^1) al átomo de Mn (d^5) y otro del átomo de Fe (d^6) al átomo de Zn (d^{10}). En el primer grupo partimos con un electrón en los orbitales d y terminamos con 5, al manejar átomos con máxima multiplicidad en este último caso contaremos con mínimo un electrón en cada uno de los orbitales. En el segundo grupo comenzamos con 6 electrones lo que representa un electrón adicional a los 5 de los orbitales d semillenos y terminamos con los orbitales d totalmente ocupados. Por lo tanto puede considerarse cierta similitud electrónicamente hablando entre las siguientes parejas de átomos: Sc (d^1) – Fe (d^6), Ti (d^2) – Co (d^7), V (d^3) – Ni (d^8), Cr (d^4) – Cu (d^9), Mn (d^5) – Zn (d^6). Y esta similitud entre parejas puede observarse en las gráficas atómicas para cada uno de los átomos las cuales presentan la misma forma y números característicos, con excepción de la pareja Sc – Fe, sin embargo la forma de sus gráficas atómicas son muy parecidas.

En la Tabla 7 podemos observar la energía molecular para los diferentes complejos del mismo átomo con diferente multiplicidad. Para definir que complejo es el más estable, se presenta una diferencia entre la energía para el complejo con máxima multiplicidad y la energía para el complejo de mínima multiplicidad (en kcal/mol), si el valor resulta negativo significa que la energía para el complejo cuando el metal posee máxima multiplicidad es menor que cuando posee mínima multiplicidad y por lo tanto es más

estable. En dicha tabla las diferencias entre energías indican que todos los complejos cuando el metal presenta máxima multiplicidad son más estables.

Tabla 7. Energía del complejo M[tpen]²⁺

Metal	Multiplicidad	Energía Molecular E (Mol) (x10 ³)	E _{Máxima multiplicidad} - E _{Mínima multiplicidad} (kcal/mol)
V	2	-2.279559704	-41.25
	4	-2.279625438	
Cr	3	-2.380032824	-41.44 (3) -65.98 (5)
	1	-2.37996679	
	5	-2.380071913	
Mn	6	-2.486614525	-58.23
	2	-2.486521729	
Fe	1	-2.599240846	-29.18
	5	-2.599287353	
Co	4	-2.718318713	-27.14
	2	-2.718275469	
Ni	1	-2.843770237	-51.80
	3	-2.843852787	

Los átomos de Sc, Ti, Cu y Zn se omiten ya que presentan multiplicidad única.

En la Tabla 8 se presentan los promedios del laplaciano de la densidad electrónica para cada tipo de PC's que conforman la gráfica atómica del metal en cuestión, con el fin de buscar alguna correlación entre las propiedades de la gráfica molecular y el número atómico o la distancia metal ligante. Se busco una tendencia que no discriminara entre la posición de cada uno de los nitrógenos dentro de la gráfica atómica del metal. Las Figuras 43 – 45 presentan las tendencias encontradas.

Tabla 8. Promedios para PC de la gráfica atómica del Metal. Metales 2+ con máxima multiplicidad.

Metal	Número Atómico	PC	Promedio $\nabla^2\rho(r)$ PC
Sc	21	(3,-3)	-8.125427
		(3,-1)	-5.976220
		(3+1)	-4.901222

Tabla 8 (Continuación). Promedios para PC de la gráfica atómica del Metal. Metales 2+ con máxima multiplicidad.

Metal	Número Atómico	PC	Promedio $\nabla^2\rho(r)$ PC
Ti	22	(3,-3)	-15.014483
		(3,-1)	-7.528544
		(3+1)	-4.902332
V	23	(3,-3)	-19.159646
		(3,-1)	-14.745119
		(3+1)	-3.196488
Cr	24	(3,-3)	-23.828494
		(3,-1)	-16.953985
		(3+1)	-9.280336
Mn	25	(3,-3)	-24.192787
		(3,-1)	-21.644952
		(3+1)	-20.728385
Fe	26	(3,-3)	-41.839839
		(3,-1)	-27.957666
		(3+1)	-17.442086
Co	27	(3,-3)	-70.803084
		(3,-1)	-29.674482
		(3+1)	-17.373551
Ni	28	(3,-3)	-75.401751
		(3,-1)	-57.155280
		(3+1)	-10.545097
Cu	29	(3,-3)	-83.262177
		(3,-1)	-61.079782
		(3+1)	-34.901616
Zn	30	(3,-3)	-78.438610
		(3,-1)	-73.009691
		(3+1)	-70.316701

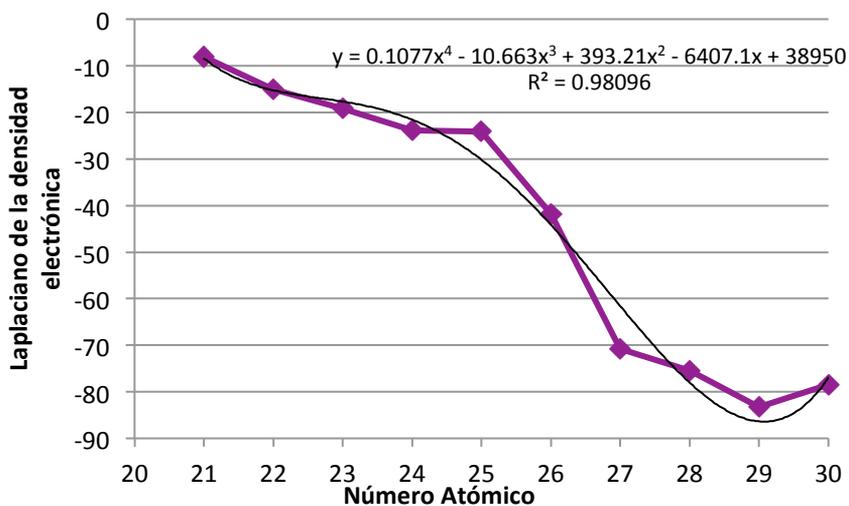


Figura 44. Gráfica de Número Atómico del metal con carga 2+ en el eje x y el promedio del laplaciano de la densidad electrónica para los PC's (3,-3) de la gráfica atómica del metal con carga 2+ en el eje y

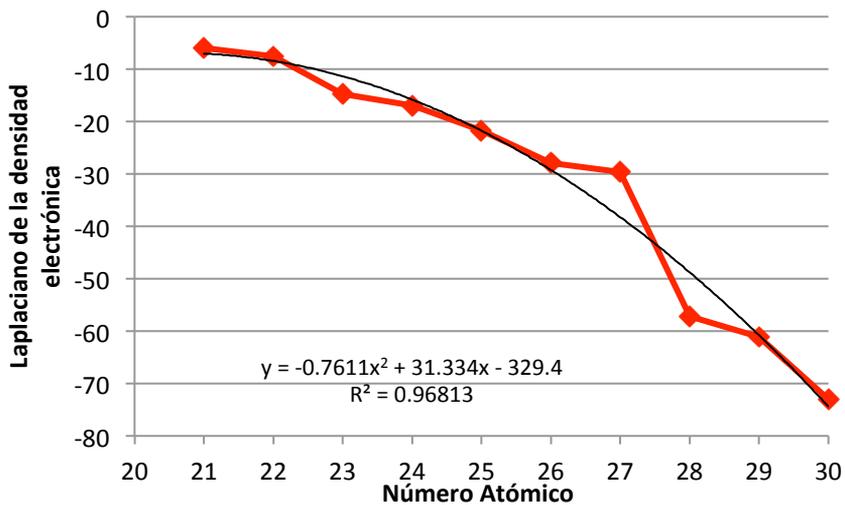


Figura 45. Gráfica de Número Atómico del metal con carga 2+ en el eje x y el promedio del laplaciano de la densidad electrónica para los PC's (3,-1) de la gráfica atómica del metal con carga 2+ en el eje y

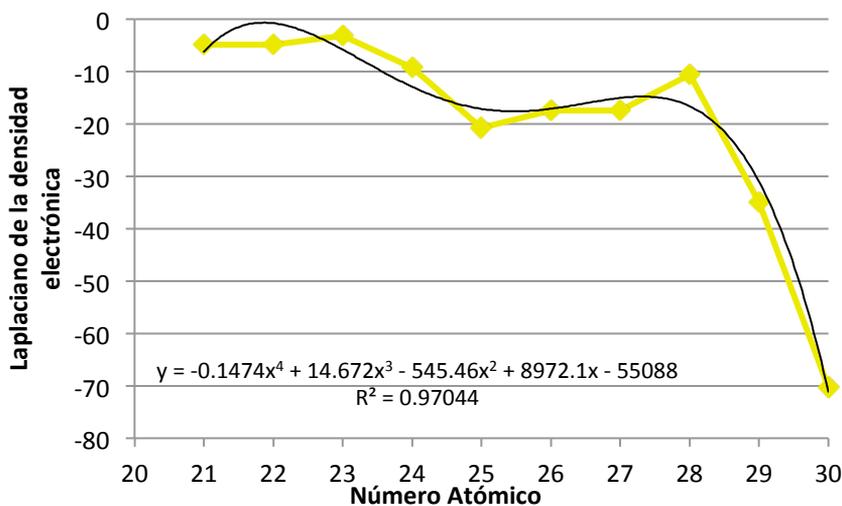


Figura 46. Gráfica de Número Atómico del metal con carga 2+ en el eje x y el promedio del laplaciano de la densidad electrónica para los PC's (3,+1) de la gráfica atómica del metal con carga 2+ en el eje y

En la Figura 44 podemos observar el comportamiento del valor del laplaciano de la densidad electrónica en todos los PC's (3,-3) que conforman la gráfica atómica del metal con carga 2+; sin embargo, aunque se nota un decaimiento en el valor del laplaciano conforme aumenta el número atómico del metal, este comportamiento no es del tipo lineal por lo que la línea de tendencia presentada para ese gráfico es del tipo polinomial de orden 4 ya que es la más adecuada al comportamiento del gráfico (el coeficiente de correlación y la ecuación del gráfico se presentan en la misma figura).

El comportamiento del laplaciano para los PC's (3,-1) se presenta en el gráfico de la Figura 45 y al igual que para los PC's (3,-3) se observa un decaimiento en el valor promedio del laplaciano conforme aumenta el número atómico del metal 2+, con la diferencia de que se trata de un comportamiento del tipo polinomial de orden 2 (el coeficiente de correlación y la ecuación del gráfico se presentan en la misma figura).

En cuanto a los PC's (3,+1) observamos en la Figura 46 un comportamiento totalmente distinto para el promedio del laplaciano en la gráfica atómica

del metal comparado con los PC's (3,-3) y (3,-1). Conforme aumenta el número atómico del metal 2+ se presenta primeramente un incremento en el valor del laplaciano, esto hasta el número atómico 23 que corresponde a V; posteriormente comienza un decaimiento pero a partir del número atómico 25 (Mn) el valor del laplaciano nuevamente comienza a crecer hasta llegar al número atómico 28 (Ni) y para los último tres átomos se observa un decaimiento bastante drástico comparado con los valores anteriores del laplaciano. Por lo descrito con anterioridad, el comportamiento de la gráfica es del tipo polinomial de orden 4.

Por otro lado, en la Figura 24 donde se muestra el gráfico de los promedios de las distancias entre el metal 2+ con máxima multiplicidad y los nitrógenos del ligante, podemos observar un comportamiento relacionado al comportamiento de los PC's (3,+1) (Figura 46); es decir, se observa un comportamiento inverso. En la Figura 24 el comportamiento del metal con número atómico 21 al 23 muestra una tendencia al disminuir la distancia entre el centro metálico y los nitrógenos, posteriormente hasta el número atómico 25 se presenta un aumento en el promedio de distancias, hasta el número 28 nuevamente observamos un decaimiento y para finalizar, los dos últimos átomos presentan nuevamente un crecimiento de la distancia.

Como se ha mencionado, los PC's (3,+1), representan sitios con deficiencia de densidad electrónica por lo que es de esperarse que el valor de éstos sea proporcional al valor de la distancia entre metal – ligante; es decir, entre mayor sea el valor del laplaciano mayor será la deficiencia de densidad electrónica en ese punto. Por lo tanto, al observar un incremento en el valor del laplaciano en la Figura 46, en la Figura 24 observamos un acercamiento entre el metal y los nitrógenos; posteriormente cuando el valor del laplaciano comienza a disminuir, la distancia entre el metal y los nitrógenos comienza a crecer ya que comienza a acumularse densidad electrónica en los huecos de la gráfica atómica del metal dificultando la interacción donador – aceptor, aunque no por ello dejará de haber este tipo de interacción.

Índice Laplaciano

Estudios recientes³⁵ enfocados al análisis de aminoácidos han demostrado la aplicación de la suma del valor absoluto de las cargas atómicas de todos los átomos en la molécula, como una propiedad que permite realizar una medida de la polaridad local de la molécula. Esta suma se denomina Índice de Separación de Cargas (CSI) la cual se define como:

$$CSI = \sum_{\Omega} |q(\Omega)|$$

Esto brinda la posibilidad de realizar un análisis acerca del efecto del disolvente debido al campo electrostático generado por la distribución de carga en el aminoácido.

En esta tesis exploramos la posibilidad de generar un índice similar al CSI pero utilizando los datos obtenidos del laplaciano de la densidad. Debido a que el análisis de datos considerando el promedio tanto para puntos críticos como para distancias no se obtuvo una tendencia sencilla y clara y que pudiera estar totalmente relacionada con la interacción Donador – Aceptor, se propone la integración de un concepto al que denominamos LSI como análogo al término descrito con anterioridad CSI. En este caso con el LSI considera únicamente la cara del poliedro que se encuentra en dirección a un nitrógeno del ligante, una vez elegida una cara del poliedro de la gráfica molecular. El cálculo del LSI se realiza considerando los promedios entre puntos críticos de la misma naturaleza y posteriormente la suma de estos promedios. Matemáticamente el LSI se define como:

$$LSI = \sum \overline{\nabla^2 \rho(r)}$$

Para homogenizar los resultados, todos los complejos con los cuales se realizó el análisis son metales con carga 2+ y máxima multiplicidad posible. Posteriormente la cara de la gráfica atómica elegida es aquella que se encuentre en dirección al axial N12 (de acuerdo al complejo presentado en la Figura 23). La cara del poliedro puede variar dependiendo de cada metal ya que no en todos los casos se trata de un poliedro regular. De forma ideal

la forma en que se considerarían los Puntos Críticos en la Cara del Metal (PCCM) se muestra en la Figura 47, en donde podemos observar un cubo como gráfica atómica. Los PCCM son todos aquellos puntos críticos alrededor de aquel punto crítico al cual apunte directamente el N12.

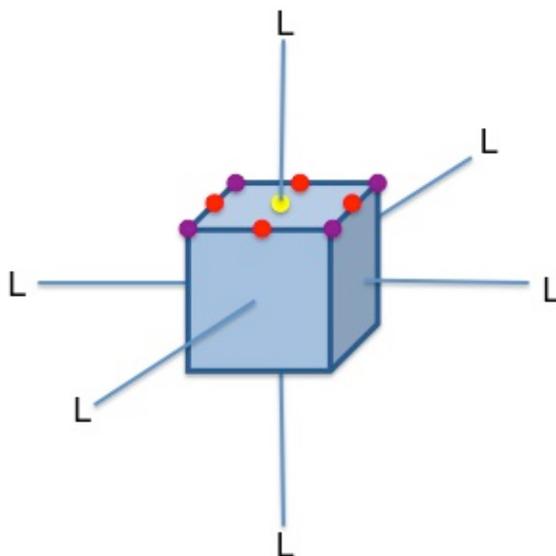


Figura 47. PCCM, gráfica atómica idealizada.

A continuación se presentan tablas con los valores del laplaciano de la densidad electrónica en cada punto crítico que conforman la cara del metal (PCCM) que apunta al nitrógeno 12 (Figuras 33 – 42).

Tabla 9. Laplaciano de la densidad electrónica en gráfica atómica de Sc		
PCCM (3,+1)		
-4.672437		
PCCM (3,-3)		
-7.223007		-9.011883
PCCM(3,-1)		
-5.897153		-5.753066

Tabla 10. Laplaciano de la densidad electrónica en gráfica atómica de Ti			
PCCM (3,+1)			
-4.235211			
PCCM (3,-3)			
-15.188691	-14.722156	-15.132483	
PCCM(3,-1)			
-6.856643	-8.710649	-8.920819	

Tabla 11. Laplaciano de la densidad electrónica en gráfica atómica de V			
PCCM (3,+1)			
-3.257337			
PCCM (3,-3)			
-19.421091	-18.149450	-20.417382	-18.650598
PCCM(3,-1)			
-15.253638	-14.305868	-14.355789	-15.130180

Tabla 12. Laplaciano de la densidad electrónica en gráfica atómica de Cr			
PCCM (3,+1)			
-4.709523			
PCCM (3,-3)			
-23.702396			-23.954623
PCCM(3,-1)			
-18.089357			-18.704493

Tabla 13. Laplaciano de la densidad electrónica en gráfica atómica de Mn			
PCCM (3,+1)			
-20.206970	-20.768535	-20.984944	-20.953084
PCCM (3,-3)			
-24.478705			
PCCM(3,-1)			
-21.570261	-21.599484	-21.919981	-21.200142

Tabla 14. Laplaciano de la densidad electrónica en gráfica atómica de Fe		
PCCM (3,+1)		
-17.371659		-17.513121
PCCM (3,-3)		
-30.249122		-50.120247
PCCM(3,-1)		
		-29.732957

Tabla 15. Laplaciano de la densidad electrónica en gráfica atómica de Co		
PCCM (3,+1)		
		-16.960696
PCCM (3,-3)		
-70.717068	-70.464760	-71.225280
PCCM(3,-1)		
-26.662185	-33.136824	-33.284938

Tabla 16. Laplaciano de la densidad electrónica en gráfica atómica de Ni			
PCCM (3,+1)			
			-10.817031
PCCM (3,-3)			
-75.665189	-72.729356	-78.855844	-74.356599
PCCM(3,-1)			
-58.962980	-55.712837	-56.270540	-57.585222

Tabla 17. Laplaciano de la densidad electrónica en gráfica atómica de Cu		
PCCM (3,+1)		
		-17.172543
PCCM (3,-3)		
-83.348816		-83.175562
PCCM(3,-1)		
-68.101872		-70.481101

Tabla 18. Laplaciano de la densidad electrónica en gráfica atómica de Zn		
	PCCM (3,+1)	
-68.995915	-72.622240	-72.622240
	PCCM (3,-3)	
	-78.754671	
	PCCM(3,-1)	
-73.133460	-72.622240	-72.622240

Tabla 19. Distancia M-N12 (u.a.) y LSI para complejos M(tpen)²⁺, metales con máxima multiplicidad.

Metal	Número Atómico	Distancia M-N12 (u.a.)	LSI
Sc	21	4.347451	-18.6149915
Ti	22	4.251234	-27.412358
V	23	4.145160	-37.178336
Cr	24	4.022279	-46.9349575
Mn	25	4.317773	-66.77955525
Fe	26	4.190039	-88.64847083
Co	27	4.107181	-118.7910477
Ni	28	4.043562	-143.3516728
Cu	29	3.867100	-169.7262185
Zn	30	4.186218	-222.9607827

En la Tabla 19 se muestran la distancia entre el centro metálico y el nitrógeno 12 y los valores correspondientes del LSI. Si analizamos únicamente el valor correspondiente al LSI podemos observar que existe una tendencia a disminuir conforme aumenta el número atómico, esto es más claro en la Figura 48, donde se presenta la gráfica del número atómico en el eje x contra el valor del LSI en el eje y.

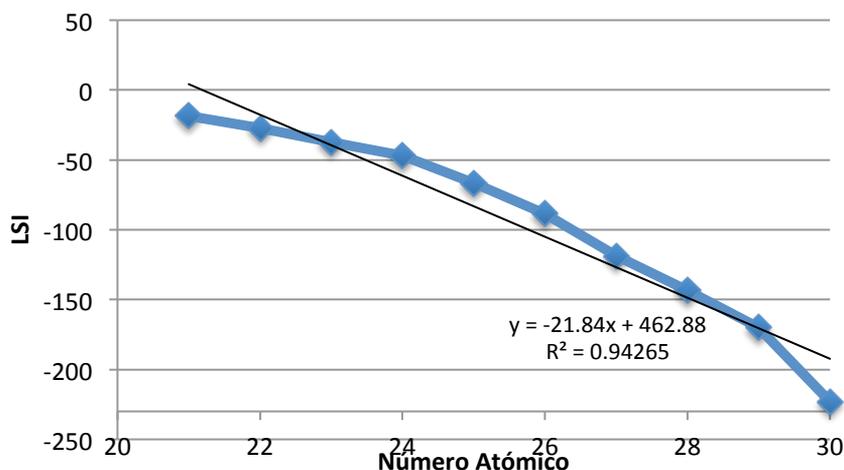


Figura 48. Gráfica de Número Atómico del metal con carga 2+ en el eje x y LSI en el eje y

Graficando el número atómico contra el LSI podemos obtener la siguiente relación:

$$\text{LSI} = -21.84\text{NA} + 462.88 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde podemos observar que conforme se incrementa el número atómico, se tiene un menor valor del LSI. Por otra parte, la relación entre distancia M – N12 y Número Atómico no muestra una tendencia clara (Figura 24). Sin embargo, si dividimos esta serie del bloque d en dos grupos los resultados llegan a presentar tendencia.

En los análisis que involucran la distancia M-N12 se omiten los datos correspondientes para los átomos Mn y Zn, esto como consecuencia a lo descrito anteriormente. La gráfica atómica para estos dos átomos es totalmente diferente a la que llegan a presentar los demás átomos analizados; la interacción entre el centro metálico y el ligante, para el caso de Mn y Zn, no es del todo un comportamiento donador – aceptor ya que el ligante no apunta directamente a un sitio deficiente de densidad electrónica (un punto crítico 3,+1), por el contrario apunta a un sitio de mayor concentración de densidad electrónica (un punto crítico 3,-3). Esto trae como consecuencia una diferencia considerable en cuanto a la

distancia entre el metal y el nitrógeno 12 lo que provoca no se observe una tendencia cuando se incluyen estos átomos en el análisis. Analizando tanto la gráfica atómica como la isosuperficie para Mn y Zn, nos damos cuenta que se trata de una gráfica atómica totalmente simétrica con forma esférica en donde no podría ser localizado un punto deficiente de densidad electrónica ya que esta se encuentra distribuida uniformemente alrededor del metal. Esto como consecuencia de que para Mn^{2+} tenemos una configuración electrónica $[\text{Ar}]d^5$, en donde cada uno de los 5 orbitales d se encuentran semilenos ocupados por uno de los 5 electrones disponibles y así adquirir una máxima multiplicidad; en el caso de Zn^{2+} su configuración electrónica es $[\text{Ar}]d^{10}$, la única opción es tener todos los orbitales d llenos. Gracias a esta distribución de los electrones en los orbitales d de los metales Mn y Zn, podría considerarse la misma identidad en cada uno de los orbitales y como consecuencia la forma esférica de la gráfica atómica.

A raíz de este fenómeno se toman en cuenta dos grupos de átomos sin considerar dentro de ellos a Mn y Zn. El primer grupo lo conforman los átomos de número atómico 21 – 24 correspondientes a Sc, Ti, V y Cr; por otro parte el segundo grupo abarca a los átomos con número atómico 26 – 29 que involucra a Fe, Co, Ni y Cu. En la Figura 49, es posible observar que ambos grupos muestran cierta tendencia, además se comprueba que el valor de la distancia entre el N12 y los átomos de Mn y Zn no puede ser considerado dentro de esta tendencia.

Las Ecuaciones 5 y 6 presentan la relación obtenida para los grupos con número atómico 21 – 24 y 26 – 27 respectivamente. Ambas ecuaciones son muy similares lo que indica que aunque los valores de la distancia M – N12 son desiguales entre los dos grupos de átomos, éstos presentan la misma tendencia conforme aumenta su número atómico. Dicha tendencia es disminuir el valor de la distancia conforme se incrementa el número atómico.

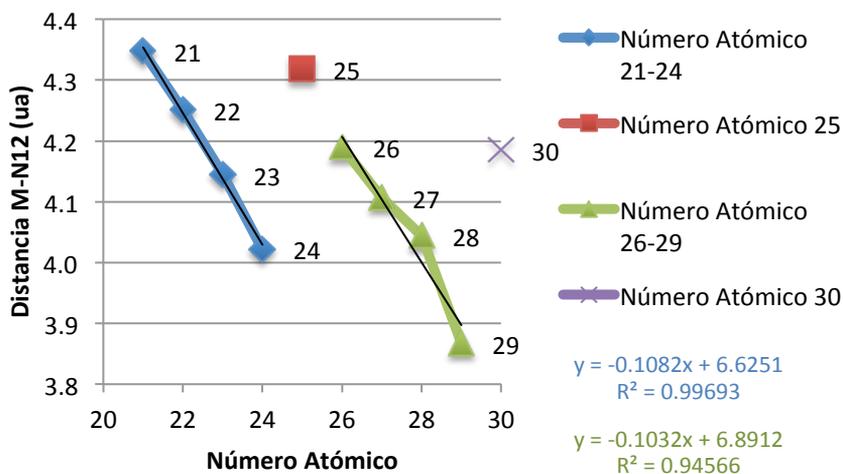


Figura 49. Gráfica de Número Atómico del metal con carga 2+ en el eje x y Distancia M – N12 en el eje y

$$\text{Distancia M-N12} = -0.1082\text{NA} + 6.6251 \quad (\text{Ecuación 5})$$

$$\text{Distancia M-N12} = -0.1032\text{NA} + 6.8912 \quad (\text{Ecuación 6})$$

Si bien resulta interesante encontrar una tendencia conforme aumenta el número atómico, haciendo una relación entre los valores del laplaciano de la densidad electrónica y la distancia que separa al metal del átomo de nitrógeno, como se analizó anteriormente en las Figuras 47 y 48; ahora se expone la comparación entre la gráfica atómica, específicamente los PCCM, y la distancia presentada para cada complejo entre el centro metálico y el N12. En la Figura 50 se muestra la gráfica con el valor de LSI en el eje x y la distancia M – N12 en el eje y.

Al igual que en la Figura 49, en la Figura 50 se observa la tendencia en los grupos conformados por los átomos con número atómico 21 – 24 y 26 – 29, mientras que el comportamiento de Mn y Zn se encuentra fuera de tendencia.

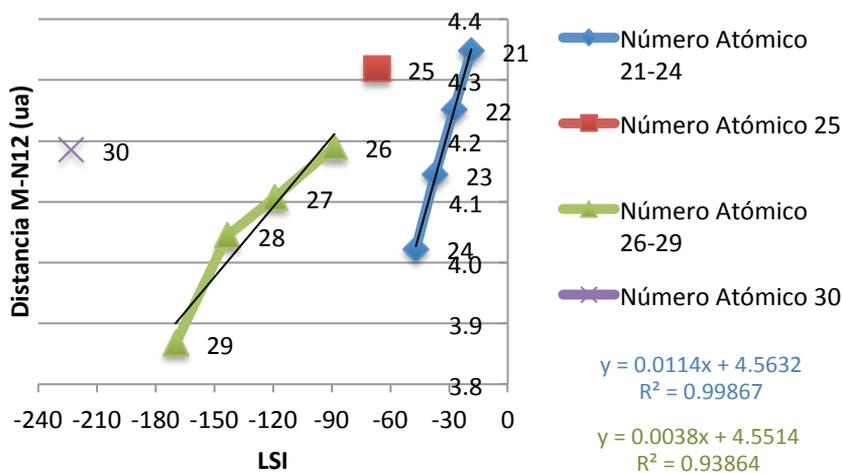


Figura 50. Gráfica de LSI en el eje x y Distancia M – N12 en el eje y. Omitiendo Mn y Zn en ambos grupos de tendencias.

Las Ecuaciones 7 y 8 presentan la relación obtenida para los grupos con número atómico 21 – 24 y 26 – 27 respectivamente, para el valor de LSI contra la distancia M – N12. La ordenada al origen en cada ecuación son muy similares; sin embargo, el coeficiente para el valor de LSI presenta una diferencia significativa, lo que indica un aumento drástico en el valor de LSI entre cada grupo de átomos. Los valores correspondientes al LSI para cada átomo se encuentran en la Tabla 19, donde podemos observar que el grupo 21 – 24 presenta un LSI de -18.615 como valor mínimo y -46.935 como máximo. Por otra parte, el grupo 26 -29 presenta un LSI de -88.649 como valor mínimo (cerca de el doble respecto al valor máximo para el primer grupo) y -169.726 como valor máximo. Este comportamiento lo podemos atribuir a la densidad de carga que se va acumulando conforme aumenta el número atómico y por lo tanto el número de electrones en los orbitales d, lo que trae como consecuencia un aumento en los valores del laplaciano de la densidad electrónica en la cara del metal.

$$\text{Distancia M-N12} = 0.0114\text{LSI} + 4.5632 \quad (\text{Ecuación 7})$$

$$\text{Distancia M-N12} = 0.0038\text{LSI} + 4.5514 \quad (\text{Ecuación 8})$$

Conclusiones

Después del estudio realizado, la primer conclusión a la que podemos llegar es que el ligante tpen ofrece una eficaz herramienta para el análisis de tendencias en metales del primer periodo correspondiente al bloque d, ya que es posible orientar una geometría octaédrica en dichos metales sin excepción, lo que brinda la posibilidad de realizar el análisis de cada metal bajo las misma condiciones de estudio. Además de que los resultados obtenidos optimizando las geometrías de cada complejo son muy cercanos a los datos experimentales reportados en la literatura para algunos de los complejos analizados, esto realizando las respectivas comparaciones entre las distancias del centro metálico a los nitrógenos del ligante.

La distancia fue la primer propiedad analizada individualmente y aunque no hay una tendencia marcada considerando todos los átomos de la primera serie del bloque d, fue posible determinar que la distancia entre el metal y los nitrógenos alifáticos suele ser mayor que la distancia entre el metal y los nitrógenos aromáticos ecuatoriales y estas a su vez que la distancia entre el metal y los nitrógenos aromáticos axiales, por efecto de la distribución (acumulación o deficiencia) de la densidad electrónica en la capa de valencia.

Lo referente al concepto energético indica que la energía electrónica en el punto crítico de enlace presenta una correlación no lineal con el número atómico de los metales analizados, observándose una disminución de H al aumentar el Número Atómico.

En cuanto a la interacción donador – aceptor, todos los complejos cumplen con los parámetros para encontrarse dentro de la clasificación donador – aceptor, según Macchi. Sin embargo los resultados obtenidos arrojan que la interacción en los complejos de Mn y Zn puede no tratarse de un comportamiento típico donador – aceptor, ya que según la distribución de la densidad electrónica alrededor del centro metálico no presenta algún sitio deficiente el cual pueda realizar el papel de aceptor, en cambio, se observa una distribución completamente uniforme lo que trajo como consecuencia la exclusión de estos dos átomos en el análisis de tendencia. Sin embargo las propiedades analizadas en esta sección, no muestran una

tendencia clara en todos los átomos de la primera serie del bloque d, con excepción de la energía electrónica presente entre el centro metálico y los diferentes tipos de nitrógeno en el ligante. Dicha tendencia consiste en una disminución gradual de la energía electrónica conforme aumenta el número atómico del metal y por lo tanto la energía electrónica se encuentra regida por la energía potencial favoreciendo una interacción con mayor contribución covalente.

Las gráficas atómicas obtenidas para los metales con carga 2+ y máxima multiplicidad en el complejo M-tpen presentan cierto patrón en la forma de éstas. Este patrón es repetitivo; es decir, la gráfica atómica de Sc (1 electrón en orbitales d) es parecida a la de Fe (6 electrones en orbitales d) y así sucesivamente hasta llegar al parecido entre la gráfica atómica de Mn (5 electrones en orbitales d) y Zn (10 electrones en orbitales d).

El primer análisis de tendencia que se realizó considerando metales con carga 2+ y máxima multiplicidad, y los promedios de todos los puntos críticos que conformaban la gráfica atómica del metal mostró ciertas tendencias para cada tipo de punto crítico y la distancia. Sin embargo estos comportamientos no eran del tipo lineal sino polinomial de grado 4 para los puntos críticos (3,-3) y (3,+1) y de grado 2 para los puntos críticos (3,-1).

Por otra parte en este análisis se encontró cierta relación entre el comportamiento de los valores promedios del laplaciano de la densidad electrónica en los puntos críticos (3,+1) y los valores promedios de las distancias entre el metal y los átomos de nitrógeno del ligante. Esta relación era del tipo inverso; es decir, al aumentar el valor promedio del laplaciano de la densidad electrónica en los puntos críticos (3,+1) la distancia promedio entre el metal y nitrógenos del ligante se veía disminuida y viceversa.

Introducir el concepto de LSI resulta útil ya que existe una gran variedad en la forma de la gráfica atómica que llegan a presentar los metales, dificultando de esta manera un análisis. También resulta complicado incluir el análisis entre el metal y todos los nitrógenos del ligante al mismo tiempo como consecuencia de la naturaleza y posición de cada uno. Por ello, es más conveniente enfocar el análisis en un átomo de nitrógeno

representativo y por lo tanto elegir la cara de la gráfica atómica que se vea involucrada en la interacción metal – nitrógeno.

De esta forma fue posible encontrar tendencias lineales en el comportamiento de los complejos en estudio en dos grupos, el primero para los metales con número atómico 21 – 24 y el segundo grupo para los metales con número atómico 26 – 29. La primer tendencia encontrada fue analizando la distancia metal – nitrógeno. Se observó que la distancia disminuye conforme aumenta el número atómico del metal, éste fenómeno ocurre para ambos grupos de estudio. En cuanto al laplaciano de la densidad electrónica en los puntos críticos que conforman la cara de la gráfica atómica del metal, a donde apunta un nitrógeno del ligante, la tendencia encontrada fue un decaimiento; es decir, al aumentar el número atómico el LSI disminuía.

En esta tesis se desarrollo un índice que permite encontrar tendencias periódicas lineales en la distancia metal-ligante basado en el laplaciano de la densidad de una cara deficiente en electrones del metal, sin tomar en cuenta el efecto del ligante.

Referencias

- ¹ Bellandi, F.; Fontal, B.; Reyes, M.; Suárez, T.; Contreras, R., Enlace Químico y su Periodicidad. Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química. Universidad de los Andes, **2004**.
- ² Rodríguez, E., Sistema Periódico. Propiedades Periódicas. Enlace Químico y Estructura de la Materia, pp. 28 – 37. **2008**.
- ³ McCleverty, J., Chemistry of the First-row Transition Metals. Oxford Chemistry Primers. Oxford Science Publications, **2007**.
- ⁴ Huheey, J. E., Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad. Cuarta Edición. Editorial Alfaomega. México, **2007**.
- ⁵ Fujihara, T.; Saito, M.; Nagasawa, A., *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, **2004**, 60(2), 262–263.
- ⁶ Blindauer, C. A.; Razi, M. T.; Parsons, S.; Sadler, P. J., *Polyhedron*, **2006**, 25(2), 513–520.
- ⁷ Gagnfi, R. R.; Kreh, R. P.; Dodge, J. A.; Marsh, R. E.; Mccool, M., *Inorganic chemistry*, **1982**, 21, 254–261.
- ⁸ Hureau, C.; Blanchard, S.; Nierlich, M.; Blain, G.; Riviére, E.; Girerd, J.-J.; Anxolabéhère-Mallart, E.; et al., *Inorganic chemistry*, **2004**, 43(14), 4415–4426.
- ⁹ Chang, H.; McCusker, J.; Toftlund, H., *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, 112(3), 6814–6827.
- ¹⁰ Da Luz, D.; Franco, C.; Vencato, I.; Neves, A., *Journal of Coordination Chemistry*, **1992**, 26, 269–283.
- ¹¹ Yoon, D.; Lee, U.; Lee, D., *BULLETIN-KOREAN*, **2005**, 26(7), 1097–1100.
- ¹² Bader, R. F. W., Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Oxford University press: Oxford, **1990**.
- ¹³ Koritsansky, T. S.; Coppens, P., *Chem. Rev.*, **2001**, 101(6), 1583-1627.
- ¹⁴ Cortés, F.; Cuevas, G., Introducción a la Química Computacional. Primera Edición. Fondo de Cultura Económica. México, **2003**.
- ¹⁵ Morse, P.; Feshbach, H., *Methods of Theretical Physics* McGraw-Hill: New York, **1953**; Vol. Part 1.
- ¹⁶ Bader, R. F. W.; Gillespie, R. J.; MacDougall, P. J., The Physical Basis of the VSEPR Model: The Laplacian of the Charge Density. In *Molecular Structure and Energetics*, Liebman, J. F.; A., G., Eds. VCH Publishers Inc.: Fla, **1989**.
- ¹⁷ Bader, R. F. W.; Beddall, P. M., *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 3320.
- ¹⁸ Bader, R. F. W.; Essén, H., *J. Chem Phys.*, **1984**, 80, 1943.

-
- ¹⁹ Sagar, R. P.; Ku, A. C. T.; Smith, V. H., *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 4367.
- ²⁰ Shi, Z.; Boyd, R. J., *J. Chem Phys.*, **1988**, 88, 4375.
- ²¹ Bader, R. F. W.; Heard, G. L., *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111(19), 8789-8798.
- ²² Bader, R. F. W., *J. Phys. Chem, A* **1998**, 102(37), 7314-7323.
- ²³ Bader, R. F. W.; Matta, C. F., *Organometallics* **2004**, 23(26), 6253-6263.
- ²⁴ Pendás, A. M.; Francisco, E.; Blanco, M. A.; Gatti, C., *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13(33), 9362-9371.
- ²⁵ Macchi, P.; Sironi, A., *Coor. Chem. Rev.*, **2003**, 238, 383-412.
- ²⁶ Kovacs, A.; Esterhuysen, C.; Frenking, G., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11(6), 1813-1825.
- ²⁷ Bader, R. F. W., *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12(30), 7769-7772.
- ²⁸ Popelier, P. L. A., *Coor. Chem. Rev.*, **2000**, 197, 169-189.
- ²⁹ Popelier, P. L. A.; Burke, J.; Malcolm, N. O. J., *Int. J. Quantum Chem*, **2003**, 92(3), 326-336.
- ³⁰ Bo, C.; Poblet, J. M.; Bérnard, M., *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 169(1-2), 89-96.
- ³¹ Bo, C.; Sarasa, J. P.; Poblet, J. M., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6362.
- ³² Gillespie, R. J.; Bytheway, I.; Tang, T. H.; Bader, R. F. W., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35(13), 3954-3963.
- ³³ Gillespie, R. J.; Bayles, D.; Platts, J.; Heard, G. L.; Bader, R. F. W., *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102(19), 3407-3414.
- ³⁴ AIMAll (Version 12.11.09), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, **2012** (aim.tkgristmill.com)
- ³⁵ Matta, C. F., & Arabi, A. a., *Future medicinal chemistry*, **2011**, 3(8), 969-994.