

00572

1  
29.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

"ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACTIVIDAD DE LAS ESPECIES  
[Ni(SALEN)], [Ni(SALTM)] Y [Ni(SALTM)(H<sub>2</sub>O)]"

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**  
(QUÍMICA INORGÁNICA)

**P R E S E N T A**  
**SIGFRIDO ESCALANTE TOVAR**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# CONTENIDO

## Página

### **Resumen**

### **Abreviaturas**

<b>Capítulo 1</b>	<b>INTRODUCCION.</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2</b>	<b>ANTECEDENTES.</b>	<b>6</b>
	2.1 Propiedades Magnéticas.	7
	2.2 Presentación del problema de estudio.	9

---

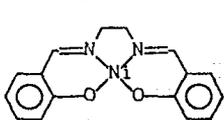
	<u>Página</u>
2.3 Objetivos.	18
Capítulo 3 METODOLOGIA.	20
3.1 Principio de conservación de la simetría Orbital.	21
3.2 Teoría de orbitales frontera.	23
3.3 Principio de ácidos y bases duros y blandos.	28
3.4 Limitaciones.	34
3.5 Hipótesis.	35
3.6 El método Hückel-Extendido.	43
Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSION.	47
Capítulo 5 CONCLUSIONES.	82
REFERENCIAS.	85

---

## RESUMEN

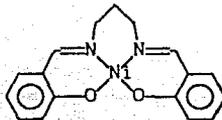
El primer objetivo de este trabajo es, mediante cálculos de orbitales moleculares, tratar de dar apoyo a alguna de las fundamentaciones que ya se han propuesto sobre los factores que determinan que con algunas bases de Schiff el Ni(II) amplíe su esfera de coordinación a cinco y con otras no. Todo esto dentro del marco de un sistema químico específico. El segundo objetivo que se pretende alcanzar es integrar la conducta de este sistema dentro del marco de las teorías actuales sobre reactividad que puedan vincularse con orbitales moleculares como el principio de ácidos y bases duros y blandos.

El presente estudio se centra sobre la reactividad que manifiestan los complejos  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  1 y  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  2. El primero de ellos es muy inerte y no acepta ligantes en posiciones axiales, mientras que el segundo si lo hace.



$[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$

1



$[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$

2

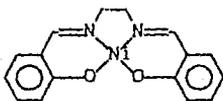
El método de cálculo elegido es el Hückel-Extendido. Para esto se empleó el paquete de programas CACAO.

Se calcularon los complejos 1 y 2 así como sus correspondientes aductos con agua. A partir de los cálculos se obtuvieron las durezas absolutas según la definición de Parr y Pearson. Del análisis de éstas, del de población de Mulliken y de los orbitales moleculares se concluye que no existe, desde el punto de vista electrónico, preferencia por el agua de parte de 1 o 2 ya que : a) La interacción del agua con los complejos es básicamente electrostática y no controlada por orbitales frontera. Ambos complejos presentan con el agua débiles interacciones del tipo duro-blando. b) En términos de orbitales moleculares tanto  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  como  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  presentan una estructura electrónica similar, aunque con una pequeña diferencia en la extensión del enlace  $\pi$  metal-ligante, la cual es menor en  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ . c) Es posible que efectos de malla puedan afectar críticamente la estabilización de los aductos. En el caso de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  los datos de Rayos-X indican que pueden existir puentes de hidrógeno intermoleculares que lo estabilicen.

## ABSTRACT

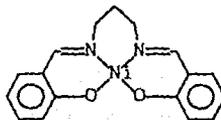
The first goal of this work is, through molecular orbital calculations, try to give some insight to the factors that can make nickel(II) expand the co-ordination sphere from four to five only with certain Schiff bases. All of this, working with a specific chemical system. The second objective pretends to relate the behavior of this system with the theories about reactivity that involve molecular orbitals like the principle of hard and soft acid and bases.

The present study is centered about the reactivity showed by the complexes  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  1 and  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  2. The first one is inert and does not accept ligands in axial positions while the second one does.



$[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$

1



$[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$

2

The method of calculation selected was the Extended-Hückel. The package of programs CACAO was the one used for the calculations.

The compounds 1 and 2 and its corresponding water adducts were calculated. From the results the absolute hardness was obtained according to the definition proposed by Parr and Pearson. From these results, the Mulliken population analysis and the molecular orbitals, it was concluded that there is not from the electronic point of view, a preference for the water molecule in 1 or 2. this statement is supported by: a) The interaction between the complexes and water is basically electrostatic and not controlled by frontier orbitals. Both complexes show weak hard-soft interactions with water. b) In terms of molecular orbitals  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  and  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  show similar electronic structure. However there is a small difference in the magnitude of  $\pi$  bonding between metal and ligand. This is smaller in  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ . c) It is possible that lattice effects determine critically the stability of adducts. X-Ray data show that intermolecular hydrogen bonding is present in  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  and can contribute to stabilize it.

## ABREVIATURAS

UV	ultravioleta
IR	infrarrojo
kK	kiloKaiser
ev	electrón-volt
EH	Extended-Hückel
M.B.	Magnetón de Bohr

# CAPITULO 1

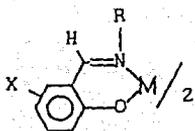
## INTRODUCCION

Tanto las bases de Schiff como sus complejos metálicos se han estudiado extensivamente desde hace ya varias décadas. Se conocen desde el siglo pasado y aún constituyen una veta explotable para los químicos desde muchos puntos de vista.

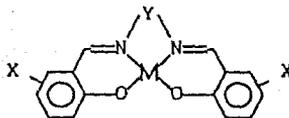
El origen del interés por estos sistemas reside en la versatilidad que manifiestan. En este trabajo se estudian aquéllos cuya fórmula general se presenta en 1b.

Pequeñas variaciones en el N-sustituyente Y o el reemplazo del grupo X por otro muy similar en el esqueleto de el ligante pueden causar un

cambio neto en la estereoquímica de los complejos así como en sus propiedades y comportamiento químico. También son muy sensibles al ambiente molecular y a la temperatura.<sup>1</sup> Si a esto se añade que el metal M, que en este caso es Ni(II), frecuentemente forma complejos que se interconvierten de una configuración a otra,<sup>1</sup> podrá percibirse la variedad de estos sistemas.



1a



1b

Existen muchos trabajos de gran calidad que dan cuenta de la versatilidad de estos compuestos.

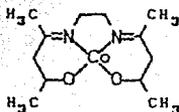
Tal es el caso, por ejemplo, de la controversia originada por los estudios de Willis y Mellor en 1947 y que no concluyó hasta bien entrados los años sesenta, sobre el "comportamiento magnético anómalo" que mostraban los complejos de Ni(II) con salicilaldiminas.<sup>2</sup>

Resulta que ciertos complejos, que eran sólidos diamagnéticos, manifestaban paramagnetismo en solución. En algunos casos el paramagnetismo variaba con la concentración y la temperatura. Los valores

de momento magnético se distribuían en un amplio intervalo según el compuesto. La explicación a este comportamiento tan variable se encuentra en diferentes orígenes, dependiendo de los sistemas particulares de que se trate. Esto se abordará con mas detalle en los capítulos siguientes.

Unos compuestos interesantes de esta familia son los llamados termocrómicos ya que su color varía con la temperatura. Esto se debe a modificaciones de cuadrado a tetraedro, en algunos casos,<sup>3</sup> en otros obedece a equilibrios de espín.<sup>4</sup>

Otros complejos metálicos, con bases de Schiff, de gran importancia son los que se estudian como modelos de biomoléculas. Ejemplo de éstos son los acarreadores sintéticos de oxígeno como el [Co(acacen)] 2 y [Co(Sal<sub>2</sub>en)] que fijan oxígeno molecular reversiblemente.<sup>5</sup>



[Co (acacen)]

2

En particular, en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química se ha realizado la preparación de sistemas con bases de Schiff, específicamente salicilideniminatos de Ni(II).<sup>6</sup>

Estos trabajos han pretendido la obtención de nuevos compuestos y el

estudio detallado de los diversos pasos de las reacciones y de los intermediarios así como nuevas rutas de síntesis para compuestos ya existentes.

En el camino, al tratar de sistematizar los esquemas de reacciones se han puesto de manifiesto, una vez más, interesantes aspectos relacionados con la reactividad de estos sistemas.

Es en este punto donde el presente trabajo pretende hacer su contribución. Se tratará, pues, de dar un apoyo teórico al comportamiento observado experimentalmente.

Este trabajo aborda primordialmente los aspectos relacionados con la reactividad. Los factores estructurales, energéticos y electrónicos se integran con el fin de encontrar una fundamentación de la reactividad que manifiestan los compuestos que serán tratados.

Después de esta breve exposición de motivos se presenta, en el segundo capítulo, el problema a tratar en detalle, así como una revisión de contribuciones previas que pueden ser consideradas antecedentes directos o relacionados de manera importante con el presente estudio.

En el tercer capítulo se describe y fundamenta la hipótesis de trabajo y la metodología elegida para el estudio.

También en él se presenta, muy resumidamente, el método Hückel extendido.

En el capítulo cuarto se presentan y discuten los resultados de los cálculos con relación a la argumentación empleada como punto de partida.

En el quinto capítulo se presenta un análisis de los alcances obtenidos y una discusión de las hipótesis iniciales a manera de conclusión.

## CAPITULO 2

### ANTECEDENTES

Los compuestos que se estudian en el presente trabajo son alquilen-bis (salicilideniminatos) de Ni(II). Constituyen una familia que ha sido estudiada desde hace algún tiempo con diversos enfoques.

Existen estudios de rutas de síntesis, estructurales, cinéticos, espectroscópicos, de estabilidad, de propiedades magnéticas, etc.

Durante las últimas 3 décadas, Holm en Estados Unidos y Sacconi en Italia han realizado, recopilado y difundido gran parte de las investigaciones relacionadas sobre complejos metálicos con bases de Schiff.<sup>1,7,8</sup>

Por mucho tiempo se ha trabajado con series de compuestos análogos tratando de correlacionar cambios en los grupos R, Y ó X (Ver pag. 2)

---

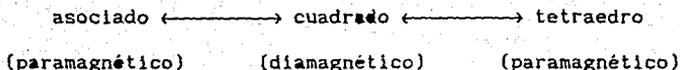
y proponer tendencias en el comportamiento estructural, magnético y espectroscópico.

### 2.1 Propiedades Magnéticas.

Se ha observado que, en condiciones anhidras, los complejos de níquel con ligantes tetradentados son sólidos diamagnéticos y se mantienen diamagnéticos en soluciones con disolventes no coordinantes. Los complejos hidratados, en cambio, pueden ser tanto diamagnéticos como paramagnéticos.<sup>2</sup>

Estudios de susceptibilidad magnética en solución a diferentes temperaturas<sup>50</sup> indican que, en algunos casos, el paramagnetismo se debe a asociación molecular soluto-soluto pues éste disminuye con la temperatura. Esta asociación puede ir mas allá de las especies diméricas. En otros casos se explica por la existencia en disolución de un equilibrio entre la especie cuadrada y la tetraédrica. La evidencia experimental es la siguiente: 1) Los complejos son monoméricos en las condiciones de concentración, temperatura y disolvente en donde manifiestan paramagnetismo. 2) Sus momentos magnéticos se incrementan ligeramente con la temperatura. 3) Sus espectros coinciden con la superposición de los espectros de las especies planas diamagnéticas y de los sólidos paramagnéticos.<sup>7,51</sup>

Estudios exhaustivos han revelado que cuando R es un grupo alquilo o arilo se presenta el equilibrio siguiente:



Este equilibrio se desplazará hacia la derecha o la izquierda dependiendo del disolvente, la concentración y la temperatura.<sup>3</sup>

En disolventes coordinantes pueden formarse aductos octaédricos paramagnéticos.

Anomalías similares se manifiestan en estado sólido. Ocurre que complejos cuyo análisis concuerda con el de especies discretas tetracoordinadas cuadradas muestran, sin embargo, un paramagnetismo que puede ser débil (residual) ó intenso.

En estos casos se ha propuesto la asociación entre moléculas vecinas, a través de interacciones perpendiculares al plano de la molécula, como la responsable de tales efectos. Estas interacciones pueden ser débiles, tipo Van der Waals, o a través de puentes de hidrógeno intermoleculares o llegar inclusive a la formación de dímeros pentacoordinados en el sólido. Cuando este tipo de interacciones se presenta, las propiedades magnéticas se modifican pues se favorecen fenómenos de acoplamiento de espín y equilibrio singulete-triplete.<sup>10</sup> A este último caso pertenecen compuestos aparentemente tetracoordinados que son, en realidad, compuestos adicionalmente coordinados asociados en el sólido por medio de puentes intermoleculares, en algunos casos moléculas de disolvente, que perturban

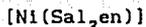
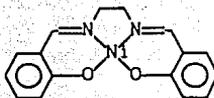
axialmente a orbitales del metal logrando un acercamiento entre el estado de singulete y el de triplete. Esta separación en algunos casos puede ser del orden de  $kT$  (térmico) y, por lo tanto, permitir que los estados  $S=1/2$  y  $S=3/2$  se encuentren poblados parcialmente a temperatura ambiente mediante transiciones de estados de espín :  $S=1/2 \longleftrightarrow S=3/2$ .

Esto da origen a los, así llamados, complejos de entrecruzamiento de espín.

## 2.2 Presentación del problema de estudio.

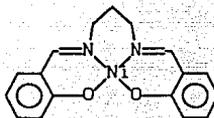
El  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]_3$  es un compuesto reportado hace ya varias décadas y constituye un interesante representante de esta familia desde el punto de vista de su reactividad, ésta es casi nula. Baste mencionar que aún en piridina se mantiene diamagnético y no se ha podido detectar un solvato o aducto de éste. En cambio, se conocen aductos formados a partir de análogos de él, así como de  $[\text{M}(\text{Sal}_2\text{en})]$  donde  $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$  ó  $\text{Zn}$ .<sup>11,12</sup>

Se han reportado, sin embargo, compuestos en donde el  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  completo, actúa como un ligante bidentado frente a cationes alcalinos, lantánidos, estaño, antimonio o carbonilos metálicos; siendo los oxígenos los átomos donadores.<sup>8,13</sup>



3

Uno de los análogos del  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$ , el  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  4, resulta menos inerte y si parece formar aductos.

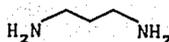


4

Donde :

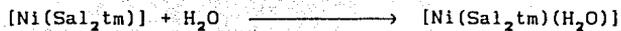


en  
etilendiamina



tm  
trimetilendiamina  
(propilendiamina)

Considérese la siguiente reacción :



Mientras que :



Solamente pueden obtenerse derivados del compuesto que contiene al ligante  $\text{Sal}_2\text{tm}$ , mientras que los intentos realizados para obtener derivados que contengan  $\text{Sal}_2\text{en}$  no han dado resultados, al menos no con  $\text{Ni}(\text{II})$ .<sup>6</sup>

Adicionalmente se ha observado el comportamiento siguiente :



Pareciese como si el complejo  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  fuera tan estable que se forma a la menor oportunidad.<sup>6</sup>

Estos compuestos han sido caracterizados por análisis elemental, difracción de rayos-X y espectrofotometría infrarroja, ultravioleta y visible.<sup>49</sup>

En la tabla 2.1 se presentan algunas características físicas importantes en este contexto y en las figuras 2.1, 2.2 y 2.3, las estructuras obtenidas por rayos-X de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  y  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  respectivamente, junto con las distancias interatómicas alrededor del níquel.<sup>47,48,49</sup>

Es muy importante resaltar aquí que el  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  se encuentra solamente en estado sólido, al disolverlo en cualquier disolvente se convierte en la especie tetracoordinada. Al calentarlo, súbitamente se oscurece a  $60^\circ\text{C}$  ya que pierde la molécula de agua, como lo ha revelado el estudio termogravimétrico.<sup>6</sup>

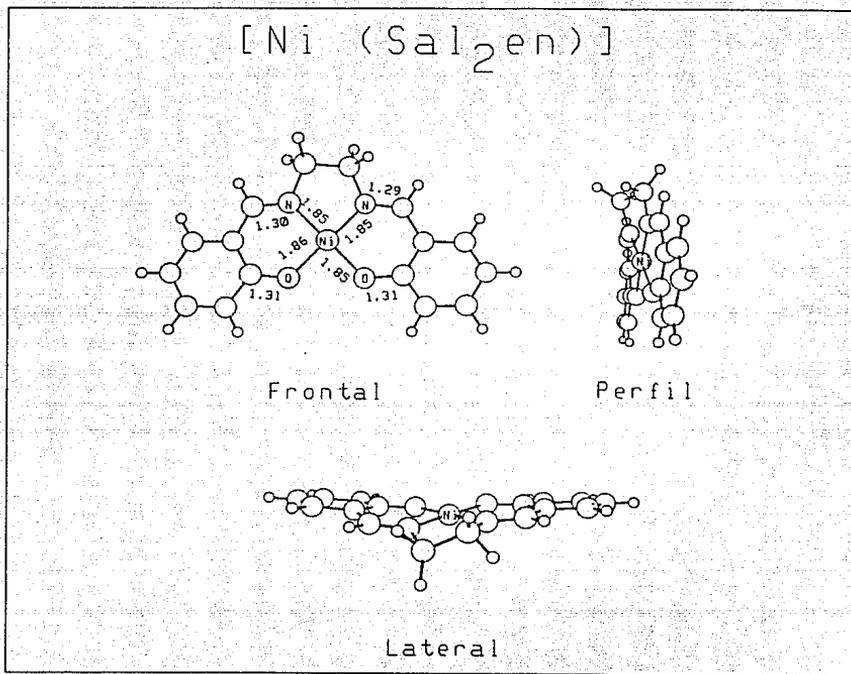


Figura 2.1 Estructura del [Ni (Sal<sub>2</sub>en)].  
(Y algunas distancias interatómicas)

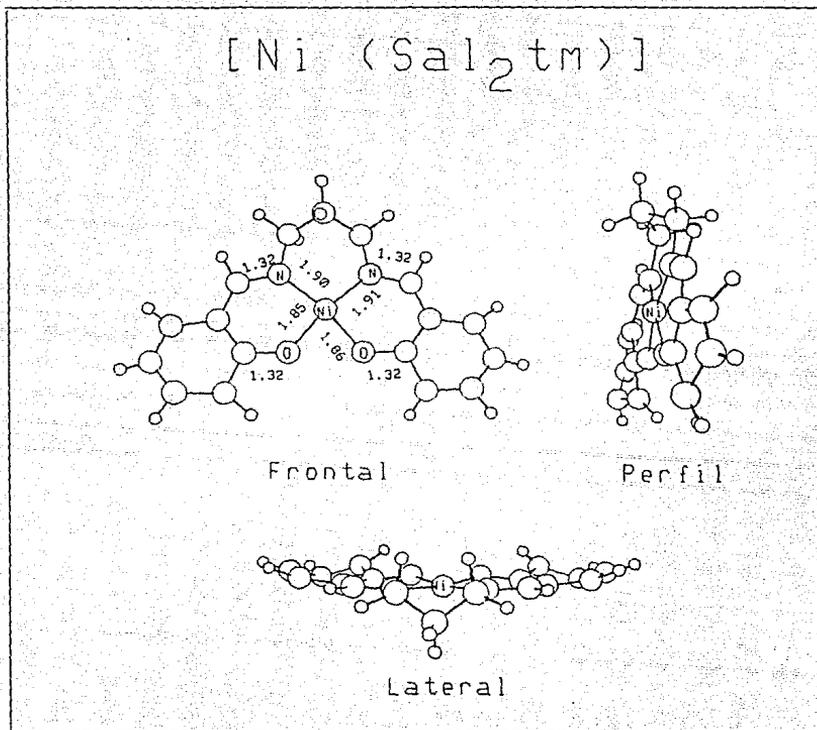


Figura 2.2 Estructura del  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ .  
(Y algunas distancias interatómicas)

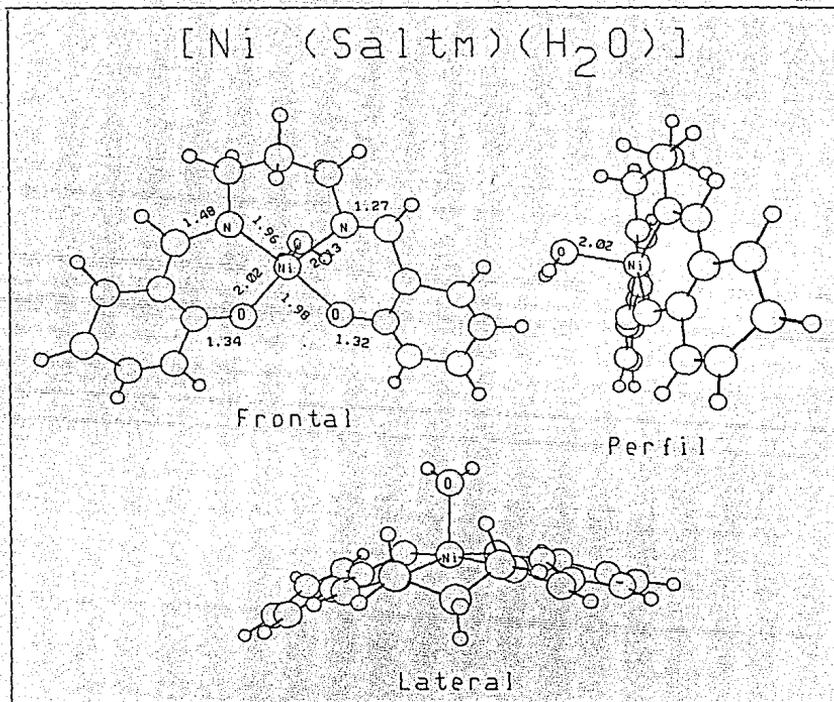


Figura 2.3 Estructura del [Ni (Sal<sub>2</sub>tm)(H<sub>2</sub>O)].  
(Y algunas distancias interatómicas)

Compuesto	Color	$\mu$ (M.B.)	Geometría
[Ni (Sal <sub>2</sub> en)]	rojo	0	cuadrada
[Ni (Sal <sub>2</sub> tm)]	café	0	cuadrada
[Ni (Sal <sub>2</sub> tm) (H <sub>2</sub> O)]	verde	3.2	pirámide cuadrada

Tabla 2.1

Este es el sistema que se pretende estudiar.

Se está pues ante dos compuestos que, siendo aparentemente tan similares, no parecen mostrar la misma habilidad para formar aductos con las posiciones axiales ocupadas.

¿Por qué ocurre esto? ¿Es inherentemente más estable el [Ni(Sal<sub>2</sub>en)] que el [Ni(Sal<sub>2</sub>tm)]? ¿Tiene realmente el [Ni(Sal<sub>2</sub>tm)] una mayor facilidad para coordinar al agua ó solamente está el agua "atrapada" en la malla cristalina? ¿Por qué la presencia de un grupo metileno adicional produce estas diferencias?

Yamada ha realizado un estudio sistemático para conocer el efecto que provoca el cambio en la longitud y tipo de la cadena alifática Y en 1b sobre las propiedades de los complejos resultantes.<sup>14</sup> Su estudio involucra complejos de Cu(II) y Co(II) además de Ni(II).

Entre otras, sus conclusiones son que la habilidad del Ni(II) para

alcanzar un número de coordinación mayor a cuatro son :

- 1) Factores electrónicos (naturaleza del enlace Ni-ligante, electronegatividades del Ni y del ligante, la fuerza del campo, así como la energía de estabilización del campo cristalino)
- 2) Factores estéricos (estructura de los ligantes y efectos de empaquetamiento cristalino).

Hay complejos cuadrados de níquel(II) que muestran poca o ninguna tendencia a combinarse con piridina aún en ausencia de restricciones estéricas. Yamada afirma que un campo fuerte favorecerá la configuración tetracoordinada cuadrada frente a la penta o hexacoordinada ya que la mayor intensidad del campo aumentará la separación de los niveles  $d_{x^2-y^2}$  y el orbital inmediato inferior del ion Ni(II), convirtiéndolo en menos propenso para la formación de un enlace. Se considera que los derivados con Y=dimetileno producen un campo mas fuerte que aquéllos con Y=trimetileno debido a la tensión que produce la cadena de dimetileno en el complejo.<sup>52</sup> Es interesante notar que los máximos de las bandas d-d para [Ni(Sal<sub>2</sub>en)] aparecen a 18.7 kK, o sea a frecuencias considerablemente mayores que para [Ni(Sal<sub>2</sub>tm)] (16.9kK). Adicionalmente, a partir del espectro electrónico puede conocerse la estereoquímica de los complejos. Con base en esto Yamada propone que los complejos con Y=dimetileno permanecen tetracoordinados en piridina, mientras que los que poseen

Y=trimetileno forman complejos hexacoordinados en piridina.

Otro factor importante es el carácter  $\pi$  de los enlaces metal-ligante. Si se presenta extensivamente, favorecerá la configuración tetracoordinada cuadrada sobre la hexacoordinada.

El aumento en el tamaño de cadena de diaminas con salicilaldehído para formar bis-salicilidenediminas como ligantes tetradentados (L) determina, aparentemente, la formación, o no, de complejos de Ni(II) con las posiciones axiales ocupadas. Se forman así compuestos del tipo  $[Ni L]$ ,  $[Ni L H_2O]$  y  $[Ni L X_2]$ . Esta ampliación de la esfera de coordinación da origen a una serie de nuevos compuestos.

De estos estudios se concluye que la pentacoordinación ocurre más fácilmente en complejos de Cu(II) y Co(II) que en Ni(II).

### 2.3 OBJETIVOS.

El primer objetivo que pretende alcanzar este trabajo es, mediante cálculos de orbitales moleculares, tratar de dar apoyo a alguna de las fundamentaciones que ya se han propuesto en el pasado sobre los factores que determinan que con algunas bases de Schiff el Ni(II) amplíe su esfera de coordinación a cinco y con otras no. Todo esto dentro del marco del sistema químico que se ha presentado.

El segundo objetivo que se persigue es lograr una integración de la conducta de este sistema dentro del marco de las teorías actuales sobre reactividad que se puedan vincular con orbitales moleculares.

No se han encontrado, en la literatura disponible, cálculos que aborden este punto, es decir, que intenten establecer un puente entre la conducta experimental, ya mencionada, de estos sistemas y las diferentes explicaciones que, a lo largo de treinta años, se han ido acumulando.

Existen, no obstante, cálculos de orbitales moleculares sobre compuestos con bases de Schiff que analizan otros aspectos. He aquí algunos:

Brown<sup>15</sup> presenta un estudio mediante cálculos CNDO que pretende asignar transiciones en espectros electrónicos de una familia de complejos de níquel con bases de Schiff, entre ellos el  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$ .

Fernández y Salcedo<sup>16,17</sup> reportan cálculos Extended Hückel para evaluar efectos estéricos y electrónicos que se han propuesto como determinantes de las conformaciones de ciertos naftaldiminatos de níquel.

Veillard *et al*<sup>18</sup> realizaron cálculos Ab initio sobre aductos con oxígeno del tipo  $[\text{Co}(\text{acacen})\text{LO}_2]$  donde L es un quinto ligante axial como  $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{CN}^-$  o imidazol. En este trabajo se analiza la estabilidad de estos aductos para diferentes orientaciones de la molécula de oxígeno en el aducto. Se establecen comparaciones y extrapolaciones entre aductos de oxígeno y Fe-porfirinas.

Un cálculo Ab initio que, si bien no es sobre compuestos con bases de Schiff, resulta interesante desde otro punto de vista, es aquél realizado

por Bauschlicher<sup>19</sup> quien falla al predecir la existencia de la especie Ni-H<sub>2</sub>O. Especies similares con Cr, Co, Cu y Zn han sido predichas por cálculos y encontradas experimentalmente. A pesar que el cálculo emplea un conjunto de funciones base muy grande, se pone de manifiesto la importancia de la energía de correlación en el caso del níquel.

Por último vale la pena mencionar un trabajo realizado por Rossi y Hoffmann sobre pentacoordinación<sup>20</sup>. En él se hace un análisis muy profundo desde el punto de vista de orbitales moleculares de los factores que intervienen en la estabilidad de complejos metálicos pentacoordinados. Se discuten geometrías, conformaciones, ocupación de los orbitales d, simetría de los ligantes, etc. Se hará referencia a este trabajo mas adelante.

## CAPITULO 3

### M E T O D O L O G I A

En este capítulo se pretende establecer un marco teórico que relacione la química de los sistemas reseñada en el capítulo anterior, con los cálculos que se discutirán en el próximo capítulo.

Se pueden distinguir, entre otras, tres formas de aproximación importantes para establecer una discusión de la reactividad química:

- 1.- El principio de conservación de la simetría orbital.
- 2.- La teoría de orbitales frontera.
- 3.- El principio de ácidos y bases duros y blandos.

Todas ellas tienen un común denominador: pueden ser discutidas en el contexto de la teoría de orbitales moleculares, consideran fundamentalmente la naturaleza de los reactivos y cómo ésta determina al estado de transición. No se excluyen mutuamente, mas bien resultan de una evolución en la comprensión de los factores que son relevantes en los sistemas reaccionantes. Cada una de las aproximaciones anteriores mantiene una validez independiente de las otras, aunque pueda muchas veces explicarse un mismo hecho por medio de las tres en forma satisfactoria.

No obstante, para lograr una discusión adecuada que pretenda relacionar la química observada en el laboratorio y los cálculos de orbitales moleculares, es conveniente ubicar el análisis del problema dentro del marco de alguna, quizá más de una, de las aproximaciones a la reactividad que se han mencionado.

A continuación se presentan los planteamientos fundamentales que soportan a cada una de ellas.

### 3.1- Principio de conservación de la simetría orbital.

Este es el producto de un concienzudo análisis y la cuidadosa sistematización de una gran cantidad de patrones de reacción realizados por Woodward y Hoffmann en 1965<sup>21</sup> que ha sido aplicado por muchos otros. Ellos proponen un principio fundamental : el de la conservación de la

simetría orbital en reacciones concertadas. En él se establece que las reacciones ocurrirán más fácilmente cuando exista congruencia entre la simetría orbital de los productos y los reactivos. Si esto no se cumple, las reacciones procederán con dificultad. Este principio descansa en el hecho decisivo y esencial que hace que una reacción sea prohibida, es decir, que en el estado de transición exista al menos un orbital que ya no sea enlazante pero que se encuentre a una energía considerablemente mayor.

Otra manera de decirlo es que las reacciones químicas procederán con más facilidad mientras se mantenga el mayor número de enlaces durante la reacción.

Con base en este principio proponen unas reglas de selección que determinan si una reacción es, o no, permitida por simetría.

Para la aplicación de estas reglas deben construirse los diagramas de correlación de orbitales moleculares de los reactivos con aquéllos de los productos. Para esto existen ciertos pasos a seguir que van desde la identificación adecuada de los orbitales que son relevantes, el análisis individual de los procesos básicos de la reacción, así como los elementos de simetría que deben ser considerados para el análisis. Este método puede ser considerado de aplicabilidad general.

Desde esta óptica puede decirse que para que una reacción ocurra con una energía de activación razonable, en el sistema reaccionante, deben

existir estados excitados de baja energía de la misma simetría que el estado basal. Tal reacción, se dice, es permitida por simetría.

Una reacción prohibida por simetría es simplemente aquélla que posee una energía de activación muy alta debida a la ausencia de estados excitados adecuados.<sup>22</sup>

Naturalmente, esto no implica que con un aporte de energía suficiente y ciertas restricciones sobre los sistemas reaccionantes, no puedan darse reacciones prohibidas por simetría ya que el dar energía al sistema provocará que éste adquiera un estado vibracional o electrónico tal que se ocupen estados más altos que posean la simetría apropiada para que una interacción de orbitales ocurra. O sea que de ninguna manera se viola el principio de conservación de la simetría orbital, éste siempre prevalece.

### 3.2- Teoría de orbitales frontera.

Esta es una aproximación a la reactividad química propuesta por Coulson y Longuet-Higgins en el año de 1947 con base en un tratamiento de perturbaciones de la teoría de orbitales moleculares y es mejor conocida como la teoría de orbitales frontera de Fukui por ser éste quien así nombró, en 1952, a los orbitales clave en estos estudios que son: el orbital ocupado de mayor energía y el orbital vacío de menor energía.<sup>23</sup>

Estos orbitales son nombrados comúnmente por sus siglas en inglés: HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Se plantean en esta aproximación las interacciones HOMO-LUMO como las determinantes de la reactividad en una variedad de sistemas por ser dichos orbitales los que, energéticamente, pueden favorecer, o no, la formación de un enlace.

Consideremos la interacción que se da entre los orbitales de dos especies que se aproximan.

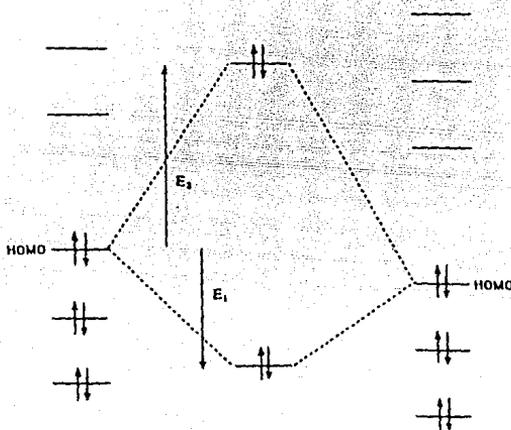


Figura 3.1 Interacción HOMO-HOMO entre 2 moléculas.

Conforme las dos moléculas van aproximándose, los orbitales de cada una sufren una perturbación. Si combinamos, por ejemplo, los HOMOs de cada una, se obtienen una combinación enlazante y una antienlazante. La

figura 3.1 representa una aproximación de estos dos orbitales del estado de transición. La formación del orbital enlazante es exotérmica ( $E_1$ ) mientras que la formación del orbital de antienlace es endotérmica ( $E_2$ ) ya que hay que poner dos electrones en él. La magnitud de  $E_2$  siempre será mayor que la de  $E_1$  en interacciones HOMO-HOMO en particular y, en general, en interacciones orbital lleno-orbital lleno.

Resumiendo, las interacciones orbital lleno-orbital lleno son desestabilizantes ya que aumentan la energía del sistema. Por otra parte las interacciones orbital vacío-orbital vacío no afectan la energía del sistema ya que no hay electrones que ganen o pierdan energía.

En cambio las interacciones HOMO-LUMO si tienen un efecto estabilizante neto ya que, en éstas, el orbital producto de la combinación de antienlace está siempre vacío, ver figura 3.2.

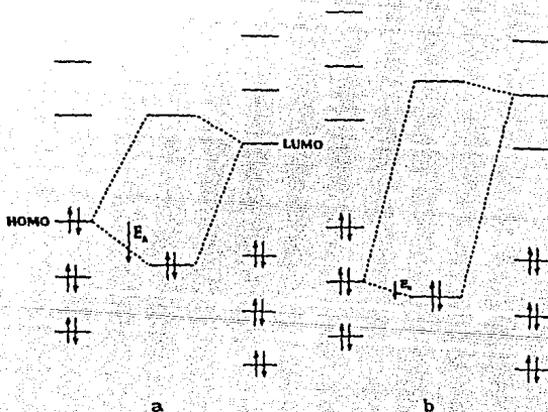


Figura 3.2 Interacciones entre orbitales ocupados y desocupados.

Por otra parte, si consideramos que las interacciones entre sistemas reaccionantes son interacciones ácido-base, nucleófilo-electrófilo, donador-aceptor, entonces las interacciones HOMO-LUMO adquieren una gran importancia.

Empleando teoría de perturbaciones, Klopman<sup>53</sup> derivó una expresión para el cambio en energía ( $\Delta E$ ) cuando se superponen los orbitales de un reactivo con otro. La ecuación es la siguiente :

$$\Delta E = -\sum (q_a + q_b)\beta_{ab} S_{ab} + \sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}} + \sum_r^{\text{ocp. vac.}} \sum_s^{\text{ocp. vac.}} - \sum_s^{\text{vac.}} \sum_r^{\text{vac.}} \frac{2 \left( \sum_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab} \right)^2}{E_r - E_s} \quad (1)$$

1er. término                      2o. término                      3er. término

Donde :

- $q_a$  y  $q_b$             Son las poblaciones electrónicas (frecuentemente llamadas densidades electrónicas) en los orbitales atómicos a y b.
- $\beta$  y S                Son las integrales de resonancia y superposición o traslape.
- $Q_k$  y  $Q_l$             Son las cargas totales sobre los átomos k y l.
- $\epsilon$                       Es la constante dieléctrica total.
- $R_{kl}$                   Es la distancia entre los átomos k y l.
- $c_{ra}$                   Es el coeficiente del orbital atómico a en el orbital molecular r donde r se refiere a los orbitales moleculares de una molécula y s a los de la otra.
- $E_r$                     Es la energía del orbital molecular r.

El primer término es uno de repulsión de capa cerrada de primer orden y proviene de la interacción de los orbitales llenos de una molécula con los orbitales llenos de la otra. El efecto global es antienlazante y puede compararse con la interacción que se daría entre 2 átomos de helio. Su magnitud es grande comparada con la de los demás términos de la ecuación y representa, en buena medida, la entalpía de activación en un gran número de reacciones.

La característica más sobresaliente de este término es que su valor es, generalmente, similar para diversas rutas de reacción. Por lo tanto no puede emplearse para apoyar reactividad diferencial que es precisamente lo que pretende la teoría de orbitales frontera.

No ocurre lo mismo con los otros 2 términos de la ecuación. El segundo término representa la atracción o repulsión coulombica y es de importancia en reacciones donde intervienen iones o moléculas polares.

El tercer término representa la interacción de todos los orbitales llenos con todos los orbitales vacíos de simetría adecuada. Corresponde a una perturbación de segundo orden y es válido solamente cuando  $E_r \neq E_s$ . Para el caso en que  $E_r \cong E_s$ , la interacción queda mejor descrita en términos de transferencia de carga y la perturbación se convierte en una de primer orden de la forma  $\sum_{ab} 2c_{ra} c_{sb} \beta_{ab}$ .

Se observa de lo anterior que son, precisamente, los orbitales HOMO y LUMO aquéllos cuya diferencia  $E_r - E_s$  es la menor y, por lo tanto los que más contribuyen al tercer término de la ecuación.

Los tres términos de la ecuación anterior son de gran importancia conceptual, ya que cuando 2 moléculas coliden, 3 fuerzas principales entran en acción :

- Los orbitales ocupados de una repelen a los de la otra.
- Las cargas positivas de una atraen a las negativas de la otra y repelen a las positivas.
- Los orbitales ocupados (especialmente los HOMOs) de cada una interactúan con los desocupados (especialmente los LUMOs) de la otra, provocando atracción entre las moléculas.

Los planteamientos anteriores han constituido un importante marco de análisis de una enorme variedad de sistemas químicos.

### 3.3- Principio de ácidos y bases duros y blandos.

Este es un concepto empírico introducido por Pearson en 1963<sup>25</sup>, con el que se clasifican los ácidos y las bases de Lewis en dos categorías : duros(as) y blandos(as).

La importancia de esta clasificación reside en el hecho de que los

ácidos duros forman enlaces más fuertes y reaccionan más rápidamente con las bases duras. Igualmente, los ácidos blandos forman enlaces más fuertes y reaccionan más rápidamente con las bases blandas.

En la práctica el caso general no es el de especies duras o blandas puras, más bien, estas características se reparten en una gama continua de especies químicas.

En un ácido duro el átomo aceptor tiene carga positiva grande, tamaño reducido, es poco polarizable y posee electrones externos difíciles de excitar. En un ácido blando ocurre lo opuesto.

En una base dura el sistema donador es de alta electronegatividad, difícil de oxidar, de baja polarizabilidad y posee solamente orbitales vacíos de alta energía. Lo contrario ocurre con las bases blandas.

Las especies duras son, en general, pequeñas y poco polarizables. Las blandas son grandes y muy polarizables, lo cual es acorde con su calificativo.

Aunque Pearson no pretendió dar, inicialmente, una explicación que fundamentara su principio, después, él mismo y otros autores han propuesto justificaciones que vinculan a aquél con conceptos y teorías de carácter cuantitativo.<sup>26</sup>

La teoría de orbitales moleculares contribuye a dar una descripción de

la manera en que opera este elegante principio.

Cuando los orbitales de un ácido duro y una base dura interactúan, el enlace formado será fuerte ya que los orbitales involucrados poseen energías muy diferentes. Esto produce un enlace de tipo iónico. Las reacciones de este tipo son controladas por carga.

Por el contrario, un ácido blando se une fuertemente a una base blanda porque los orbitales involucrados son muy similares en energía. Esto conduce a un enlace de carácter covalente. En este caso se dice que la reacción es controlada por orbitales frontera<sup>27</sup> como se describió en la sección previa.

De acuerdo con el teorema de Koopmans las energías de los orbitales frontera pueden aproximarse por :

$$-E_{\text{HOMO}} = -I$$

I= Potencial de ionización.

A= Afinidad electrónica.

$$-E_{\text{LUMO}} = A$$

Por otra parte:

$$\frac{I + A}{2} = \chi_{\text{Mulliken}}$$

$\chi$ = Electronegatividad.

Estas expresiones permiten establecer relaciones entre una función de respuesta inicial, como la electronegatividad, y los orbitales

moleculares.

Más recientemente, se ha introducido el formalismo de los funcionales de la densidad para el cálculo y análisis de parámetros "clásicos" de reactividad, como los expuestos anteriormente<sup>28,29</sup>, a partir de primeros principios. Este se presenta como una reformulación de la mecánica cuántica que, en lugar de funciones de onda  $\psi_i$ , emplea la densidad de carga electrónica  $\rho(r)$  como entidad fundamental.

De un tratamiento con este formalismo Parr y colaboradores<sup>30</sup> propusieron en 1978 las siguientes expresiones:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\nu} = \left( \frac{\partial E}{\partial \rho} \right)_{\nu}$$

$\mu$  = Potencial químico.  
 $E$  = Energía total.  
 $N$  = Número de electrones.  
 $\nu$  = Potencial externo.

$$-\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\nu} = \frac{I + A}{2} = \chi_{\text{Mulliken}} \quad (2)$$

Se comparan, así, el concepto de potencial químico electrónico alcanzado mediante funcionales de la densidad con la definición de electronegatividad propuesta por Iczkowsky y Margrave<sup>31</sup> y que, al aproximar la pendiente en una curva  $E$  vs  $N$  por diferencias finitas, se convierte en la definición de Mulliken de electronegatividad.

En 1983 Parr y Pearson<sup>32</sup> proponen una definición de dureza absoluta  $\eta$  mediante la expresión siguiente:

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = \frac{I - A}{2} \quad (3)$$

La segunda parte de la ec. (3) se obtiene similarmente mediante una aproximación por diferencias finitas a la segunda derivada de la función  $E(N)$ .

Combinando las ecuaciones (2) y (3) obtenemos :

$$2\eta = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v = - \left( \frac{\partial \chi}{\partial N} \right)_v \quad (4)$$

La cual resulta interesante ya que presenta a la dureza como una medida de la resistencia del potencial químico frente a un cambio en el número de electrones. Esto es acorde con el significado común de la dureza como una resistencia ó rigidez frente a la deformación.

En la figura 3.3 se presenta un diagrama de niveles de energía de orbitales para una molécula de capa cerrada en donde  $I = 10$  ev y  $A = -2$  ev. En él se ubican la dureza y la electronegatividad de acuerdo a las ideas presentadas previamente.

Esto constituye un puente útil entre la información que se obtiene de los cálculos de orbitales moleculares y los conceptos, así llamados, de respuesta inicial global que se han presentado.

Resumiendo :

- Los ácidos duros tienen LUMOs de alta energía y las bases duras HOMOs de baja energía. Las especies duras se caracterizan por tener una gran separación HOMO-LUMO, las blandas poseen una separación pequeña.

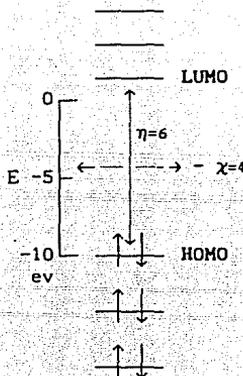


Figura 3.3. Diagrama de energía orbital ubicando  $\chi$  y  $\eta$  para una molécula de capa cerrada.

Se han propuesto diversos criterios con la finalidad de crear una escala numérica absoluta de blandura y dureza.<sup>26,33</sup>

En la actualidad las ideas anteriormente expuestas se manejan simultáneamente como herramientas en la discusión de la reactividad química. Este discurso no se ha agotado, tiene mucha actualidad y, con

toda probabilidad, aún mucho que decir.

Se integran así: teoría de perturbaciones para moléculas, teoría de funcionales de la densidad, electronegatividad, dureza y orbitales frontera en un solo discurso conceptualmente muy rico y, potencialmente, de amplísima aplicabilidad.

#### 3.4- LIMITACIONES.

Dentro de estas tres formas de aproximarse a la reactividad química se ignoran o subestiman factores que influyen en la reactividad.

En el caso del principio de conservación de la simetría orbital y en la teoría de orbitales frontera se ignoran aspectos como la variación de la tensión de la estructura sigma, excepto para la contribución de los orbitales frontera. No incluye factores que afectan la entropía de activación como los efectos del disolvente. Por último, los factores estéricos son ignorados.

Por su parte, el principio de ácidos y bases duros y blandos posee la ventaja de ser de origen empírico y, por lo tanto, en él están incorporados factores que afectan la reactividad, aunque no de manera explícita. Recientemente, con las ideas sobre durezas absolutas y su cuantificación, los diversos factores se han empezado a tratar explícitamente y las omisiones a ser analizadas.

### 3.5- HIPOTESIS.

Se está frente a unos compuestos en los que sobresale una diferencia de comportamiento químico: El compuesto  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$ , a pesar de los intentos realizados hasta ahora para obtener aductos con  $\text{H}_2\text{O}$ , piridina, bipyridina y fenantrolina no han dado resultados. Mientras que el compuesto  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ , que difiere del anterior por solamente un grupo metileno si los acepta.<sup>46</sup>

En el  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  se observa que el átomo de oxígeno del agua se encuentra a una distancia que bien puede ser de enlace (2.02 Å). Baste decir que análogos pentacoordinados de cobre y zinc presentan distancias metal-oxígeno de 2.53 y 2.03 Å respectivamente.<sup>11,55</sup> Este sólido posee un color característico (verde) que no posee el análogo sin agua (café) y es paramagnético mientras que el análogo sin agua es diamagnético. Todo indica que se trata de un compuesto pentacoordinado de alto espín con geometría de pirámide de base cuadrada.

Un hecho importante que no puede ignorarse es que en la estructura cristalina de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  existen puentes de hidrógeno intermoleculares como se ve en la figura 3.4. La interrogante en este punto es si este solo efecto es el responsable de la existencia del compuesto, o si hay una componente electrónica que pueda contribuir a la estabilización de un compuesto que, de otra manera, no podría existir.

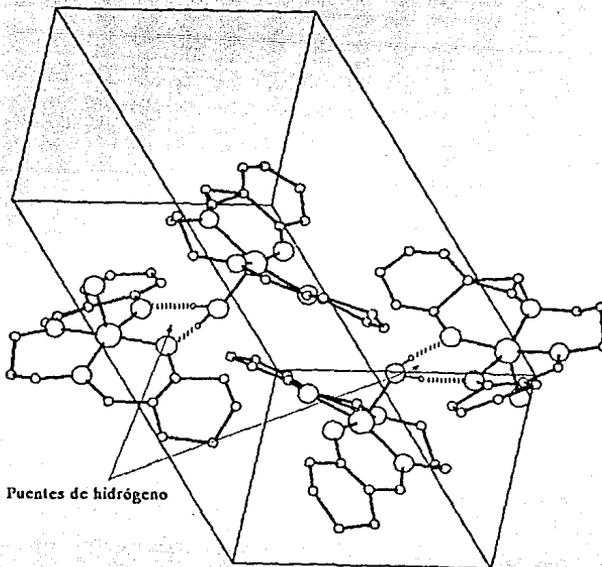


Figura 3.4 Celda unitaria del  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$

Sin dejar de considerar estos puentes de hidrógeno, lo segundo también puede influir en la diferencia de reactividades observadas, por 3 razones :

- 1.- Con  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  se han aislado especies con las posiciones axiales ocupadas como el  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{fen})]^{46}$  o solvatos con piridina<sup>7</sup> y agua.

2.- Si los puentes de hidrógeno intermoleculares fueran los únicos responsables de la formación del compuesto pentacoordinado, entonces existiría el análogo  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$ , ya que en éste también pueden disponerse las moléculas de tal manera que se den interacciones de puentes de hidrógeno intermoleculares.

Sin embargo, este compuesto no se obtiene, ni ningún otro con las posiciones axiales ocupadas. En cambio se conocen análogos de  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$ .<sup>7,12,14,34,35</sup>

3.- Los anillos de 5 miembros de cadena alifática, como en  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  son más estables que los de seis, como en  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ .<sup>36</sup>

Se propone, pues, que hay una clara diferencia de reactividad entre el  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  y  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  que se intentará explicar.

Antes de presentar la hipótesis que apoye esta diferencia, conviene analizar con más detalle los factores que participan en la formación de complejos pentacoordinados:

Aunque es cierto que encontrar níquel(II) pentacoordinado es más bien raro, como lo es la pentacoordinación misma, el hecho es que se presenta.<sup>37</sup> Cuando esto ocurre las posibilidades geométricas son diversas ya que cada geometría reside en mínimos de energía conectados a través de una superficie de potencial generalmente muy suave.<sup>20</sup>

Se presentan geometrías de bipirámide trigonal (simetría  $D_{3h}$ ), pirámide cuadrada (simetría  $C_{4v}$ ) y estados intermedios.

Considerando solamente repulsiones entre pares electrónicos, resulta más estable la geometría de bipirámide trigonal. Esto se modifica cuando empezamos a tratar con compuestos que contienen orbitales d semillenos, ya que aquí se agrega otro factor que hay que considerar, que es el de la energía de los niveles d en función de su ocupación.<sup>37</sup>

La geometría  $C_{4v}$  se presenta como pirámide cuadrada de base plana o una en la que el átomo metálico se encuentra ligeramente por encima del plano de los átomos donadores. (Ver figura 3.5)

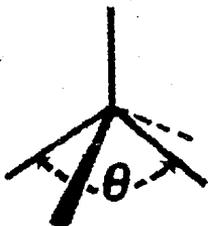


Figura 3.5 Pirámide de base cuadrada.

Cuando el ángulo  $\theta$  es  $180^\circ$  es el caso extremo de geometría de pirámide cuadrada de base plana. Este ángulo tendrá el valor que corresponda a la conformación más estable. Esta conformación estará en un equilibrio entre la energía de los niveles para ese ángulo y la ocupación de los mismos. Para el caso  $d^8$  la conformación óptima se da para  $\theta=164^\circ$ .

La estabilidad de los complejos pentacoordinados, su geometría, el carácter y la fuerza de los diferentes enlaces, así como la preferencia de sustituyentes  $\sigma$  ó  $\pi$  dependiendo de la ocupación de los orbitales d del metal han sido analizados por Rossi y Hoffmann.<sup>20</sup>

Para el caso del níquel(II), de configuración  $d^8$ , geometría de pirámide cuadrada, con el metal ligeramente arriba del plano basal ( $\theta < 165^\circ$ ), resulta que el enlace apical es más débil que los enlaces basales. Los donadores fuertes, en general prefieren la posición apical, sin embargo en el caso  $d^8$  son los ligantes más electronegativos los que prefieren esta posición.

En la figura 3.6 se muestran las tendencias en la fuerza de los enlaces  $\sigma$  metal-ligante y las preferencias de los sustituyentes  $\sigma$  dependiendo de la ocupación.

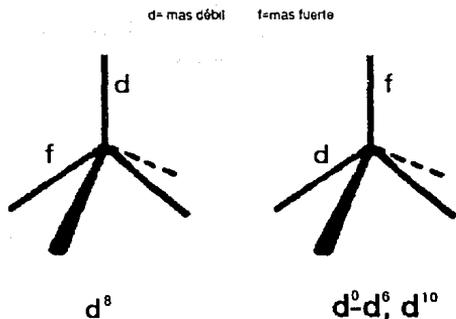


Figura 3.6 Fuerza del enlace  $\sigma$  metal-ligante.

Para el caso  $d^8$  la posición apical es preferida por los aceptores  $\sigma$  y las basales por los donadores. Lo contrario ocurre para los casos  $d^0-d^6$

y  $d^{10}$ .

Los sustituyentes  $\pi$  conforman una gama mucho más amplia de factores que deben incluirse en el análisis tales como si son aceptores o donadores, de una cara o cilíndricos, axiales o basales, dentro de estos últimos tenemos los perpendiculares o paralelos al pseudo eje  $C4v$ . El grado de interacción de éstos con la estructura dependerá también de la ocupación y de la conformación.

Puede decirse que :

Un aceptor o donador  $\pi$  de una cara en posición basal tendrá más interacción cuando esté orientado paralelo al pseudoeje  $C4v$ , sin embargo la orientación que adquiera dependerá del número de electrones  $d$ . Por ejemplo para un complejo  $d^8$  de bajo espín, un sustituyente aceptor preferirá la orientación paralela mientras que un donador preferirá la perpendicular.

Un aceptor o donador  $\pi$  cilíndrico presenta mayor interacción en posición basal para  $\theta=180^\circ$ . Conforme disminuye el ángulo  $\theta$  la interacción disminuye hasta invertirse esta tendencia a  $\theta \approx 175^\circ$  para los donadores y a  $\theta \approx 160^\circ$  para los aceptores, en donde la interacción es mayor en la posición apical.

Se debe añadir otro factor a los ya mencionados y es aquél que se presenta cuando se forma un complejo pentacoordinado por adición de un quinto ligante, débilmente unido, a un complejo cuadrado plano fuertemente enlazado por medio de un sistema  $\pi$ . En este caso se verá

favorecida la geometría de pirámide cuadrada debido a los requerimientos de coplanaridad del sistema  $\pi$ . Este es precisamente el caso de los compuestos que aquí se presentan.

Si se aplica este análisis al presente estudio, resultaría que las exigencias estéricas de estos sistemas imponen una conformación que, a su vez, determina la distribución de niveles (ver figura 3.7). Esto afecta la estabilidad de los complejos resultantes haciendo desfavorable la existencia de un complejo pentacoordinado a partir de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$ .

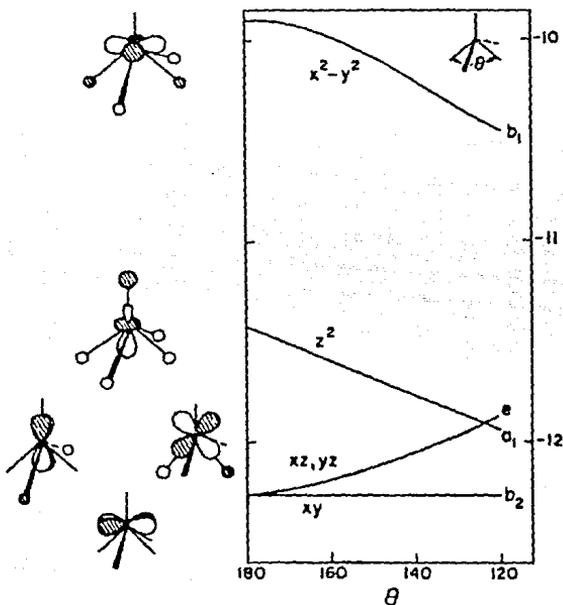


Figura 3.7 Niveles de energía en función del ángulo basal  $\theta$ .

Hay que precisar que las tendencias descritas anteriormente presentan inquietantes excepciones.<sup>37</sup>

Por otra parte, en el capítulo 2, se mencionó que la fuerza del campo determina la ampliación o no de la esfera de coordinación y que, en el caso que aquí se presenta, el campo es mayor para el  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  que para el  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  ya que en éste existe mayor tensión en la estructura. El hecho que para el primero se observen transiciones d-d a frecuencias mucho más altas que para el segundo es el argumento de Yamada para la afirmación anterior.<sup>14</sup>

Regresando al presente estudio, de ser cierto esto, significaría que la separación entre los niveles involucrados en esas transiciones se reflejaría en las energías obtenidas en los cálculos.

A continuación se propone la tesis que soporta esta diferencia y que será discutida, con los resultados de los cálculos, en el próximo capítulo.

- Considerando al agua como una base dura y un ligante donador débil de tipo n, muy elementalmente puede decirse que el complejo  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  deberá ser un ácido duro o, por lo menos, más duro que el  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  si ha de preferir al agua. El compuesto formado, por lo tanto, se dará a partir de una interacción básicamente electrostática.

- En términos de orbitales frontera significaría que la separación HOMO-LUMO del agua deberá estar mas cercana a la del  $[Ni(Sal_2tm)]$  que a la del  $[Ni(Sal_2en)]$ .
- El efecto de las interacciones  $\pi$  en  $[Ni(Sal_2en)]$  deberá ejercer un papel importante en su estabilidad frente a la del  $[Ni(Sal_2tm)]$  como lo afirma Yamada y lo analizan Rossi y Hoffman.
- También deberá ser cierto que un orbital primordialmente de carácter  $d_{x^2-y^2}$  deberá tener mayor energía en  $[Ni(Sal_2en)]$  que en  $[Ni(Sal_2tm)]$  debido a las diferencias en la intensidad del campo.

Las 4 condiciones anteriores son una manera de decir que existe una diferencia de reactividad entre estos dos compuestos que obedece a diferencias electrónicas intrínsecas y que los coloca en lugares diferentes desde el punto de vista de los conceptos químicos presentados. Todo esto se intentará apoyar con cálculos de orbitales moleculares.

### 3.6- El Método Extended-Hückel.

A continuación se presenta, muy resumidamente y de manera no formal, la teoría Hückel extendida. La intención es mostrar sus fundamentos y establecer el nivel de aproximación en que se encuadra.

Este es un método semiempírico de orbitales moleculares propuesto por

Hoffmann en 1963, con base en trabajos anteriores de Mulliken, Wolfsberg y Helmholtz, como una extensión a la teoría de Hückel sobre sistemas de electrones  $\pi$ .<sup>38</sup> De su primera versión a la fecha se le han hecho modificaciones, refinamientos y adiciones, aunque manteniendo siempre las proposiciones fundamentales.

La generalización consiste en proponer un Hamiltoniano efectivo que separa los electrones de core de los de valencia. Los primeros quedan representados por un potencial constante y solamente se tratan explícitamente a los electrones de valencia. De esta forma se incorporan los electrones sigma que no estaban contemplados en la teoría Hückel simple.

Los orbitales moleculares se expanden como combinaciones lineales de los orbitales atómicos de valencia.

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \phi_j \quad (2)$$

Las funciones base  $\phi_j$  que se emplean en este caso son orbitales tipo Slater.

Al minimizar la energía total, se generan el conjunto de ecuaciones de Hückel (3).

$$\sum_{i=1}^n [H_{ij} - ES_{ij}] c_{ij} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (3)$$

Donde:

$c_{ij}$  = coeficiente correspondiente al  $j$ ésimo orbital atómico del  $i$ ésimo orbital molecular.

$H_{ij}$  = elemento de matriz del Hamiltoniano.

$S_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\tau$  = integral de superposición (traslape).

Los elementos  $H_{ii}$  son aproximados empíricamente como energías de ionización del estado de valencia.

Los elementos  $H_{ij}$  se aproximan mediante la relación de Wolfsberg-Helmholtz:

$$H_{ij} = 0.5K(H_{ii} + H_{jj})S_{ij} \quad (4)$$

ó mediante una expresión alternativa (5) que da un peso mayor a las contribuciones de los orbitales más contraídos. Esta suposición es especialmente adecuada para moléculas con metales de transición.

$$H_{ij} = 0.5K'(H_{ii} + H_{jj}) \quad (5)$$

Donde:

$$K = 1.75$$

$$K' = K + \Delta^2 + \Delta^4(1-K) \quad ; \quad \Delta = \frac{H_{ii} - H_{jj}}{H_{ii} + H_{jj}}$$

Las integrales  $S_{ij}$  se evalúan numéricamente todas.

Para resolver las ecuaciones (3) se obtienen, primeramente los valores de la energía igualando a cero el determinante secular

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (6)$$

Las energías obtenidas se sustituyen en la ecuación (3) para determinar, mediante una diagonalización, el conjunto de coeficientes  $c_{ij}$ .

En la versión empleada, las funciones de onda resultantes se someten a un análisis de población de Mulliken que proporciona las poblaciones de traslape y la distribución de carga por átomo.

En Hückel-Extendido (EH) se desprecia totalmente la repulsión coulombica internuclear. El cálculo no es de tipo autoconsistente (SCF) donde se obtienen los coeficientes que minimizan la energía. Además, en EH el cálculo se aplica sobre una sola configuración.

Con estas aproximaciones se pueden abordar adecuadamente moléculas de capa cerrada, en estado basal, donde no haya enlaces muy polares. Se pueden analizar tendencias, conformaciones, barreras rotacionales, interacción entre orbitales, etc.

Por las aproximaciones mencionadas, el método es esencialmente cualitativo, no puede aplicarse a problemas de espectroscopía.

A continuación se discuten estas ideas con base en los resultados de los cálculos.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSION

Se realizaron cálculos del tipo Extended Hückel con el programa ICONS<sup>39</sup> y con un paquete de programas denominado CACAO<sup>40</sup> que, además del cálculo mismo, permite generar diagramas de interacción de orbitales, diagramas de Walsh y gráficas tridimensionales de los orbitales moleculares obtenidos, entre otras opciones. Se puede realizar el cálculo por fragmentos de la molécula y también pueden realizarse cálculos en secuencia automática, variando distancias y ángulos.

La versión VAX del ICONS se adaptó a computadoras Burroughs 7800 y A12. Ambas son equipos centrales grandes y se aprovecharon para los cálculos

con iteración de carga y ocupación orbital no basal, ya que éstos demandan mas tiempo de procesador y memoria.

El paquete CACAO se instaló en una microcomputadora Olivetti M380-XP1 que es de tipo PC.

Las coordenadas cristalinas<sup>41</sup> se capturaron con un programa de graficación de moléculas, denominado MOLECULAR GRAPHICS<sup>42</sup>, que las transforma a coordenadas cartesianas y permite la manipulación de la molécula para colocarla en la orientación deseada.

Como el programa CACAO requiere la estructura de la molécula en coordenadas internas, no en cartesianas, se desarrolló el programa CRIZ<sup>56</sup> en QUICK BASIC que, a partir del archivo generado por MOLECULAR GRAPHICS, produce la llamada matriz-Z que constituye el archivo de entrada al paquete CACAO.

Los parámetros atómicos del níquel fueron tomados a partir de un desarrollo con funcionales de la densidad realizado por Vela y Gázquez.<sup>43</sup>

En este tratamiento se empleó el formalismo de Kohn-Sham dentro de la aproximación de densidad local de Gunnarson y Lundquist. En este estudio en particular se usaron parámetros específicos para el estado de valencia del níquel en los que, adicionalmente, se incorporó el campo producido por los átomos vecinos al níquel mediante una esfera de Watson.<sup>16</sup> La elección de parámetros es determinante en los resultados que se obtengan. Se eligieron éstos por ser producto de un cálculo específico para el

ambiente en que se encuentra el níquel en los complejos que aquí se tratan. En todos los cálculos se emplearon fórmulas pesadas para evaluar las  $H_{i,j}$ .

Para iniciar la discusión de las hipótesis, a continuación se analizan los resultados obtenidos.

La tabla 4.1 contiene los valores del ángulo  $\theta$  para los complejos, a partir de datos de difracción de rayos X.

Compuesto	$\theta$ (promedio)
$[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$	$178.51^\circ$
$[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$	$167.79^\circ$
$[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$	$164.93^\circ$



Tabla 4.1

De la tabla 4.1 se puede establecer una diferencia clara entre el complejo que contiene  $\text{Sal}_2\text{en}$  de los que contienen  $\text{Sal}_2\text{tm}$ . Estos últimos tienen, respectivamente, una geometría cuadrada y de pirámide de base cuadrada no planas mientras que aquél es casi plano. La rigidez de estos ligantes tetradentados determina, en gran medida, la geometría de los complejos.

Esto coloca al  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  en un lugar aparte de los otros dos compuestos según el análisis realizado por Rossi y Hoffmann sobre la

naturaleza del enlace en complejos pentacoordinados.<sup>20</sup> De este análisis se encuentra que para un complejo  $d^8$ ,  $ML_5$ , con simetría  $C_{4v}$ , el ángulo óptimo es  $\theta = 164^\circ$ . (Ver Figura 3.5)

Desde este punto de vista podría pensarse que el compuesto  $[Ni(Sal_2tm)(H_2O)]$  posee una geometría que está precisamente en el ideal teórico. Siguiendo esta línea de pensamiento, se diría que un posible aducto de  $[Ni(Sal_2en)]$  con agua quedaría lejos de la conformación mas estable. Sin embargo no debe pasarse por alto que ese ángulo óptimo de  $164^\circ$  fue propuesto considerando solamente donadores de tipo  $\sigma$ .

En la tabla 4.2 se presentan las energías de los orbitales frontera para las especies involucradas con estos sistemas. Para que la discusión sea consistente se ha incluido el cálculo del hipotético aducto  $[Ni(Sal_2en)(H_2O)]$ .

M O L E C U L A	$E_{TOTAL}$	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$\Delta_{HOMO-LUMO}$
$H_2O$	-161.25	-14.8000	-0.20550	-14.59450
$[Ni(Sal_2en)]$	-1959.26	-10.9360	-9.52600	-1.41000
$[Ni(Sal_2tm)]$	-2062.03	-10.9580	-9.78300	-1.17500
$[Ni(Sal_2tm)(H_2O)]$	-2223.34	-10.4030	-9.80900	-0.59400
$[Ni(Sal_2en)(H_2O)]$ (ficticio)	-2120.19	-10.2020	-9.52400	-0.67800

Energía en ev.

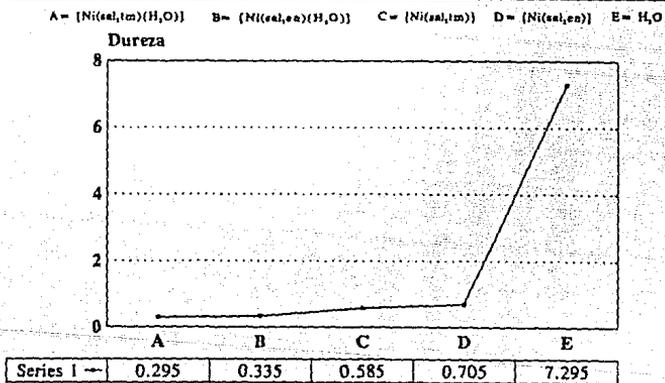
Tabla 4.2

A partir de estos resultados se calcularon las durezas absolutas haciendo uso de la definición de Parr y Pearson y del teorema de Koopmans descritas en el capítulo anterior.

Los resultados que se muestran en la figura 4.1 sobre la dureza del agua respecto a  $[Ni(Sal_2en)]$  y  $[Ni(Sal_2tm)]$  indican que la naturaleza de la interacción entre éstos y aquella será de carácter débil del tipo especie dura-especie blanda en ambos casos.

Adicionalmente, se observa que  $[Ni(Sal_2en)]$  es un 17% mas duro que  $[Ni(Sal_2tm)]$  lo que también es congruente con el criterio de que las especies duras son menos reactivas.

## DUREZA



COMPUESTO

Figura 4.1

Las diferencias entre los niveles HOMO del  $H_2O$  y de los niveles LUMO, tanto de  $[Ni(Sal_2en)]$  como de  $[Ni(Sal_2tm)]$  (Ver tabla 4.2) indican que la posible interacción del agua como ligante no está controlada por orbitales frontera sino por interacciones de tipo electrostático. Esto deja fuera un análisis de reactividad diferencial dentro de la teoría de Fukui ya que ambos sistemas poseen cualitativamente las mismas características de sus orbitales frontera en relación con el agua.

Un análisis desde la óptica de las reglas de Woodward y Hoffmann se haría muy complicado ya que, como se ve, las moléculas del presente estudio tienen baja simetría y presentan orbitales importantes muy deslocalizados lo que no permite una interpretación de las interacciones en estos compuestos aplicando el principio de conservación de simetría orbital. Además, como ya se mencionó antes, las interacciones dominantes son de tipo electrostático.

Las figuras 4.2 a 4.4 presentan a los orbitales ubicados en la región de los orbitales frontera para cada uno de los compuestos. El carácter y la simetría de los mismos son, en general, los esperados desde el punto de vista cualitativo. La distribución de niveles difiere de la que generalmente se presenta cuando se hace un análisis que solamente considera geometrías ideales y ligantes donadores sigma. En el caso de estos compuestos las geometrías presentan distorsiones y están presentes interacciones de tipo  $\pi$  entre el ligante y el metal.

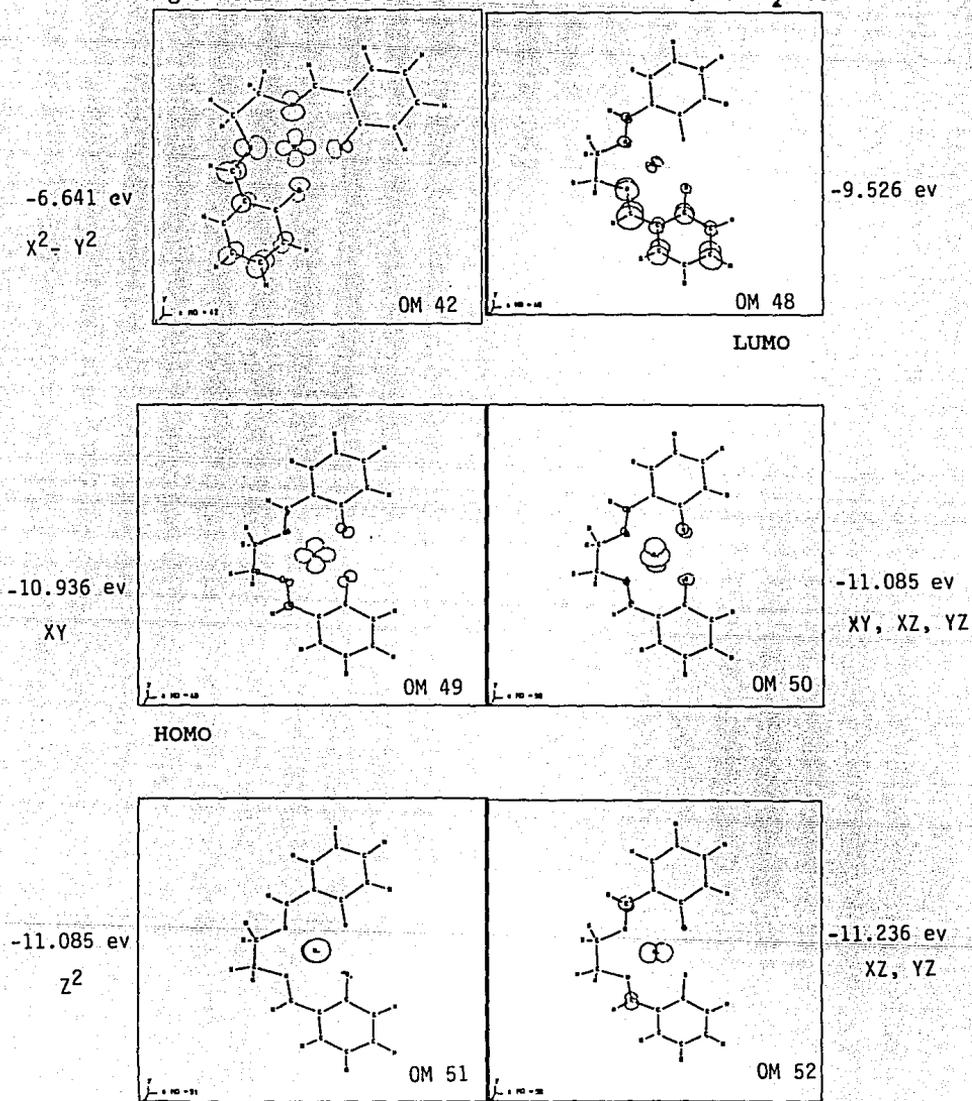
Figura 4.2 Orbitales de la zona frontera de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$ 

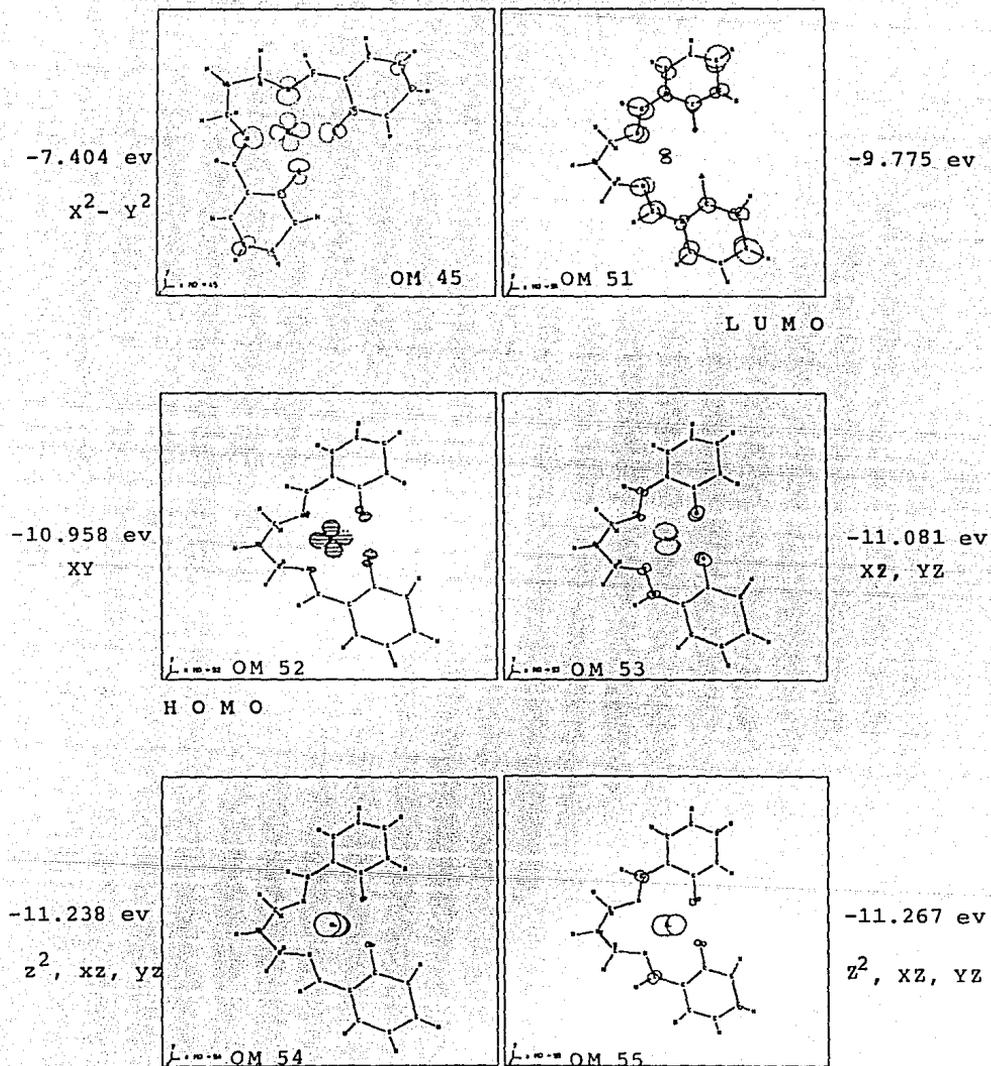
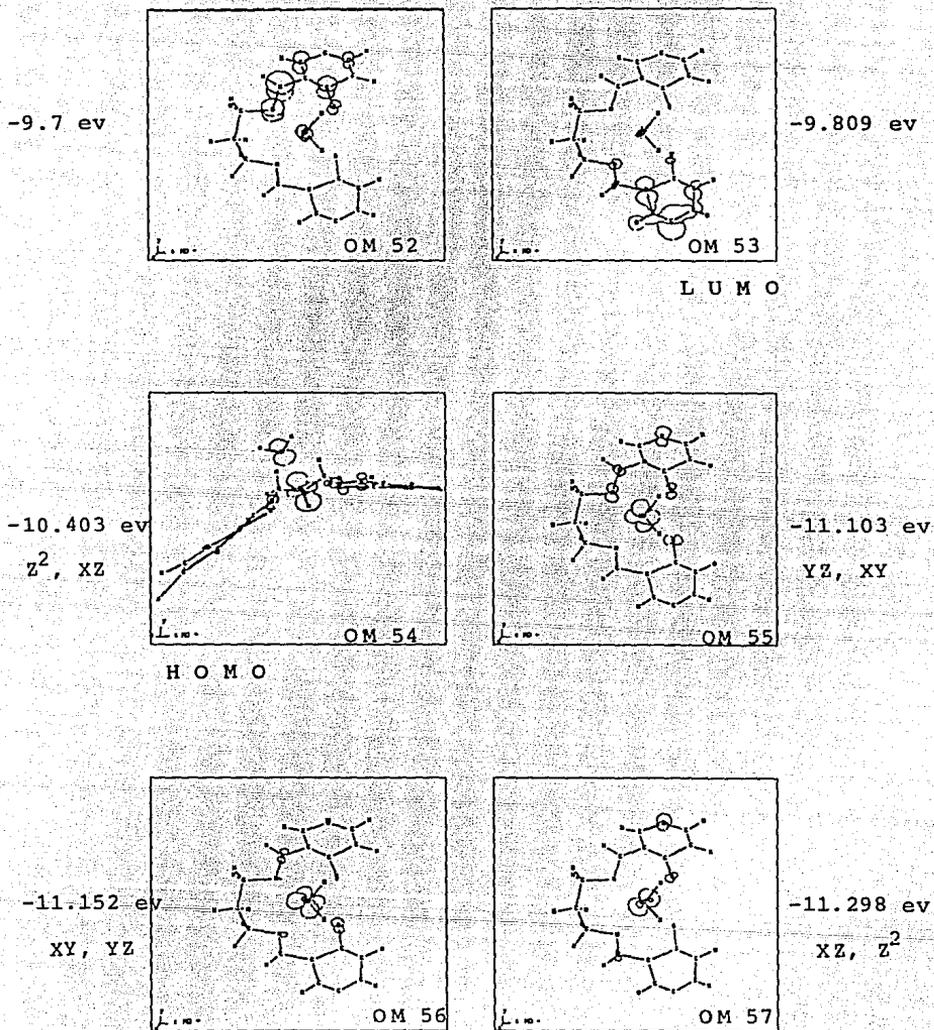
Figura 4.3 Orbitales de la zona frontera de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ 

Figura 4.4 Orbitales de la zona frontera de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ 

Los orbitales de la zona frontera son todos orbitales de antienlace, los mas bajos son principalmente de carácter d. Si ocurre que algunos de ellos no son degenerados es debido a que son el resultado de cálculos a partir de la estructura real. Si se idealizara la geometría aparecerían algunos orbitales degenerados.

En la figura 4.4, orbital 54(HOMO), puede notarse la existencia de un plano nodal entre el oxígeno del agua y el níquel.

Aprovechando la posibilidad que tiene CACAO de hacer el cómputo por fragmentos, se realizaron cálculos para poder analizar cuantitativamente la contribución por átomos o grupos de átomos, a los orbitales moleculares. Se definieron 2 fragmentos para cada molécula: uno formado por el(los) ligante(s) (Fragmento 1) y el otro constituido por el metal (Fragmento 2).

En las tabla 4.3 se presentan los porcentajes que resultan de este análisis para los HOMOs Y LUMOs.

COMPUESTO	H O M O		L U M O	
	Ligante(s)	Ni	Ligante(s)	Ni
[Ni(Sal <sub>2</sub> en)]	15 %	85 %	94 %	6 %
[Ni(Sal <sub>2</sub> tm)]	8 %	92 %	96 %	4 %
[Ni(Sal <sub>2</sub> tm)(H <sub>2</sub> O)]	15 %	85 %	96 %	4 %

Tabla 4.3

Estos resultados indican que los LUMOs residen primordialmente en el ligante. En cambio los HOMOs residen básicamente en el metal. En  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  la participación del níquel es la mayor.

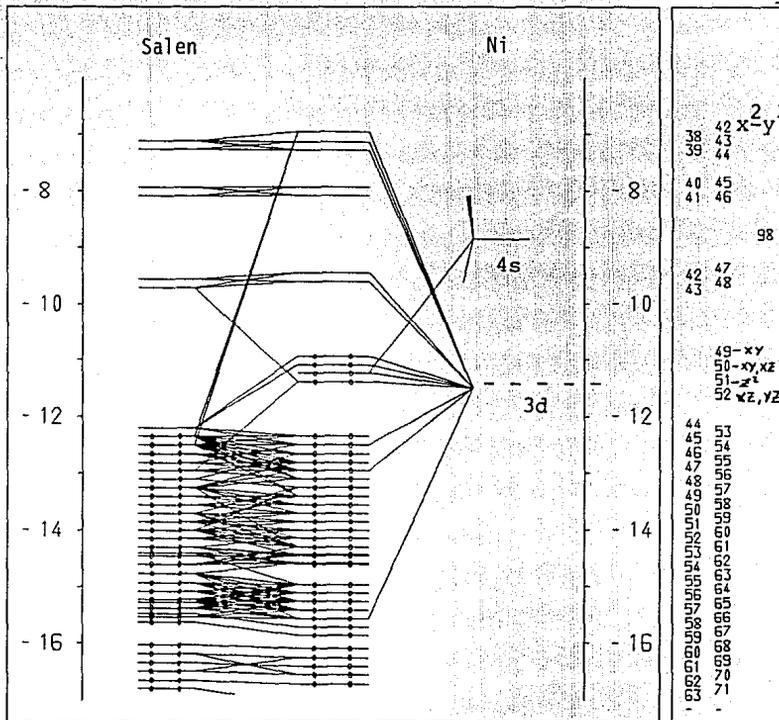
Mediante el programa CACAO se construyeron los diagramas de interacción de orbitales moleculares para  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  y  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  y de sus correspondientes aductos con agua. Estos se muestran en las figuras 4.5 a 4.8.

Las asignaciones se efectuaron analizando la matriz de coeficientes de los orbitales moleculares para obtener las contribuciones mas importantes.

0-5-15-30-50-75-100 percent groups

.NiSalen.

Tot.En. -1835.990 -1959.265 -115.000



significant OV.POP.s  
between FMO.

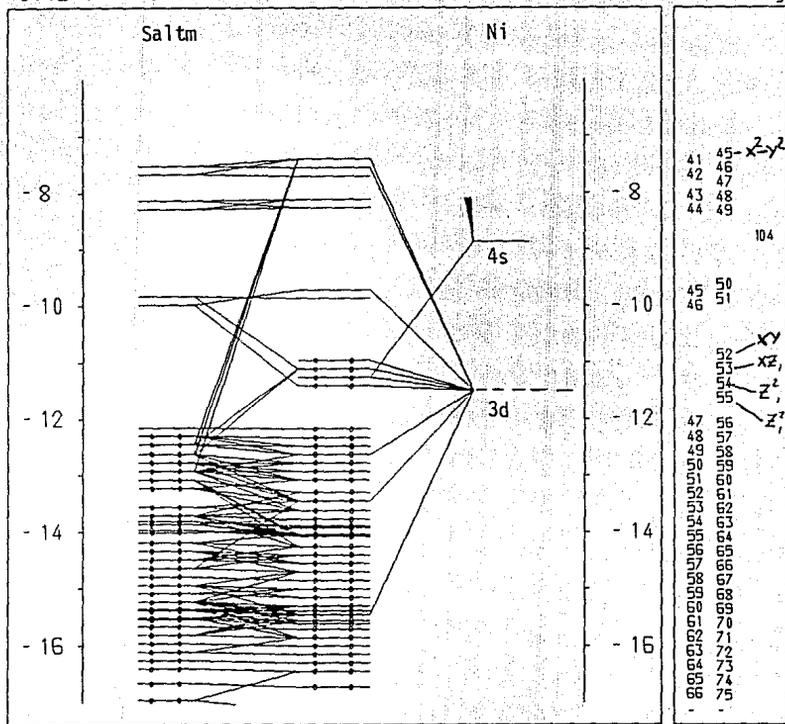
- < 451102 > = 9
- < 501 98 > = 8
- < 761 98 > = 6
- < 461102 > = 5
- < 701 95 > = 4
- < 581 98 > = 3
- < 431 99 > = 3
- < 511102 > = 3
- < 781 98 > = 3
- < 841 98 > = 3
- < 621102 > = 3
- < 471 98 > = 2
- < 561 98 > = 2
- < 421100 > = 2
- < 551102 > = 2
- < 631 98 > = 2
- < 641 98 > = 2
- < 821 98 > = 2
- < 611102 > = 2
- < 681102 > = 2
- < 791102 > = 2
- < 941 98 > = 2

Figura 4.5

0-5-15-30-50-75-100 percent groups

.NiSaltm (Donad. entre ejes)

Tot.En. -1940.148 -2063.070 -115.000



significant OV.POP.s  
between FMO.

- < 541104 > = 11
- < 571104 > = 6
- < 531108 > = 6
- < 811104 > = 5
- < 511108 > = 4
- < 741101 > = 4
- < 831104 > = 4
- < 691108 > = 4
- < 491108 > = 3
- < 521108 > = 3
- < 901104 > = 3
- < 541103 > = 2
- < 461105 > = 2
- < 711104 > = 2
- < 631108 > = 2
- < 651108 > = 2
- < 1001104 > = 2

Figura 4.6

0-5-15-30-50-75-100 percent groups

.(Ni Saltm(H2O))

Tot.En. -2062.545 -2223.339 -161.445

significant OV.POP.s  
between FMO.

< 441112> = 2

< 441113> = 2

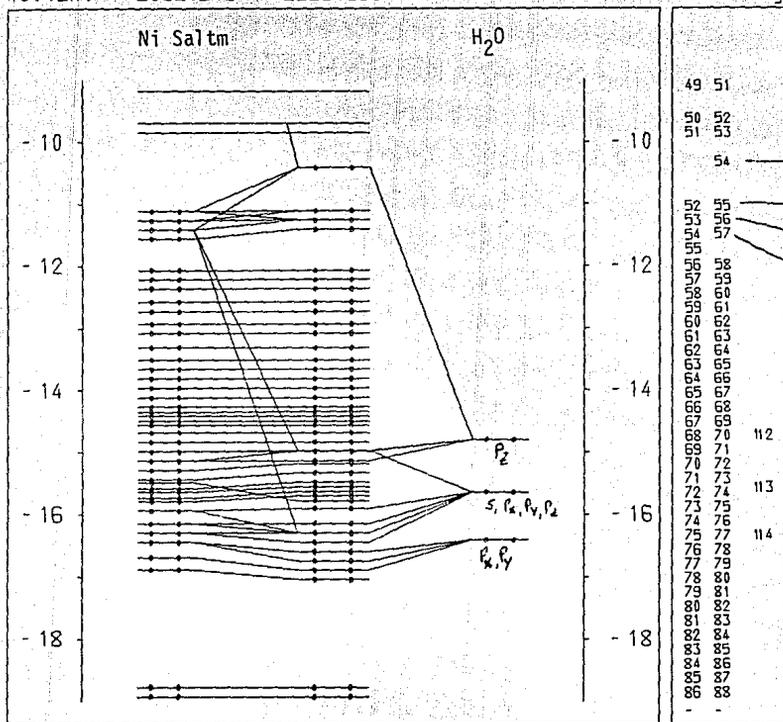


Figura 4.7

0-5-15-30-50-75-100 percent groups

.NiSalen(H<sub>2</sub>O). (Donad. entre e<sub>j</sub>)

Tot.En. -1959.265 -2120.229 -162.170

significant OV.POP.s  
between FMO.  
< 391107> = 2

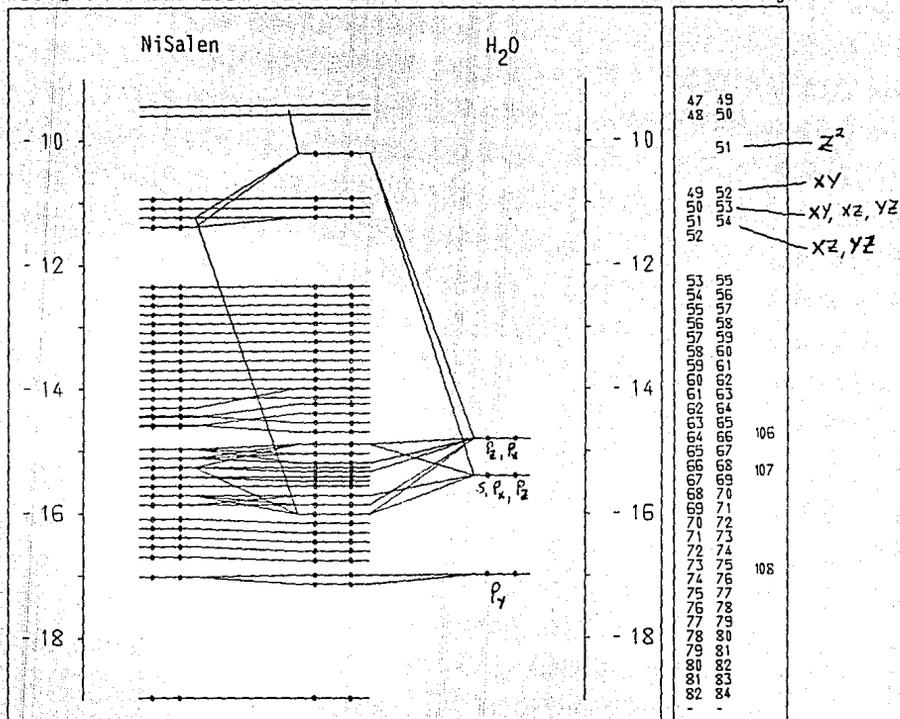


Figura 4.8

Del análisis de estos diagramas se resalta lo siguiente:

- Que la separación entre el nivel 42 de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  y 45 de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ , que son de carácter  $d_{x^2-y^2}$ , y su correspondiente HOMO es mayor en  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  en un 12%. Esto va de acuerdo con la mayor intensidad de campo para  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  que propone Yamada.
- Que los diagramas de interacción de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  y  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  son similares en lo general. La diferencia mas notable es la combinación que se da entre los niveles  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{z^2}$  cuando la geometría de la base se vuelve piramidal.

En la figura 4.9 se presenta un caso similar en donde se observa: a) el comportamiento energético de los niveles  $d$  de un complejo  $\text{ML}_4$  cuando la conformación cuadrada se piramidaliza y b) la interacción de esos niveles con los del NO para dar la especie cuadrado piramidal  $\text{ML}_4\text{NO}$ .<sup>44</sup>

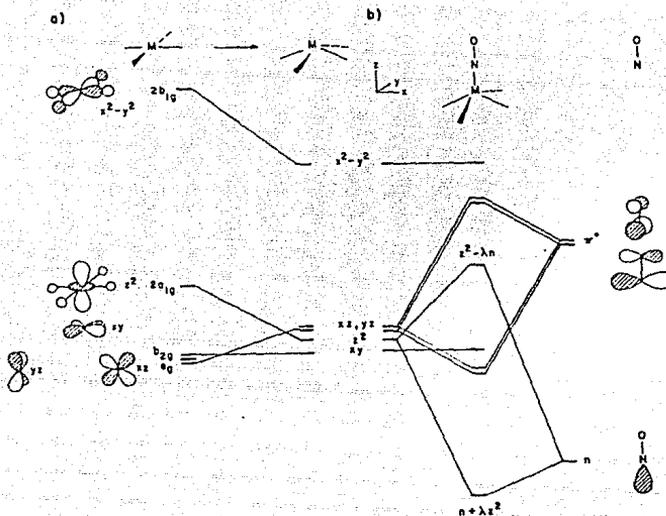
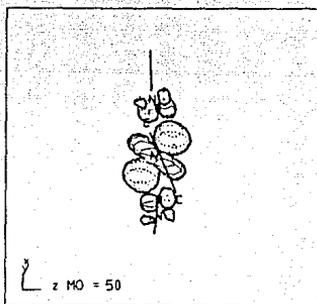
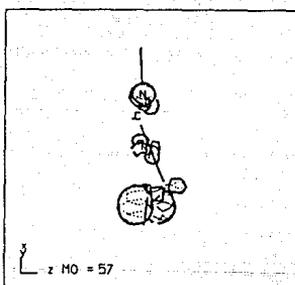
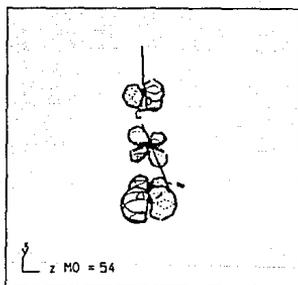


Figura 4.9

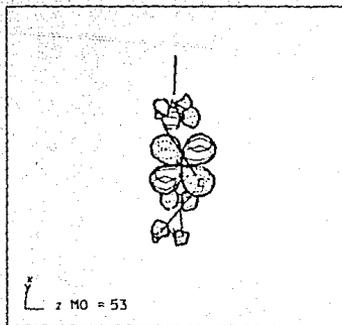
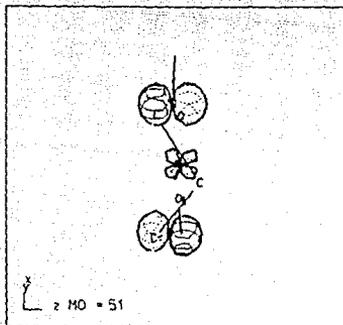
Con la finalidad de analizar el carácter  $\pi$  de la interacción entre el níquel y los átomos donadores, se presentan los orbitales del centro de coordinación exclusivamente en una orientación que permita distinguir la naturaleza de las interacciones. Ver figuras 4.10 y 4.11

Figura 4.10 [Ni(Sal<sub>2</sub>en)] orbitales  $\pi$ .

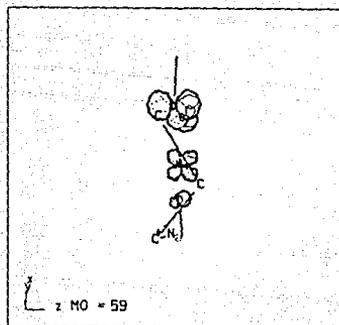
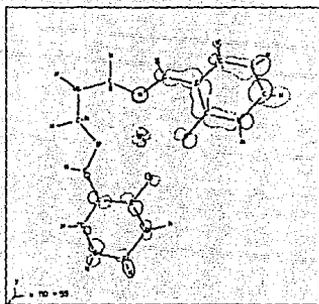
De antienlace



De enlace

Figura 4.11  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  orbitales  $\pi$ .

De antienlace



De enlace

Los orbitales presentados en estas figuras son los orbitales ocupados (excepto el 51 de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ ) de carácter  $\pi$  donde participan orbitales del níquel que se pudieron identificar. Se puede observar que en  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  hay un poco más de interacción  $\pi$  enlazante que en  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ , esto contribuye a la mayor estabilidad del  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  respecto a la del  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ .

En las figuras 4.12 a 4.14 se presentan las poblaciones reducidas de traslape. De éstas puede apreciarse que los valores de traslape entre los átomos donadores y el níquel permiten atribuir un carácter más covalente a los enlaces con los nitrógenos que a aquéllos con los oxígenos de la base de Schiff. En estos últimos la interacción es esencialmente de carácter electrostático como ya se ha comentado.

En la figura 4.14 se observa una superposición casi nula entre el oxígeno del agua y el níquel. Esto indica que, fundamentalmente, no hay superposición entre los orbitales de estos dos átomos. Esto concuerda con la idea de una interacción electrostática de carácter débil.

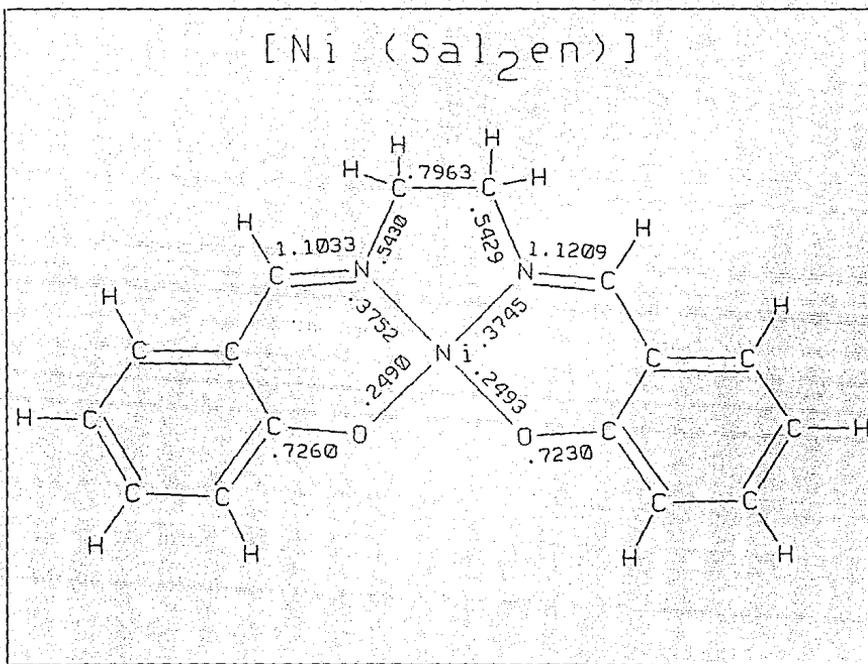


Figura 4.12 Poblaciones reducidas de traslape.

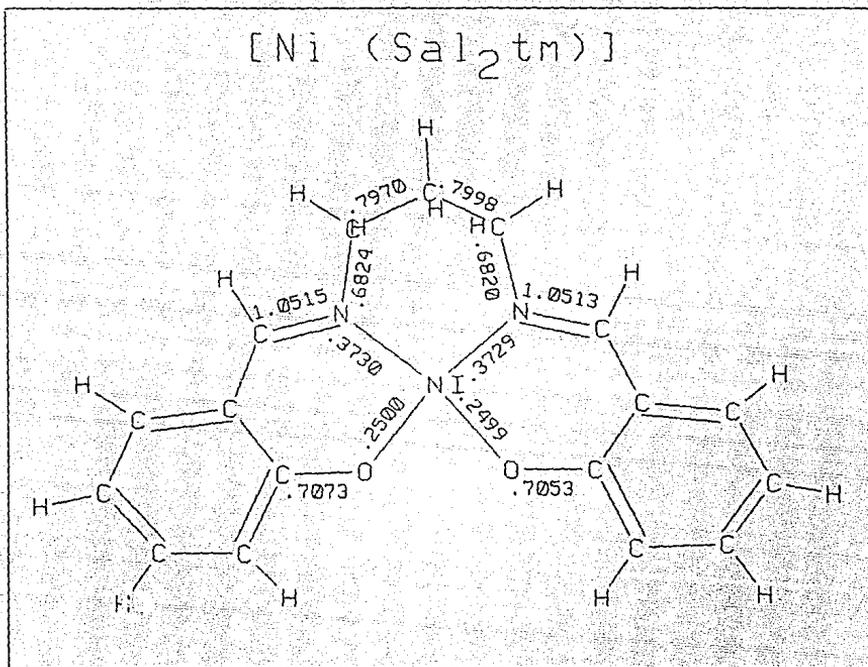


Figura 4.13 Poblaciones reducidas de traslape.

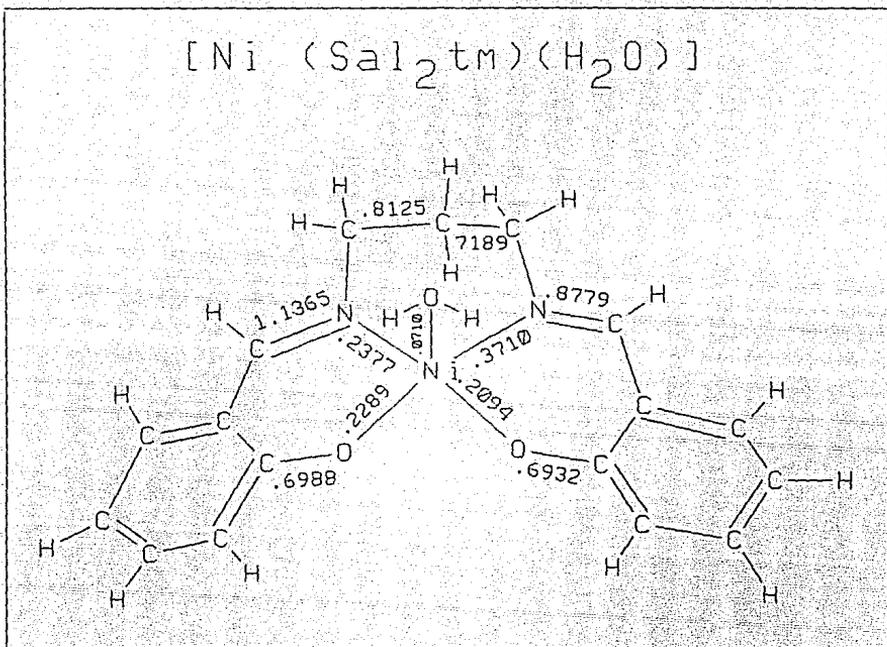


Figura 4.14 Poblaciones reducidas de traslape.

La distribución de carga eléctrica se modifica drásticamente si se emplea un cálculo iterativo autoconsistente en la carga. En las figuras 4.15 a 4.17 se presentan las distribuciones de carga neta por átomo producto del análisis de población de Mulliken.

Los valores de distribución de carga parecen mostrar una ligera concentración de carga sobre los nitrógenos del ligante y el metal cuando se pasa de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  a  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ . El puente alifático pierde algo de carga que se desplaza hacia los nitrógenos. En los oxígenos no hay variación importante. Estas variaciones pueden considerarse pequeñas.

En el caso del  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  se mantiene la tendencia mencionada, pero aquí también ocurre una concentración de carga en los oxígenos. Esto puede ser el factor que favorezca la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares que se ha mencionado con anterioridad.

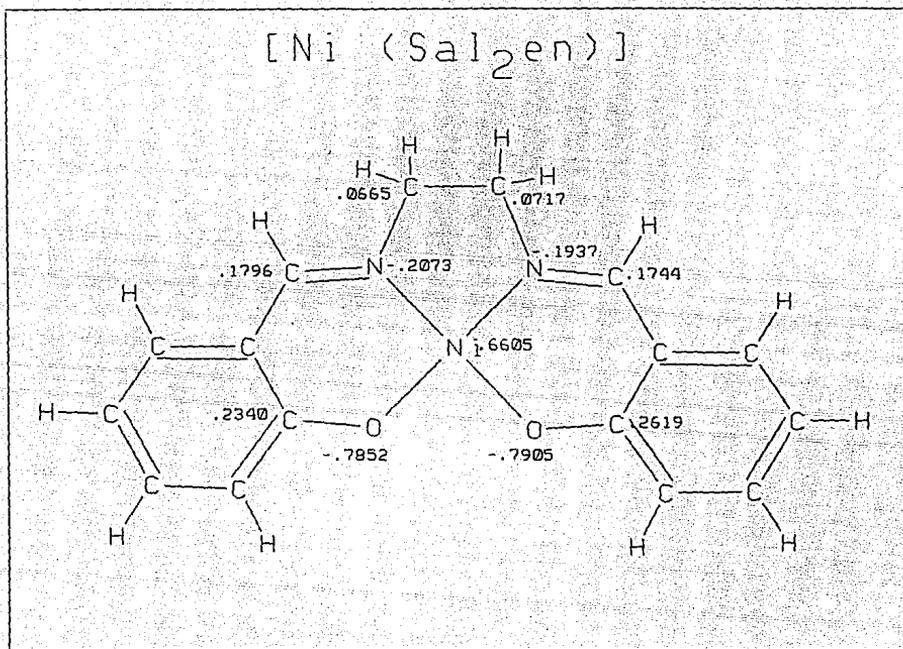


Figura 4.15 Distribución de carga.

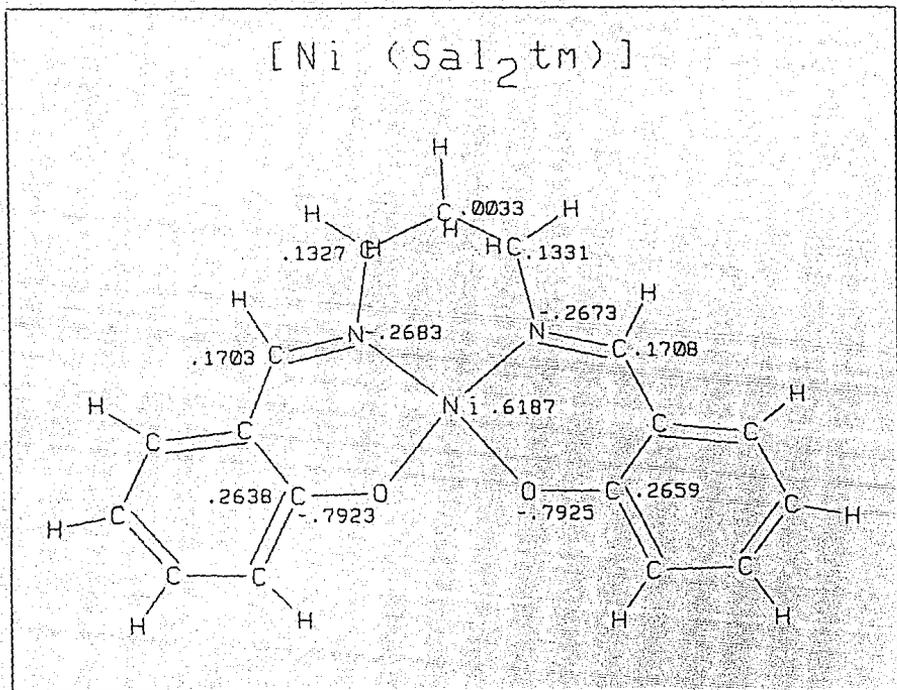


Figura 4.16 Distribución de carga.

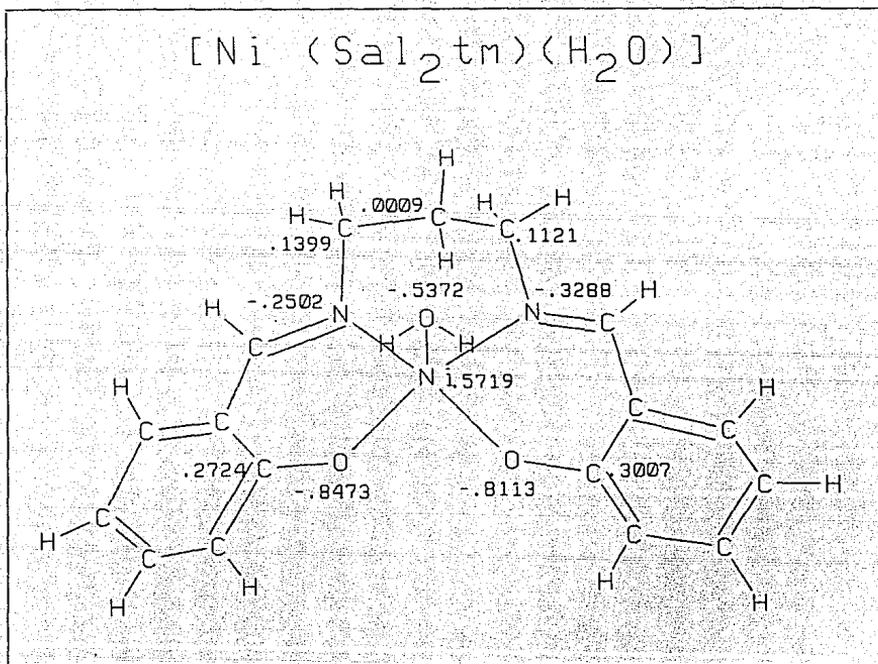


Figura 4.17 Distribución de carga.

Se realizaron también una serie de cálculos variando la distancia Ni-H<sub>2</sub>O en el [Ni(Sal<sub>2</sub>tm)(H<sub>2</sub>O)] con el fin de obtener mas información sobre la naturaleza de la interacción entre el agua y el complejo con níquel. Se estudió el intervalo de 1.8 a 2.6 Å.

Los resultados obtenidos se presentan en el diagrama de Walsh construido mediante CACAO (Figura 4.18).

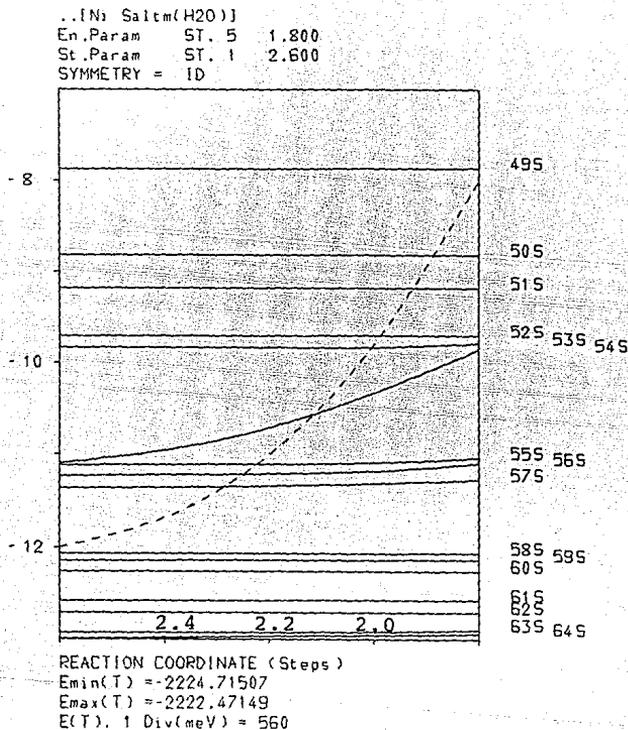


Figura 4.18 Diagrama de Walsh de la interacción H<sub>2</sub>O - [Ni(Sal<sub>2</sub>tm)].

En este diagrama se observa que el HOMO (orbital molecular 54), que tiene una gran contribución del orbital  $d_{z^2}$  del níquel, incrementa su energía conforme el  $H_2O$  se aproxima. El resto de los niveles no presenta modificaciones importantes en el intervalo en cuestión. Lo anterior es congruente, por una parte, con la hipótesis ya mencionada de que el agua ejerce una perturbación axial que aproxima al HOMO con el nivel siguiente (LUMO) favoreciendo la ocupación de un estado de alto espín. Por otra parte es acorde con la inestabilidad, también mencionada, de estos compuestos ya que contraviene la Regla de Walsh que establece que una molécula adoptará la estructura que mejor estabilice al HOMO.<sup>44</sup>

Es muy importante resaltar aquí que para obtener al  $[Ni(Sal_2tm)(H_2O)]$  se deben aplicar procedimientos de cristalización muy específicos y minuciosos.

Esta conducta es semejante a la que manifiesta el compuesto  $[Ni(en)_2]^{2+}$  de las llamadas sales de Lifschitz que puede ser paramagnético y octaédrico, con 2 moléculas de disolvente ( $H_2O$  por ejemplo) ocupando las posiciones axiales, o diamagnético y cuadrado sin moléculas de disolvente coordinadas. La obtención de una especie o la otra depende de manera crítica de las condiciones de cristalización.<sup>44</sup> Ver Figura 4.19.

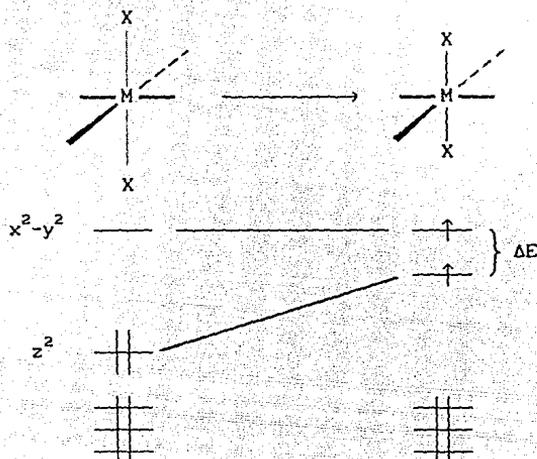


Figura 4.19

El paramagnetismo es debido a la estabilización del estado de triplete que se da por la perturbación apical sobre el nivel  $z^2$  del níquel que logra acercarlo al nivel siguiente. Esto por una parte, por la otra está el hecho de que la presencia de la base de Schiff en el complejo da origen a orbitales más próximos en energía al  $z^2$ , entre ellos el LUMO, que de otra manera sería un orbital de carácter  $x^2-y^2$ , el cual quedaría poco accesible.

Ahora bien, la pregunta que surge aquí es si se trata de un compuesto de alto espín o de aquéllos que exhiben entrecruzamiento de espín que ya se han mencionado.

En este punto se procedió al análisis de esta posibilidad, propuesta por Holm,<sup>8</sup> de que ciertos compuestos paramagnéticos, aparentemente tetracoordinados en estado sólido son, en realidad, compuestos de entrecruzamiento de espín. Este comportamiento ya fue descrito en el capítulo de antecedentes (página. 8).

Se realizaron entonces cálculos con las ocupaciones orbitales asignadas explícitamente, de manera que el programa no empleara la ocupación basal, sino una que representara una posible configuración de triplete.

Esto encierra varios riesgos ya que se está usando un programa que emplea una sola configuración, no realiza interacción de configuraciones.

Asignar el estado de triplete debe hacerse con precaución puesto que puede haber varias configuraciones contribuyentes posibles.

En general, un estado electrónico de una molécula es mejor descrito si se usa una combinación lineal de muchas configuraciones como función de onda de ese estado. Físicamente este proceso permite la correlación dinámica de electrones que no es posible empleando un solo determinante para la función de onda.<sup>44</sup>

Hückel-Extendido es un método aproximado que no realiza cálculos de tipo autoconsistente y por lo tanto los valores para la energía deben considerarse solamente como una referencia cualitativa que, en algunos casos, permite establecer tendencias relativas solamente. Por otra parte,

es un método para estados de capa cerrada y no contempla en su Hamiltoniano al espín electrónico.

Para este cálculo se escogió como configuración de triplete la que tiene un electrón en el nivel HOMO y otro en el nivel LUMO ya que este caso es el de mínima separación de niveles.

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados de los cálculos realizados con ocupación orbital no basal. En ella se observa que la separación de niveles entre los estados singulete-triplete es mínima para  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  y máxima para  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$ . La diferencia entre ellos es de casi 300 %. Esto, al menos en principio, sería congruente con la idea de que el  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  fuera un complejo de entrecruzamiento de espín de los que propone Holm. Sin embargo el hipotético aducto de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  con agua manifiesta un comportamiento similar, aunque en menor grado.

Compuesto	$\Delta E$ (ev)
$[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$	1.3993
$[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$	1.1959
$[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$	0.6850
$[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$	0.5994

Tabla 4.6 Diferencia de  $E_{\text{TOTAL}}$  entre el estado con ocupación basal y el estado con ocupación no basal. ( $\Delta E_{\text{Singulete-Triplete}}$ )

Se han reportado trabajos en los que se ha medido esta  $\Delta E$ . Uno de ellos reporta un valor de 0.0039 eV para la transición singulete-triplete en el níqueloceno. Estas mediciones se han hecho por medio de espectroscopía de dispersión inelástica de neutrones.<sup>45</sup>

Aunque el níqueloceno es muy diferente al  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  la discrepancia entre este valor y el de 0.5 eV es muy grande, de cualquier manera. Esto no es de asombrar ya que, como se ha dicho, Hückel-Extendido no se distingue precisamente por dar buenos valores para la energía. En este punto conviene apuntar que sería necesario un estudio de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para determinar si se trata de un compuesto de entrecruzamiento de espín o no. Ahora bien, frecuentemente, los complejos de entrecruzamiento de espín manifiestan termocromismo. A raíz de los resultados de estos cálculos se sometió el complejo  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  a ciertas pruebas para determinar si manifestaba termocromismo. Se observó en el intervalo de temperaturas del nitrógeno líquido hasta la temperatura ambiente. No se encontró termocromismo en ese intervalo.

Los cálculos presentados hasta aquí indican que el sistema de estudio se manifiesta como uno en el que las interacciones entre las especies son débiles. Las diferencias que manifiestan no parecen ser grandes, sin embargo, la conducta química diferente existe y se debe tratar de explicar, para esto deben agotarse todas las alternativas.

Por último, se realizó un cálculo de la ficticia molécula de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$  pero modificando su estructura para que tuviera la conformación de la molécula de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ . Lo que se pretendió con este cálculo era responder a la pregunta ¿no será que la existencia del complejo  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  se debe a que se encuentra precisamente en la conformación óptima y que el hipotético  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$  no se obtiene por ser casi plano y estar lejos de esta conformación? En la tabla 4.7 se pueden comparar los valores de energía para  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$  en su conformación plana y de paraguas.

M O L E C U L A	$E_{\text{TOTAL}}$	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$
$[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$ (plano)	-2120.19	-10.2020	-9.5240	-0.6780
$[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$ (paraguas)	-2113.89	-10.4200	-9.7020	-0.7180

Energía en ev.

Tabla 4.7

Lo que se observa es que la conformación de paraguas no se estabiliza mas que la conformación plana. Aquí el carácter  $\pi$  enlazante debe reducirse aún mas que cuando se pasa de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  a  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  puesto que la piramidalización de la base es todavía mayor. Lo anterior indica que aún si  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$  tuviera forma de paraguas no por esto ganaría

estabilidad si se le coordinara el agua.

Los elementos que se han discutido en este capítulo serán empleados en el siguiente para redondear los comentarios finales.

## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES

No es fácil aventurarse a enunciar, rotundamente, conclusiones sobre este tipo de sistemas, con la evidencia experimental disponible y con la metodología que se empleó.

Sin embargo, de entre las limitaciones de nuestros métodos y las dificultades para trabajar con los sistemas estudiados, siempre pueden rescatarse observaciones aprovechables y sugerencias útiles que contribuyan a entender un poco más su conducta química.

Si se retoman los objetivos iniciales, es decir la intención de vincular tres teorías de reactividad química, que consideran estados iniciales, con cálculos de orbitales moleculares y todo esto enfocado a un sistema químico particular, puede decirse que fue alcanzado, al menos en parte.

El alcance fue parcial porque al tener interacciones básicamente electrostáticas, los sistemas no se prestaron para explotar mas la información de orbitales moleculares. Son sistemas que se encuentran, desde muchos puntos de vista en "puntos criticos" donde las tendencias se invierten con pequenísimas variaciones en algunos factores que resultan determinantes. Sus estados electrónicos y estructurales residen en mínimos conectados entre si por curvas muy suaves.

De la discusión del capítulo anterior se extraen las siguientes conclusiones:

- 1.- La interacción del agua con estos complejos es básicamente electrostática y no controlada por orbitales frontera. Para ambas moléculas se presentan interacciones débiles de tipo duro-blando. Esto es consistente con la conducta experimental.
- 2.- La mayor dureza que presenta el  $[Ni(Sal_2en)]$  apoya la menor reactividad que manifiesta.
- 3.- En términos de orbitales moleculares  $[Ni(Sal_2en)]$  y  $[Ni(Sal_2tm)]$  muestran gran similitud excepto por el hecho de que, por la diferencia en geometría, las interacciones  $\pi$  enlazantes se presentan en menor grado en  $[Ni(Sal_2tm)]$ . Esto apoya las afirmaciones de Yamada expuestas previamente.

- 4.- Posiblemente, interacciones de tipo puente de hidrógeno contribuyan en cierta medida a estabilizar al  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  en la malla cristalina.
- 5.- Ya que el HOMO del agua está muy por debajo que el LUMO del  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ , se sugiere que podría ser factible la existencia de complejos pentacoordinados de  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$  con ligantes monodentados con HOMOs de mas alta energía. Podría intentarse la preparación de aductos con fosfina, piridina, carbonilo o  $\text{H}_2\text{S}$ . Ya se ha discutido que la conformación de este compuesto lo haría factible energéticamente hablando. Desde luego para la formación de un posible complejo pentacoordinado habría que satisfacer requisitos de simetría y estéricos también.
- 6.- Con base en los cálculos y la evidencia experimental limitada, no se puede proponer que  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$  sea un complejo de entrecruzamiento de espín.

Los cálculos fueron consistentes con la evidencia experimental:  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{en})]$  no acepta ligantes axiales monodentados, sin embargo  $[\text{Ni}(\text{Sal}_2\text{tm})]$ , aunque los acepta, tampoco muestra gran facilidad para hacerlo.

## BIBLIOGRAFIA

- 1- Sacconi, L., *Transition Metal Chemistry*, 4, 199, (1968).
- 2- Willis, J.B. y Mellor, D.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1237 (1947).
- 3- Yamada, S. y Takeuchi, A., *Coord. Chem. Rev.*, 43, 187, (1982).
- 4- Matsumoto, N., Ohta, S., Yoshimura, C., Ohyoshi, A., Kohata, S., Okawa, H. y Maeda, Y., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2575-2584, (1985).
- 5- Bailes, R.H. y Calvin, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1886, (1947).
- 6- Vargas Baca I. "Estudio de la Interacción de Ni(II) con el Ligante Tetradentado N,N'-Trimetilen-Bis(Salicilidenimina). Tesis de Licenciatura, Facultad de Química (1989).
- 7- Holm, R.H., Everett, G.W., Jr. y Chakravorty, A., *Prog. Inorg. Chem.*, 7, 83, (1962).
- 8- Sacconi, L., *Comprehensive Coordination Chemistry*, 5, 188, (1987).

- 9- Holm, R.H. y Swaminathan, K., *Inorganic Chemistry*, 1, [3], 599 (1962).
- 10- Hilms, E. y Elias, H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2169-2172, (1986).
- 11- Llewellyn, F.J. y Waters, T.N., *J. Chem. Soc.*, 2639, (1960).
- 12- Hall, D. y Moore, F.H., *Proc. Chem. Soc.*, 256, (1960).
- 13- Hobday, M.D. y Smith, T.D., *J. Chem. Soc. A*, 3424, (1971).
- 14- Yamada, S., Ohno, E., Kuge, Y., Takeuchi, A., Yamanouchi, K y Iwasaki, K., *Coord. Chem. Rev.*, 3, 247-254, (1968).
- 15- Brown, D.H., Morris, J.H., Oates, G. y Smith, W. E., *Spectrochimica Acta*, 38A, [3], 333-338, (1982).
- 16- Fernández-G, J.M., Rosales-H., M.J., Rubio-A., M.F., Salcedo, R., Toscano, R.A. y Vela, A., *Inorganic Chemistry*, 26, 349-357, (1987).
- 17- Salcedo Pintos, R.R., "Estudio teórico de bases de Schiff coordinadas a Ni(II) por el método EHMO"., Tesis doctoral. Facultad de Química, UNAM, (1988).
- 18- Dedieu, A., Rohmer, M. y Veillard, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5789-5800, (1976).
- 19- Bauschlicher, C. W., *Chem. Phys. Lett.*, 142, 71-75, (1987).
- 20- Rossi, A.R. y Hoffmann, R., *Inorganic Chemistry*, 4, [2], 365-374, (1975).
- 21- Woodward, R.B. y Hoffmann, R., "The Conservation of Orbital Symmetry", Verlag Chemie, (1970).
- 22- Pearson, R.G., *Accounts Chem. Res.*, 4, 152 (1971).
- 23- Fukui, K, *Accts. Chem. Res.*, 4, 57, (1971).
- 24- Fleming, I. "Frontier Orbitals y Organic Chemical Reactions", John Wiley & Sons, Chichester, (1989).
- 25- Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533, (1963).
- 26- Pearson, R.G., *Coordination Chemistry Reviews*, 100, 403-425, (1990).
- 27- Klopman, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, [2], 223-234, (1968).

- 28- Parr, R.G. y Yang, W., "Density-Functional Theory of Atoms y Molecules", Oxford University Press, New York, (1989).
- 29- Vela, A. y Gázquez, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1490- , (1990).
- 30- Parr, R.G., Donnelly, R.A., Levy, M. y Plake, W.E., *J. Chem. Phys.*, 68, 3801, (1978).
- 31- Iczkowsky, R.P. y Margrave, J.C., *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3574, (1961).
- 32- Parr, R.G. Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7512, (1983).
- 33- Jensen, W.B, "The Lewis Acid y Base Concepts", John Wiley & Sons., N.Y. (1979).
- 34- Yamada, S. y Nishikawa, H., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 38, 683, (1965).
- 35- Yamada, S. y Yoshida, E., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1298,1854, (1967).
- 36- Bell, C.F., "Quelación de Metales: Principios y Aplicaciones", Ed. El Manual Moderno, S.A., México, (1980).
- 37- Huheey, J.E. "Inorganic Chemistry", 3rd. Ed., , Harper y Row, New York, (1983).
- 38- Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, 39, [6], 1397-1412, (1963).
- 39- Quantum Chemistry Program Exchange., Program No. 344, Indiana University.
- 40- Mealli, C. y Proserpio, D.P., *Journal of Chemical Education*, 67, 399-402, (1990). Las 3 versiones empleadas de este paquete fueron amablemente obsequiadas por los autores.
- 41- Ruiz-Ramírez, L., Moreno E., R, Solans, X., Vargas, I. Trabajo por publicarse.
- 42- Molecular Graphics. Versión 2.0, Henkel, J., Academic Press, (1986).
- 43- Vela, A. y Gázquez, J.L., *Journal of Physical Chemistry*, 92, [20], 5688-5693, (1988).
- 44- Albright, T.A., Burdett, J.K. y Whangbo, M, "Orbital Interactions in Chemistry", John Wiley y Sons, Inc., New York, (1985).
- 45- Baltzer, P, Furrer, A., Hulliger, J. y Stebler, A., *Inorganic Chemistry*, 27, [9], 1543-1548, (1988).

- 46- Comunicación personal de Vargas Baca, I. (Trabajo de tesis de maestría).
- 47- Manfredotti, A.G. y Guastini, C., *Acta Cryst.* C39, 863-865, (1983).
- 48- Drew, M.G.B., Prasad, R.N. y Sharma, R.P., *Acta Cryst.*, C41, 1755-1758, (1985).
- 49- Ruiz-Ramírez L., Vargas-Baca I., Moreno-Esparza R., Escalante-Tovar S. y Solans X. (en preparación).
- 50- Holm, R.H. y Swaminathan, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4683, (1961). Parte II.
- 51- Holm, R.H. y Swaminathan, K., *Inorganic Chemistry*, 2,[1], 181-186, (1963).
- 52- Martell A.E., Belford R.L. y Calvin M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5, 170, (1958).
- 54- Klopman, G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 223-234, (1968).
- 55- Hall D. y Moore F.H., *J. Chem. Soc. A*, 1822-1824, (1966).
- 56- Escalante-Tovar S. y Vargas-Baca I. (en preparación)