



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Topología de la densidad electrónica en complejos  $[M(CO)_n]^q$ ,  $M= Co; Fe$ ,  $n = 3,4$   
y 5 en estado formal de oxidación  $q= 0, -1, -2$  y  $-3$ .**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**PRESENTA**

**Marco Antonio Tlatelpa Iglesias**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MÉXICO.**

**2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 esta 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.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martinez

**VOCAL:** Profesor: Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy

**SECRETARIO:** Profesor: Dr. Tomás Rocha Rinza

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Dra. Martha Magdalena Flores Leonar

**2° SUPLENTE:** Profesor: Dr. Jorge Martín del Campo Ramirez

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**DR. TOMÁS ROCHA RINZA**

**SUSTENTANTE:**

**MARCO ANTONIO TLAELPA IGLESIAS**



*A mis amados padres Silvia y Manuel, que su amor y paciencia, me han llevado a buscar ser mejor humano cada día.*

*“Do not go gentle into that good night,  
Old age should burn and rave at close of day;  
Rage, rage against the dying of the light.  
... Wild men who caught and sang the sun in flight,  
And learn, too late, they grieved it on its way,  
Do not go gentle into that good night.*

*Grave men, near death, who see with blinding sight  
Blind eyes could blaze like meteors and be gay,  
Rage, rage against the dying of the light.”*

*Dylan Thomas, - Do not go gentle into that good night-.*

## Agradecimientos.

Al jurado por su tiempo, sus oportunas correcciones y consejos, para la realización de esta tesis: Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez, Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy, Dra. Martha Magdalena Flores Leonar y Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez, y en especial al Dr. Tomás Rocha Rinza por su valiosa tutoría, su gran apoyo tanto personal como académico, y por su grande y valiosa amistad, la cual siempre constato.

A los profesores de la facultad de química cuya labor es fundamental para la dinámica científica y cultural, de este país, en especial aquellos que transformaron en algún sentido mi forma de mirar no solo a la química sino también que me aportaron algo más allá de la simple tutoría e inclusive en algún punto su amistad, en especial: La Dra. Erika Martin A. por introducirme en la bella área de la Química Inorgánica, la integración de conocimientos para sus cursos y la energía de su enseñanza. Al Dr. Alejandro Baeza R. por su distintiva forma de enseñar la Química Analítica, y la manera de inducir al pensamiento crítico en el quehacer de la química. Al Dr. Fernando Colmenares L. por la perfecta y didáctica forma de mostrar el universo dentro de un átomo y ser el facilitador para mi incursión en la hermosa actividad de la Química Teórica. Al Dr. Jesús Hernández por ser mi mentor, por compartirme su visión particular de la ciencia y la física cuántica y por su gran amistad que me ha brindado estos años.

A todos los maestros y profesores que me han educado e inspirado, durante su enseñanza, de lo cual he obtenido las herramientas para esta búsqueda de las reglas que rigen la materia y el universo.

A mis fabulosos y grandes amig@s del grupo de investigación y del departamento de Físicoquímica Teórica en Instituto de Química y facultad: Arturo Sauza de la vega, Wilmer vallejo, Fernando Holguín, Manuel Guevara, Eduardo Montalvo, Isela Ruiz G., Victor Aristizabal, Pezhman Zarabadi, Alejandra del Río, Eduardo Herrera, Andrés Marmolejo, Víctor Duarte, Eric Ivan Sánchez, Martha Buschbeck, Cesar Guarín, Bruno Landeros, Aimee Torres, Joaquín Flores, Rodrigo Chávez, Raquel Noria, y en especial a mis primeros grandes camaradas teóricos, Dr. Marco Revilla y Dr. Luis Mazariegos.

A mis grandes y valiosos amig@s de mi terruño en el Estado de México, Juan “el negro”, Jorge (RIP), Eduardo Gómez, “El Lalo chino”, y todos los vecinos de la “imprensa Gómez”, con quienes compartí gran parte de mi feliz infancia, donde se alimentó mi curiosidad por conocer el mundo.

A mis también grandes colegas y amig@s de la P6 y de Facultad de Química: J. Augusto “Brasil” Miranda, José Luis “Burra”, Leonardo “Will”, “El pastor”, Francisco “Capi” Mendoza, Marco Gocchi, Alejandro “El burrito” Langlois, Juan López, Alex “Sugar” Zugarazo, Jose “Chap” Montes, Nancy y Dalí, David “Rabanito” Mercado, Etsel Huizar, Mario Mercado, Christian “Pécoro” Arias, Jonathan Marún, Nestor, “Chispa”, Miguel “Pimp” Saavedra, Marta Escarcega, Mario “Padawan” Barrera, Victoria Cervantes, Bianca Gutiérrez, Jordi Muriá, Rafa Castro, Felipe “Fela” Gomez, Gabriela Alonso, Christina Pérez, Vladimir Lavaniegos, Fernando Pérez, Laura Negrete, Pedro del collado, Esdras Luna, Bere Ayala, Ernesto, Iyaín Caballero, Israel y Richard “las maridas”, “Fer” Belmont, Lil Gómez, Adriana Benítez, Juan Rivera, “Los Elfos”, los cuales compartieron no solo las clases si no también su gran amistad y cariño.

A mi círculo de amistad más cercano en los últimos tiempos y algunos desde la infancia, el colegio o la vida, tal que ese gran cariño que me han brindado, los han conducido a ser una gran parte de mi vida interior, y sin ellos no habría podido seguir con esta empresa, además que por ellos, las palabras: lealtad, amistad, alegría y confianza, se resignifican y cobran un sentido más claro: Ernesto e Iván Alvarado y sus padres, Daniel, Emmanuel y Karina Santos y sus padres, Avedis Urrutia, Jazmín Odabachian, Carlos Castelazo, Aarón Suarez, Roberto Carlos, Luis Parés, Daniel Espíndola, Pedro Reyna, Francisco A. Aguilar, Arturo Mora, Víctor C. Arias, Luis Ramírez, Carlos Rosas, Edgar Palacios, Jorge y Leonel Trevilla, Alicia Camacho, Isadora Miranda, Daniela Olea, Dulce Neri, Silvia Palma, Tania Benítez, Mariano Sánchez, Vianey Salas, Jaime Arturo “Bono” Reséndiz, Oscar Aguilar, Job Reynoso, Laura Cuevas, Laura Gutiérrez, Mayahuel Gracia, Otto Hahn, Libia, Manuela y Manuelito López-Mateos, Sol y Franco Gudiño, Antonio Román, Silvia y Pepe Tamez, J. Andrés Mora, Lilia Dávila, Luis “Shaq”Suarez, Lucia Mora, Ana Ocampo, Eric Rodríguez, Laila Ostertag, René Albarrán, Alejandro Gutiérrez, Diana Cetina, Vicente Esquivel.

A mis amores encontrados y los que se extraviaron, porque sin ellas la eternidad y aridez del cosmos, quizá sería un poco más grande.

A mis tíos Julia e Isaías por siempre apoyar a mi familia.

A mis primos Topiltzin, Ahuizotl e Ileri porque son mis otros hermanos y siempre compartimos las alegrías.

A TODA la (mi) familia Tlatelpa, la cual es demasiado extensa para precisar todos los nombres, y a los cuales he de decir: Los quiero, y llevamos una herencia ancestral en el nombre, la misma sangre y somos hijos de la tierra, y junto con ustedes he ido aprendiendo que aquella da todo, y que somos maíz, que somos agua, que somos uno y somos casa.

A mi hermanos, que nunca me han dejado solo y que me han amado incondicionalmente: José Manuel, que me enseñó a ser práctico y siempre usar la cabeza; Deyanira, que me enseñó que el carácter se forja y se ejerce para el bien común; Haydeé que a esta distancia, la bondad como valor, abrazar la vida, y la fidelidad a su propia esencia, son el mejor regalo que me pudo dar.

A mi padre porque en su andar por este plano existencial, me dio su cariño, me enseñó lo que es amar tu profesión y cultivó la curiosidad intelectual intrínseca en mí, la cual es una de mis más valiosas herramientas como ser humano y como científico.

A mi madre por mi existencia, por el gran sacrificio que ha hecho como mujer y como profesional por y para sus hijos, también por la valentía que siempre ha tenido ante la vida incluso cuando lo que se presentaba era un abismo aparentemente insondable, el cual siempre sorteó de la mejor manera, siempre, saliendo adelante; Por la espiritualidad que cultivó en sus hijos; Por el amor incondicional hacia su familia, y por dar siempre en lo profesional y humano lo mejor de sí, mostrándome el camino para que yo pueda hacer lo propio.

A la naturaleza, y a ese gran magneto, que por sus caprichos hace que todo suceda.



## ***INDICE GENERAL.***

<b><i>Antecedentes .....</i></b>	<b><i>6</i></b>
<b><i>Sistemas de Estudio .....</i></b>	<b><i>6</i></b>
<b><i>Carbonilos Metálicos .....</i></b>	<b><i>7</i></b>
<b><i>Objetivos .....</i></b>	<b><i>10</i></b>
<b><i>Marco Teórico .....</i></b>	<b><i>10</i></b>
<b><i>Metodología .....</i></b>	<b><i>21</i></b>
<b><i>Resultados .....</i></b>	<b><i>22</i></b>
<b><i>Conclusiones .....</i></b>	<b><i>66</i></b>
<b><i>Referencias .....</i></b>	<b><i>68</i></b>
<b><i>Anexo 1 .....</i></b>	<b><i>70</i></b>

## ***Antecedentes.***

La teoría sobre la asignación de estados de oxidación en compuestos organometálicos con metales de transición supone que las configuraciones de los átomos centrales son del tipo  $d^x$  donde  $x$  es el número total de electrones de valencia es decir los que se le asignan normalmente a las configuraciones  $ns(n-1)d$  (en la aproximación hidrogenoide). Por otra parte, para los metales situados después de la tercera serie la capa  $f$  se asocia a participante en la reactividad<sup>[1]</sup>.

Comúnmente, el establecimiento del estado de oxidación se realiza con base en parámetros geométricos (determinación experimental de la estructura del compuesto bajo diferentes tipos de espectroscopia) y en el concepto de preferencia estructural, el cual enuncia que para las diferentes configuraciones electrónicas se tendrá preferentemente un solo arreglo estructural y por ende una hibridación casi general para todo centro metálico en cualquier complejo. Existen grupos de investigación los cuales han trabajado por muchos años en la síntesis de compuestos organometálicos, haciendo énfasis en compuestos que formalmente se les asignan estados de oxidación negativos.

Los complejos carbonílicos  $[M(CO)_n]$  altamente reducidos son compuestos cuya existencia se conoce desde la década de 60's<sup>[2]</sup>, de modo que su química es relativamente conocida, dada la naturaleza reductora, tanto del fragmento completo, así como del centro metálico. El monóxido de carbono es un ligando común e interesante a la vez, en la química de metales de transición, debido en parte, a la naturaleza sinérgica de su enlace a metales transicionales y su extenso uso como intermediario en síntesis orgánica o como catalizadores. Lo anterior está aunado al costo accesible del CO y la versatilidad de su química, dada por la posibilidad de funcionalizarlos con cadenas alifáticas que al tiempo, también pueden ser modificadas, por ejemplo, asignándoles propiedades estereoscópicas proyectadas por el químico sintético.

### ***1.0 Sistemas de estudio***

Los compuestos carbonílicos de hierro y cobalto, continúan siendo un área de estudio de la química organometálica por diversas razones que incluyen la economía de su uso como reactivo y la versatilidad de su reactividad.

En este trabajo se trata de presentar un estudio teórico de compuestos organometálicos que formalmente cumplen con la regla de los 18 electrones<sup>[3]</sup> de los cuales se tienen para algunos, datos experimentales de distancias interatómicas y geometrías bien conocidas para los cuales se asignan estados de oxidación altamente reducidos desde 0 en  $Fe(CO)_5$  y -2 en  $[Fe(CO)_4]^{2-}$ .

## 2.0 Carbonilos metálicos

En la década de los cincuenta, la química organometálica tuvo un gran avance en sus modelos de enlace debido a la obtención experimental de la estructura de rayos X del ferroceno<sup>[4]</sup>, toda vez que la asignación de estados de oxidación formales y la estabilidad molecular se sustenta en la regla de los 18 electrones, la cual es una extensión del modelo de enlace de Lewis, teniendo en el ferroceno una geometría y enlaces inusuales, enriqueciendo así, el modelo organometálico. Los estados de oxidación altamente reducidos (-1, -2, etc.) formales para metales han sido estudiados desde hace mucho tiempo<sup>[5]</sup>.

Para complejos carbonílicos, en general, son sus características fisicoquímicas las que los colocan a la par de la química orgánica tradicional, e inclusive por encima de aquella, debido a la generación de otras rutas sintéticas que la primera no proporciona.

### Enlace M-CO

Podemos describir el enlace de CO a un metal como si estuviese constituido de dos componentes: a) una donación de dos electrones del par solitario del carbono (la coordinación que se da través del oxígeno es extremadamente rara) hacia los orbitales d vacantes del metal. Esta donación de electrones hace que el metal sea más rico en electrones, y b) con el fin de compensar este aumento de la densidad entorno al metal central, un orbital molecular lleno del metal puede interactuar con el orbital  $\pi^*$  vacío del ligante carbonilo. A este último proceso habitualmente se llama retrodonación  $\pi$ , la cual puede disminuir el orden de enlace CO<sup>[7]</sup>. Esto se muestra esquemáticamente, a través de una representación simple de Orbitales Moleculares (OM) en el gráfico 1.

El CO usualmente se enlaza en forma terminal, es decir por medio del carbono como se muestra en la gráfico 1. Sin embargo, también pueden haber carbonilos puente, más comunes, y que a menudo se someten a intercambio con carbonilos terminales<sup>[8]</sup>. Una variante de un carbonilo puente es el carbonilo semi-punteado en el cual el enlace M-CO-M es asimétrico.

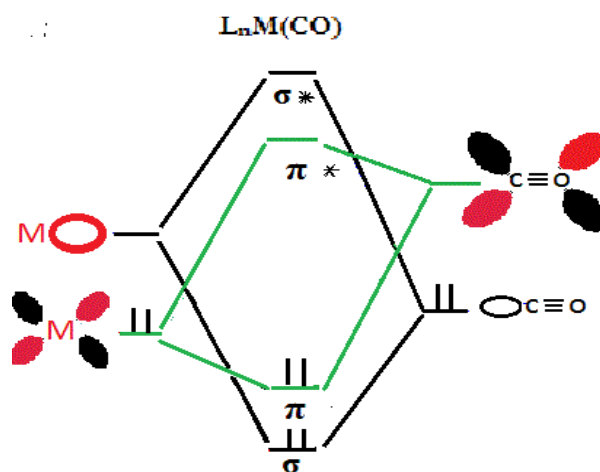


Gráfico 1. Orbitales Moleculares para la interacción  $L_nM \rightarrow CO$  vía retrodonación  $\pi$

### Características espectroscópicas.

Las frecuencias de estiramiento C-O y M-CO típicas en espectroscopía infrarroja son aproximadamente<sup>[9]</sup>:

CO libre: 2.143 cm<sup>-1</sup>

Terminal M-CO: 2125-1850 cm<sup>-1</sup>

Doblemente puente ( $\eta$ -2): 1850-1750 cm<sup>-1</sup>

Triplemente puente ( $\eta$ -3): 1675-1600 cm<sup>-1</sup>

Semipuente: en el intervalo comprendido desde el CO terminal y el  $\eta$ -2.

En los espectros de IR de complejos de carbonilo se puede advertir la coherencia con el concepto de retrodonación, esto es:

- a) Conforme el centro metálico aumenta su densidad (sea por carga o por tipo de átomo), la frecuencia de estiramiento de CO disminuye.
- b) Cuanto mejor sea la capacidad de  $\sigma$ -donador (o pobre la capacidad  $\pi$ -aceptor) de ligantes que están en la misma esfera de coordinación del CO, menor es la frecuencia de estiramiento CO.

El número de señales de estiramiento CO, en espectroscopía IR y Raman de complejos carbonílicos simples, permite hacer una asignación estructural.

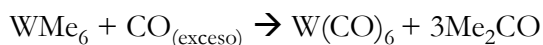
### Síntesis de carbonilos metálicos.

La síntesis de carbonilos metálicos<sup>[10]</sup>, en general se puede llevar a cabo de 4 maneras:

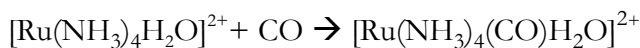
- Interacción directa con el metal



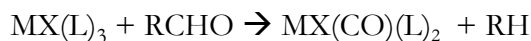
- Reducción del metal en presencia de CO (el CO puede ser el agente reductor)



- Llenado de vacantes de coordinación



- Reacciones de deinserción migración



Reactividad de complejos en estados altamente reducidos

La reactividad de los complejos carbonílicos del tipo  $[M(CO)_n]$ , comprende procesos que involucran al centro metálico: Eliminación de ligante (1), sustitución de ligante (2), adición oxidativa (3), eliminación reductiva (4), así como, reacciones que sobre el ligante: Ataque nucleofílico intramolecular (5), ataque nucleofílico intermolecular (6), como se indica en la gráfico 2. El gráfico 3 muestra la conversión de de  $[Fe(CO)_5]$  a  $[Fe(CO)_4]^{2-}$  y también las reacciones de este frente a reactivos orgánicos en la síntesis de derivados de acilo.

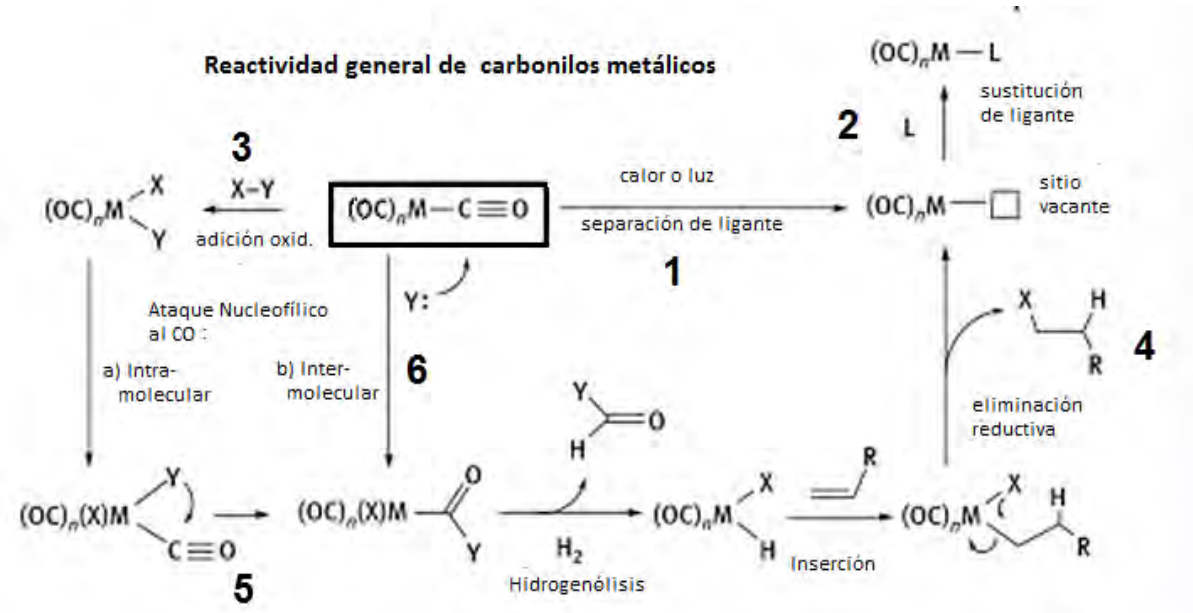


Gráfico 2 Reactividad de carbonilos metálicos sobre el centro metálico y los ligantes CO.

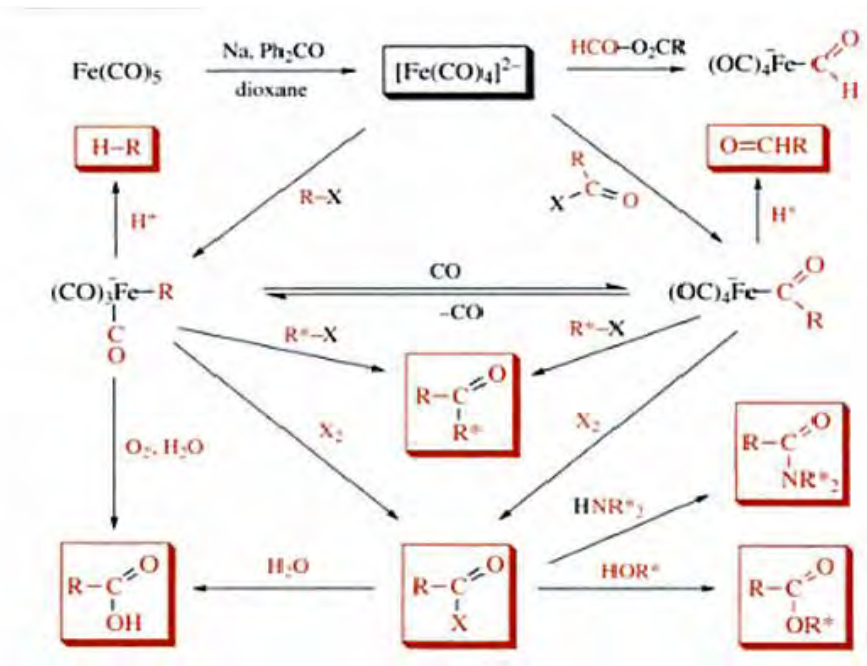


Gráfico 3. Síntesis de derivados de acilo a partir de  $[Fe(CO)_4]^{2-}$

Bajo este marco de ideas, este trabajo muestra el tratamiento computacional de complejos carbonílicos de hierro y cobalto  $[M(\text{CO})_n]^q$ ,  $M = \text{Co}; \text{Fe}$ ,  $n = 3, 4$  y  $5$  en estado formal de oxidación  $q = 0, -1, -2$  y  $-3$ .

Para las multiplicidades adecuadas según sea el metal y la carga, el estudio se llevó a cabo, realizando cálculos de estructura electrónica, que incluyeron la optimización de la estructura molecular y la caracterización de estados estacionarios. Conjuntamente se llevó a cabo, el análisis de propiedades electrónicas y estructurales a través de la Teoría de Átomos En Moléculas (TCAEM) [11], debido a las ideas embebidas en esta teoría, las cuales rescatan características asociables con conceptos del ámbito puramente químico, como lo son el orden de enlace, la reactividad y las carga atómicas, en las diversas áreas de la química orgánica e inorgánica en general.

### **Objetivos.**

- Optimizar la estructura molecular de los iones  $[M(\text{CO})_n]^q$ ,  $M = \text{Co}; \text{Fe}$ ,  $n=3,4,5$ ;  $q = 0, -1, -2$  y  $-3$ . A través de cálculos de estructura electrónica, basados en la teoría del funcional de la densidad.
- Determinar las tendencias estructurales como función de la carga formal, multiplicidad y número de ligantes.
- Caracterizar por medio de TCAEM las propiedades electrónicas del enlace M-C y C-O en los complejos de interés.
- Determinar las cargas TCAEM en el metal y la influencia de esta en las propiedades de enlace MC.

## **3.0 Marco teórico**

### 3.1 Teoría del Funcional de la Densidad.

La Teoría del Funcional de la Densidad (TFD) es una formulación alternativa de la mecánica cuántica, la cual no se basa en la función de onda de muchas partículas sino en la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Una aplicación importante de la TFD es la que se le da en la descripción del comportamiento de los electrones tanto en química [12] como en la física de la materia condensada [13], así como en la física nuclear [14].

La determinación de la función de onda de un estado estacionario de un sistema requiere resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

donde  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}$  es el Hamiltoniano del sistema y  $\hat{T}$ ,  $\hat{V}$  y  $\hat{U}$ , son sus componentes para la energía cinética, energía debida al potencial nuclear (o externo) y el potencial de interacción electrón-electrón, respectivamente.

La complejidad de resolver la ecuación de Schrödinger para muchas partículas estriba en el término de interacción  $\hat{U}$ , el cual produce que la ecuación resultante no sea separable. Existen muchos métodos para resolver la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, por ejemplo, el basado en la representación de la función de onda como un determinante de Slater o una función de configuración de estado, conocido como método de Hartree-Fock (HF). Los métodos post Hartree-Fock buscan corregir la falta de correlación electrónica en la aproximación de HF. El problema con estos métodos es su considerable costo computacional, lo cual complica su aplicación a sistemas de decenas o varias centenas de átomos.

Como se mencionó anteriormente, la variable principal en la TFD es la densidad electrónica, la cual se escribe:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\psi(x_1 x_2 \dots x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (2)$$

donde  $N$  es el número de electrones del sistema.

En 1964<sup>[15]</sup> Hohenberg y Kohn (HK) probaron que existe una relación unívoca entre la función de onda y la densidad electrónica del estado basal. Esto es,  $\psi$  es funcional de la densidad electrónica

$$\psi = \psi(\rho(\mathbf{r})) \quad (3)$$

Los postulados de la mecánica cuántica implican que los valores esperados de los observables de un sistema electrónico también son funcionales de la densidad electrónica, que depende de solo tres coordenadas espaciales.

Así HK, sentaron las bases para reducir el problema de muchos cuerpos de  $N$  electrones con  $3N$  coordenadas espaciales a 3 coordenadas espaciales. Este teorema puede ampliarse al dominio dependiente del tiempo como lo demostraron Runge y Gross<sup>[16]</sup>, así también, si  $E = E(\rho(\mathbf{r}))$  es el funcional de la energía electrónica en términos de  $\rho(\mathbf{r})$ , entonces  $E(\rho(\mathbf{r}))$  es mínimo, si y solo si  $\rho(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica exacta del estado basal. Este último resultado se conoce como el teorema variacional de Hohenberg y Kohn.

De lo ya expuesto, se tiene que, la energía del estado base se puede expresar como:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (4)$$

donde  $T[\rho]$  y  $U[\rho]$  son los términos de energía cinética y repulsión electrónica respectivamente, y el término  $V_{\text{ext}}[\rho]$  corresponde a la energía asociada al potencial ejercido por los núcleos. La forma del funcional de la energía cinética y la repulsión electrónica dependen del número de electrones, pero no del potencial externo ejercido por los núcleos, y por ello se agrupan en el funcional

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho] \quad (5)$$

el cual tiene la misma forma para cualquier sistema electrónico, por lo que  $F[\rho]$  es conocido como funcional universal.

### Método Kohn-Sham

Este método considera un sistema no interactuante (S)

$$\rho_s(r) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\phi_i(r, \sigma)|^2 \quad (6)$$

donde  $\phi_i$  son espín orbitales auxiliares, tal que la energía cinética de S se escribe como

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (7)$$

Ahora, se reescribe el funcional universal  $F[\rho]$  del siguiente modo:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (8)$$

donde  $J[\rho]$  corresponde a un operador de interacción coulombica clásica

$$J[\rho] = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (9)$$

y  $E_{xc}[\rho]$  es el funcional de la energía de intercambio y correlación, cuya forma considera los errores dados por calcular la energía cinética del sistema mediante la expresión (7) y la autointeracción dada por la expresión (9).

Con estas definiciones, la energía total del sistema queda expresada de esta manera:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (11)$$

Tras minimizar  $E[\rho(r)]$  respecto a la densidad auxiliar dada por la ecuación (6) se obtienen N ecuaciones integrodiferenciales

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \sum_j^N \int \frac{|\phi_j|^2}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (12)$$



cuyas soluciones son los orbitales  $\phi_i$  de KS, a los cuales se les asocia la energía  $\epsilon_i$ .

La ecuación (12) involucra la derivada funcional del potencial de intercambio y correlación con respecto a la densidad

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{total}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (13)$$

donde  $V_{xc}$  es llamado potencial de intercambio y correlación.

Es de hacer notar que el método de Kohn-Sham es exacto en principio y que por ende incluye correlación electrónica que no incluye el método de Hartree-Fock. La correlación electrónica, se refiere a la interacción entre electrones en un sistema, si definimos la densidad de pares  $\rho(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$  como la probabilidad conjunta de encontrar un electrón en  $\mathbf{r}_a$  y otro en  $\mathbf{r}_b$ , se dice que existe correlación entre ellos si

$$\rho(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) \neq \rho(\mathbf{r}_a)\rho(\mathbf{r}_b) \quad (14)$$

Esto es, la probabilidad de ocurrencia conjunta, no equivale al producto de las probabilidades individuales.

En TFD se pueden separar las contribuciones de intercambio de las de correlación,  $E_c$

$$E_c = E_{exacta} - E_{DFT} \quad (15)$$

donde  $E_{DFT}$  es el valor esperado de la suma de operadores de energía cinética y de repulsión electrón-electrón actuando sobre a función de onda que genera la densidad electrónica  $\rho_s(\mathbf{r})$ . El potencial de intercambio y correlación  $V_{xc}$  toma en cuenta ambas contribuciones a la energía electrónica, no obstante, no se conoce su forma analítica en términos de la densidad electrónica. Esto ha generado toda una gama de aproximaciones a  $V_{xc}$ , los cuales se explican a continuación.

### Aproximación del funcional de intercambio y correlación

#### Aproximación de Densidad Local (ADL)

La ADL tiene como base el uso del potencial de intercambio y correlación para un gas de electrones homogéneo (GEH). Esta aproximación supone que el potencial de intercambio y correlación depende del valor local de  $\rho(\mathbf{r})$  y que  $V_{xc}$  no cambia rápidamente con la posición y tal que, se describe de manera razonable por la aproximación a un gas de electrones. Así, la aproximación ADL al funcional de intercambio y correlación se escribe como

$$E_{xc}^{ALD}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc} d\mathbf{r} \quad (16)$$

donde  $\epsilon_{xc}$  es la energía de intercambio y correlación por partícula de un GEH, la cual se conoce con alta precisión (con un error aproximado del 0.1%).

Generalmente, la ADL falla para propiedades de estados excitados, o sistemas donde existen interacciones débiles (i.e. enlaces de hidrógeno e interacciones de van der Waals)<sup>[17]</sup> y en general sobrestima la energía de enlace.

#### *Aproximación de Gradientes Generalizada (AGG).*

Debido a estos defectos de la ADL, se han planteado funcionales de intercambio y correlación más generales genéricamente descritos como:

$$E_{XC}^{AGG}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (17)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  se refieren a funciones del espín electrónico. Esta descripción se le conoce como Aproximación de Gradientes Generalizada (AGG), donde la función genérica  $f$  (que es a su vez funcional de la densidad) involucran expansiones de órdenes mayor a uno del gradiente de  $\rho(\mathbf{r})$ , para que, en comparación con la ADL, considerar los cambios de la densidad con la posición.

#### Funcionales híbridos.

Los funcionales de la densidad diseñados con base en la aproximación adiabática<sup>[18]</sup> y que incluyen una cantidad de intercambio exacto de Hartree-Fock (HF) son llamados funcionales híbridos y su contribución a la energía de intercambio es la siguiente:

$$E_X^{\text{híbrid.}} = a[E_x(\text{HF})] + b[E_x([\rho])] \quad (18)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes de las contribuciones de intercambio de HF y de algún otro funcional de intercambio respectivamente. Las constantes pueden ser ajustadas considerando el conjunto de prueba G1<sup>[19]</sup> o por consideraciones teóricas como la restricción de Levy<sup>[20]</sup>.

### 3.2 Teoría cuántica de átomos en moléculas (TCAEM)

La TCAEM conforma un método de análisis de la función de onda desarrollado por Richard Bader el cual se discute a continuación. La densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  es un campo escalar tridimensional, y su forma es determinada por las interacciones electrostáticas entre las partículas que conforman el sistema molecular, es decir núcleos y electrones. La descripción de la distribución de carga electrónica, se puede realizar por la forma de su campo gradiente y sus puntos críticos. Los puntos críticos ( $\mathbf{r}_c$ ) de un campo escalar  $f$  son aquellos en los cuales su gradiente equivale al vector  $\mathbf{0}$ , evaluados en el punto crítico  $\mathbf{r}_c$  es decir

$$\nabla f(\mathbf{r}_c) = 0 \quad (19)$$

Los puntos críticos se clasifican en mínimos, máximos y puntos de silla. Esta clasificación puede realizarse determinando las curvaturas de  $\rho(\mathbf{r})$  en el punto crítico. Esto se lleva a cabo, a través de la diagonalización de la matriz Hessiana que en el caso de la densidad electrónica se escribe como:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} \quad (20)$$

Los vectores propios de la matriz  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_c)$  se denominan como ejes principales de curvatura y son paralelos a las direcciones ortogonales de máximo crecimiento o decrecimiento del campo escalar  $\rho(\mathbf{r})$ . Las curvaturas en un  $\mathbf{r}_c$  de la densidad equivalen a los valores propios de la matriz Hessiana evaluada en dicho punto. La clasificación de los distintos puntos críticos de  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  se puede hacer en términos de su rango y firma. El rango de un punto crítico es el número de valores propios distintos de cero de la matriz Hessiana en el mismo, y su firma es la diferencia entre el número de valores propios positivos menos el número de valores propios negativos. Los puntos críticos con un rango igual a tres se asocian con los elementos de estructura molecular que se muestran en la Tabla 1.0.

Tabla 1.0 Clasificación de puntos críticos de rango igual a tres y su asociación con elementos de estructura molecular de acuerdo con la teoría cuántica de átomos en moléculas.

Clasificación	Propiedad local	Elementos de estructura molecular
(3,-3)	Máximo local	Núcleo
(3,+3)	Mínimo local	Caja
(3,-1)	Mínimo en un eje.	Enlace
(3,+1)	Máximo en un eje.	Anillo

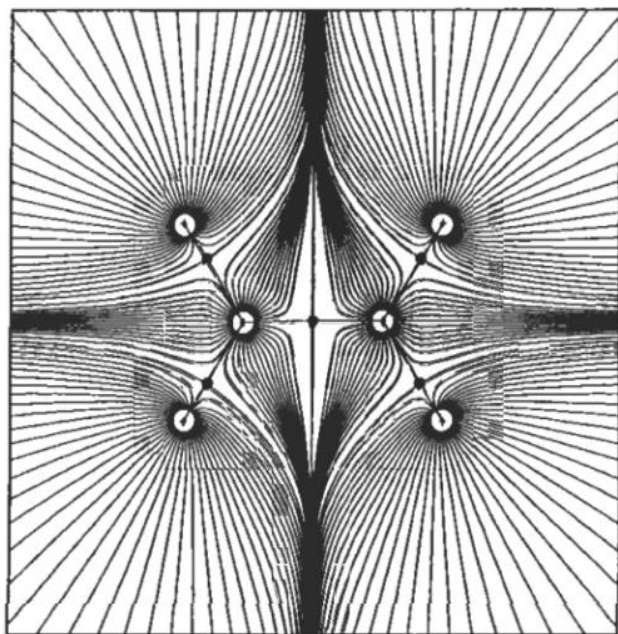
El número de puntos críticos de  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  para una molécula aislada no es arbitrario, sino que debe satisfacer la relación de Poincaré-Hopf:

$$Núcleos + Anillos = Enlaces + Cajas + 1 \quad (21)$$

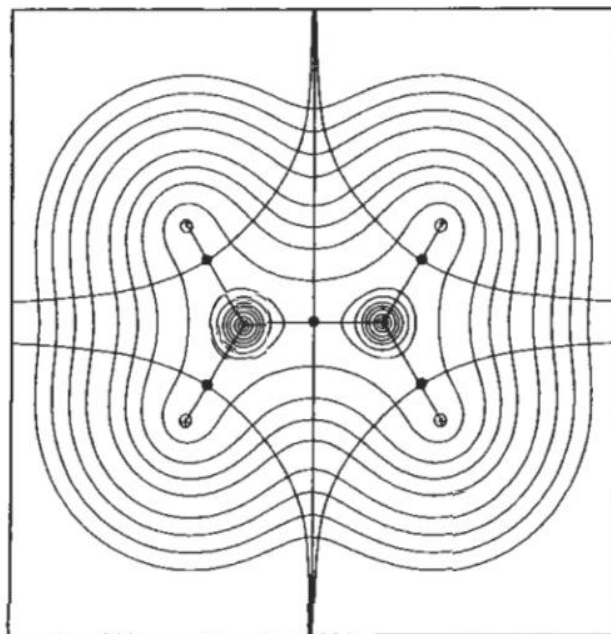
Trayectorias del gradiente de  $\rho(\mathbf{r})$  ( $\nabla\rho(\mathbf{r})$ ) en la teoría cuántica de átomos en moléculas.

La visualización del campo vectorial gradiente de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$ , presenta las trayectorias o líneas de flujo de dicho campo, las cuales indican la dirección de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  en cada punto. Tales trayectorias tienen las siguientes características, (gráfico 4):

- $\nabla\rho(\mathbf{r})$  es una función monovaluada; Esto es, por cada punto pasa una y solo una trayectoria de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ .
- En cada punto  $\mathbf{r}$ , el vector gradiente es tangente a la línea que pasa por ese punto, con excepción de los puntos críticos de  $\rho(\mathbf{r})$ .
- El vector gradiente apunta en la dirección de máximo crecimiento del campo escalar, tal que, las trayectorias de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  son perpendiculares a las superficies de isodensidad. Cada trayectoria se origina o termina en un punto donde  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  se anule (círculos negros en la gráfico 4.0). El otro extremo puede ser un punto de gradiente nulo, distinto al primero o bien un punto infinitamente alejado de las fuentes del campo  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ .



(a)



(b)

Gráfico 4.0 a) Trayectorias del gradiente de la densidad electrónica en un plano de simetría del eteno; b) Líneas de flujo del gradiente de  $\rho(\mathbf{r})$  e isocurvas de este campo escalar en el plano de la molécula. Tomado de: “Atoms In Molecules: A Quantum theory”, Richard, W. Bader, USA: Oxford University Press, 1994.

Para la TCAEM, existe algo llamado superficie interatómica ( $S$ ) y se define a través de una superficie de flujo nulo, la cual cumple:

$$\nabla\rho(\mathbf{r})\cdot\mathbf{n}(\mathbf{r}_s) = 0 \quad (22) \quad \text{para cada punto } \mathbf{r}_s \text{ en la superficie } S$$

donde  $\mathbf{n}(\mathbf{r}_s)$  es el vector unitario normal a la superficie en el punto  $\mathbf{r}_s$ . Esto es, que la superficie no es cruzada por ninguna trayectoria de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . De acuerdo con la TCAEM un átomo es un componente del sistema molecular, y constituye un sistema abierto sujeto a flujos de carga y momento a través de la superficie interatómica<sup>[21]</sup>.

El resultado de esta identificación es que el espacio de una distribución de carga molecular se divide en regiones disjuntas, las cuencas de atracción, cada una de las cuales contiene un punto atractor del campo gradiente, (un máximo). En este orden de ideas, sucede que, cuando los átomos se hallan enlazados, comparten una superficie de flujo nulo y sus núcleos se conectan mediante una trayectoria de enlace o líneas de interacción, las cuales están formadas por las líneas de flujo que parten de los puntos (3,-1). También, estos átomos comparten un punto crítico de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  que permite categorizar las propiedades del enlace.

Los gráficos que contienen: atractores con su cuenca de densidad electrónica, definida por las trayectorias de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , puntos críticos de cajas, anillos y enlace (pcc, pca, y pce respectivamente), junto con las líneas de interacción atómica, constituyen los gráficos moleculares. Estos gráficos definen una estructura molecular la cual se ha visto que recupera las estructuras planteadas por los métodos químicos convencionales, aunadas a observaciones de propiedades físicas y químicas (e.g. difracción de rayos x). El gráfico 5 muestra un ejemplo de este tipo de gráficos.

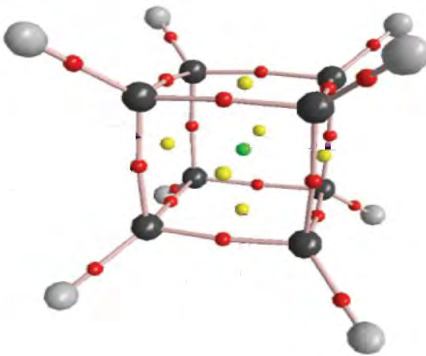


Gráfico 5. Estructura molecular, con elementos topológicos de la densidad electrónica para el cubano ( $C_8H_8$ ). El código de colores usado es: rojo para puntos críticos (3, -1) o de enlace, amarillo para puntos críticos (3, +1) o de anillo y verde para puntos críticos (3, +3) o de caja.

### Laplaciano de la densidad ( $\nabla^2\rho(r)$ ).

La TCAEM considera además, el uso de la traza de la matriz hessiana de  $\rho(r)$ , que contiene únicamente tres derivadas segundas diagonales, con respecto a tres direcciones mutuamente ortogonales cualesquiera. El valor de esta traza es lo que se denomina  $\nabla^2\rho(r)$ . De manera análoga al cálculo de una variable, al usar el criterio de la derivada segunda, para  $\nabla^2\rho(r)$  se tiene la propiedad de poder determinar las regiones en las que la densidad está localmente concentrada, (esto es donde  $\nabla^2\rho(r) < 0$ ), y localmente reducida (donde  $\nabla^2\rho(r) > 0$ ). De acuerdo con el teorema de la divergencia<sup>[22]</sup>, el signo del laplaciano de una función escalar  $f$  indica, que un flujo neto del gradiente del escalar está entrando (signo negativo) o saliendo (signo positivo) en un volumen infinitesimal centrado en un punto dado.

### 3.3 Análisis del enlace químico en TCAEM

Las propiedades de  $\rho(r_c)$  y  $\nabla^2\rho(r_c)$  en un punto (3,-1) son útiles en la caracterización del enlace que une a los átomos que comparten dicho punto crítico. Así, cuando  $\nabla^2(r_c) < 0$ , la carga electrónica estará localmente concentrada en la región internuclear. El resultado es una compartición de electrones por ambos núcleos, y esto es usual para interacciones en sistemas caracterizados como covalentes o covalentes polares. Para interacciones de capa cerrada, como iónicas, puentes de hidrogeno, interacciones de van der Waals,  $(r_c)$  es un valor relativamente bajo y el valor de  $\nabla^2(r_c)$  es positivo, como se muestra en la Tabla 2.0.

Tabla 2.0 Interacción en compuestos tipo, con las propiedades: distancias interatómicas, valores de la densidad y del laplaciano en el punto crítico de enlace. Los valores se reportan en unidades atómicas.

Compuesto	Interacción	R-distancia	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$
H <sub>2</sub>	Covalente	1.400	0.270	-1.380
B <sub>2</sub>	Covalente	3.010	0.120	-0.190
N <sub>2</sub>	Covalente	2.070	0.720	-3.050
He <sub>2</sub>	Capa cerrada	3.000	0.036	0.250
Ar <sub>2</sub>	Cc	4.000	0.095	0.440
NaCl	Cc	4.460	0.040	0.200
NaF	Cc	3.630	0.050	0.470
LiH	Cc	3.020	0.040	0.160
BeH	Cc	2.540	0.100	0.160
BH	Covalente	2.340	0.180	-0.590
CH	Covalente	2.120	0.280	-1.040
C-C etano	Covalente	2.890	0.250	-0.660
C-C benceno	Covalente	2.620	0.330	-1.010
C-C eteno	Covalente	2.490	0.360	-1.190

### 3.4 Propiedades atómicas

Como ya se mencionó, las superficies interatómicas dividen el espacio tridimensional en regiones disjuntas. En la TCAEM, estas regiones se identifican con los átomos de la química y se pueden calcular los valores promedio de distintos observables mecánico cuánticos. Para calcular estas propiedades atómicas usualmente se realiza a través de la ecuación

$$A(\Omega) = \int_{\Omega} \dots \int \frac{N}{2} [\psi(x)^* \hat{A} \psi(x) + \hat{A} \psi(x)^* \psi(x)] ds_1 \dots ds_N dr_1 \dots dr_N \quad (23)$$

donde  $\Omega$  es el cuenco atómico y  $\hat{A}$  es el operador asociado a la propiedad A. El campo escalar  $\rho(\mathbf{r})_A$ , el cual representa a la densidad de propiedad, se obtiene al integrar todas las coordenadas de espín y de posición con excepción de una.

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \frac{N}{2} \int \dots \int [\psi(x)^* \hat{A} \psi(x) + \hat{A} \psi(x) \psi(x)^*] ds_1 \dots ds_N dr_2 \dots dr_N \quad (24)$$

comparando (23) y (24) muestra que la propiedad atómica A es el valor de la integral  $r_1$

$$A(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_1) A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (25)$$

Y para el caso de propiedades bielectrónicas se tiene que

$$A(\Omega) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int \hat{A} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dx_1 dx_2 \quad (26)$$

En cualquier caso, la propiedad molecular está dada por la suma de contribuciones atómicas, esto es

$$\langle A \rangle = \sum_{\Omega} A(\Omega) \quad (27)$$

### 3.5 Deslocalización electrónica

Dentro del marco teórico de Hartree-Fock, en donde se considera únicamente la correlación de intercambio, la ecuación para calcular la deslocalización electrónica entre los átomos A y B ( $\delta(A,B)$ ) de un sistema electrónico, toma la siguiente forma

$$\delta(A,B) = 4 \sum_i \sum_j S_{ij}(A) S_{ji}(B) \quad (28)$$

donde  $S_{ij}(A)$  y  $S_{ij}(B)$  denotan las integrales de traslape de los orbitales moleculares i y j en las cuencas atómicas, A y B respectivamente. Cuando la integración se lleva a cabo sobre la cuenca atómica de un sólo átomo entonces se define como índice de localización electrónica  $\lambda(A)$  e indica el número de electrones no compartidos (localizados) de un átomo A y que precede a la sumatoria doble es 2. La ecuación (28) también

es usada para orbitales obtenidos por cálculos TFD, en donde esto constituye una aproximación, ya que los índices de localización y deslocalización involucran a la densidad de pares, la cual no está definida en el marco conceptual de TFD.

El índice  $\delta(A, B)$  se ha utilizado para cuantificar el orden de enlace entre dos regiones atómicas. Se ha observado que  $\delta(A, B)$  asume valores menores a 0.2 para las interacciones iónicas

### Elipticidad $\epsilon$

La clasificación de los puntos críticos de la densidad electrónica se realiza, como se mencionó antes, con base en la curvatura de las derivadas de segundo orden de este campo escalar de tal modo que al obtener los valores propios en los puntos críticos y separarlos de modo tal, que  $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ , para caracterizar la manera en que la densidad, preferentemente se concentra o no alrededor del pce tomando como modelo un cilindro de densidad alrededor del enlace o si existe una dispersión fuera del plano perpendicular de este. Los valores propios de la matriz de segundas derivadas en el pce son negativos dada la clasificación de rango y firma presentada anteriormente, de modo que si escribimos la ecuación

$$0 < \epsilon = (\lambda_1/\lambda_2) - 1 \quad (29)$$

como una medida de la acumulación preferencial de densidad electrónica en una dirección perpendicular a la trayectoria de enlace. Observamos que si  $\epsilon = 0$ , la densidad es circularmente simétrica en la línea de enlace, pero si  $\epsilon > 0$  entonces existe una dispersión fuera del plano perpendicular del enlace<sup>[23]</sup>.

### 3.6 Índice de reactividad de Fukui.

Los índices de Fukui<sup>[24]</sup> son índices de reactividad que brindan información sobre la tendencia de los átomos en una molécula, a ceder o a aceptar un electrón, lo que en términos químicos se interpreta como la propensión recibir un ataque electrofílico o uno nucleofílico respectivamente.

La definición para estos índices se escribe:

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{\text{Vext}} \quad (30)$$



es decir, como la derivada de la densidad electrónica respecto al número de electrones en un potencial externo constante. A través de una partición como la que se involucra en la TCAEM, es posible obtener índices de susceptibilidad de ataque nucleofílico y electrofílico para cada átomo. y aproximando la ecuación (30) mediante diferencias finitas se obtiene tal que

$$f_A^+ = q_A(N+1) - q_A(N) \quad (31)$$

$$f_A^- = q_A(N) - q_A(N-1) \quad (32)$$

$$f_A^0 = 1/2 [q_A(N+1) - q_A(N-1)] \quad (33)$$

las cuales se asocian con la susceptibilidad de ataque por nucleófilos, electrófilos y por radicales (respectivamente) en el átomo A dentro de la molécula M. Para Gazque et al [25] los números más grandes, calculados por estos índices muestran a los átomos más blandos, bajo el modelo de ácidos duros y blandos[26].

#### **4.0 Metodología**

A través de cálculos de estructura electrónica y de la topología de la densidad electrónica, así como de propiedades atómicas e índices de Fukui, se analiza el comportamiento de compuestos organometálicos con estados de oxidación altamente reducidos, que cumplen formalmente con la regla de los 18 electrones, de los cuales se tienen algunos datos experimentales de distancias interatómicas y geometrías bien conocidas para los que se asignan estados de oxidación altamente reducidos.

Las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo relajando la simetría, esto nos lleva a simplificar los datos a reportar, toda vez que existen distorsiones en los ángulos CMC de los complejos, de modo que se presentan las tendencias generales más claras de los sistemas más estables.

#### **4.1 Detalles computacionales**

Se usó la base cc-pvdz de Duning[27] y el funcional PBE1 para llevar a cabo las optimizaciones de geometría y cálculos de frecuencias implementados en la paquetería Gaussian09[28]. El programa AimAll[29] se utilizó para el análisis de la topología de la densidad y su laplaciano, así como para obtener propiedades atómicas en el marco de la TCAEM.

La elección del funcional a utilizar se hizo con base en la información preliminar de estudios de complejos organometálicos del grupo 8[30] en los cuales se hace notar la conveniencia del funcional de Perdew-Burke-Erzerhof el cual es un funcional GGA, para el que, rescatan de manera aceptable no solo el aspecto electrónico, sino también el estructural como se menciona en la referencia 30.

Debido a la información contenida en la referencia 30 y al carácter exploratorio de esta tesis se llevaron a cabo las optimizaciones de geometría sin restricciones de las mismas, toda vez que lo significativo de la información radica en las tendencias generales, más que en detalles estructurales particulares de los sistemas estudiados.

## 5.0 Resultados

Se presentan los resultados tanto de los cálculos de estructura electrónica, así como también los obtenidos via la paquetería AimAll que esta cimentada en los conceptos de TACEM, de forma tal, que el posterior análisis, sea la construcción lógica de las ideas escritas en cada apartado.

### 5.1 Resultados energéticos

Se presenta el perfil de energías para los sistemas  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^q$   $q=0,-1,-2,-3$ . en tres distintas multiplicidades A,B,C donde  $A < B < C$  estas en función del número par o impar de electrones siguiendo la ecuación

$$m_s = [2S + 1] \quad (33)$$

Las energías relativas se presentan en función del complejo en estado de oxidación 0, en la multiplicidad más baja,. Los gráficos y los perfiles energéticos se encuentran en unidades de Kcal/mol.

De manera general, podemos decir que para los sistemas  $[\text{M}(\text{CO})_n]^q$  la energía, para una misma carga, al ir aumentando la multiplicidad, aquella presenta un perfil creciente. Las excepciones son: complejo  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^0$  donde el estado triplete está 22.7kcal/mol por debajo y el estado quintuplete 7.8 kcal/mol por debajo del singulete, así como en el  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^0$  el estado triplete es el de menor energía, siendo más estable por apenas 0.6 Kcal/mol ver tabla A1.

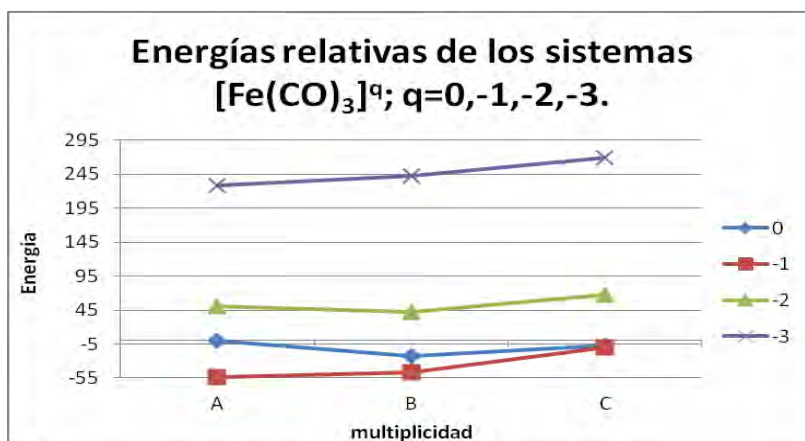


Gráfico 6. Energías relativas (Kcal/mol) para  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^q$   $q=-1,-2,-3$  en las multiplicidades A, B y C.

Más claramente, los gráficos 7 y 8, nos dicen que para todos los complejos metálicos el estado de oxidación preferente es el -1 toda vez que es la carga con la energía mínima, también se observa que las diferencias energéticas entre los estados de oxidación 0 y -1 son pequeñas, mientras que la energía aumenta considerablemente para los estados de oxidación -2 y -3.

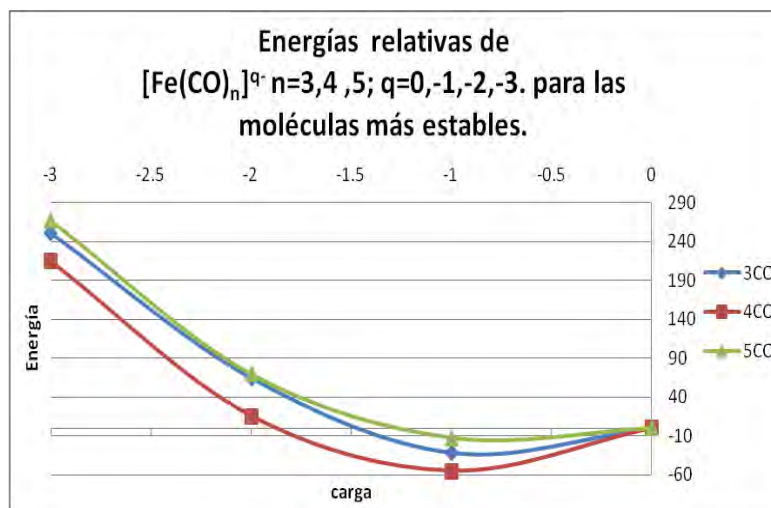


Gráfico 7. Energías relativas (Kcal/mol) para  $[\text{Fe}(\text{CO})_n]^q$   $n=3,4,5$ ;  $x=-1,-2,-3$  para las multiplicidades más estables.

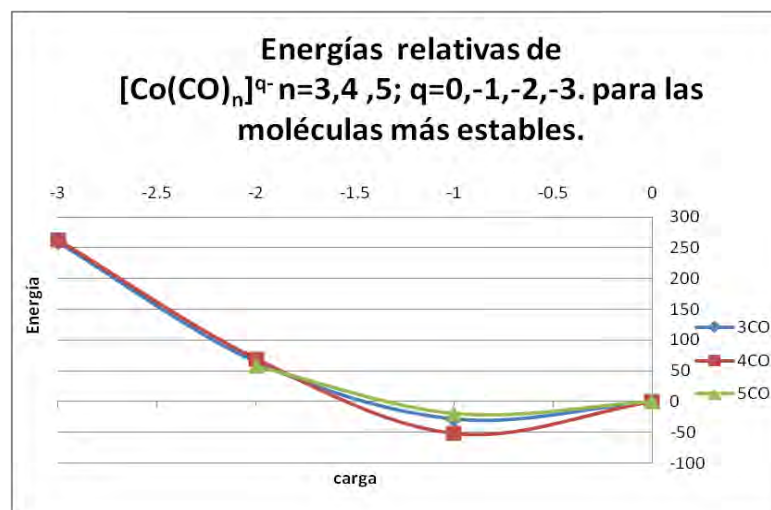


Gráfico 8. Energías relativas (Kcal/mol) para  $[\text{Co}(\text{CO})_n]^q$   $n=3,4,5$ ;  $q=-1,-2,-3$  para las multiplicidades más estables.

Para la tabla 3 se observa que en los complejos de  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^q$ , existe una alternación en la estabilidad de las multiplicidades que podría uno esperar dado que el CO es un ligante de campo alto, en la teoría de campo cristalino usualmente citada para este tipo de complejos. El gráfico 9 muestra las primeras afinidades

electrónicas de los complejos de Fe y Co en función del número de carbonilos observándose valores muy similares para los complejos con  $n=2$  a 5, en ambos metales, pero discrepancias más notables en  $n = 1$ .

Tabla 3. Esquema de las estabildades de los complejos  $[M(CO)_n]^q$   $n=3,4,5$ ;  $q=-, -1, -2, -3$  para las multiplicidades  $A < B < C$ , siguiendo la ecuación 33.

$[Co(CO)_3]^q$	0	-1	-2	-3	$[Co(CO)_4]^q$	0	-1	-2	-3	$[Co(CO)_5]^q$	0	-1	-2	-3
A	////	////////	////////	////////	A	////	////////	////////	////////	A	////	////////	////////	////////
B					B					B				
C					C					C				
$[Fe(CO)_3]^q$	0	-1	-2	-3	$[Fe(CO)_4]^q$	0	-1	-2	-3	$[Fe(CO)_5]^q$	0	-1	-2	-3
A		////		////	A		////	////	////	A	////	////	////	////
B	////		////		B	////				B				
C					C					C				

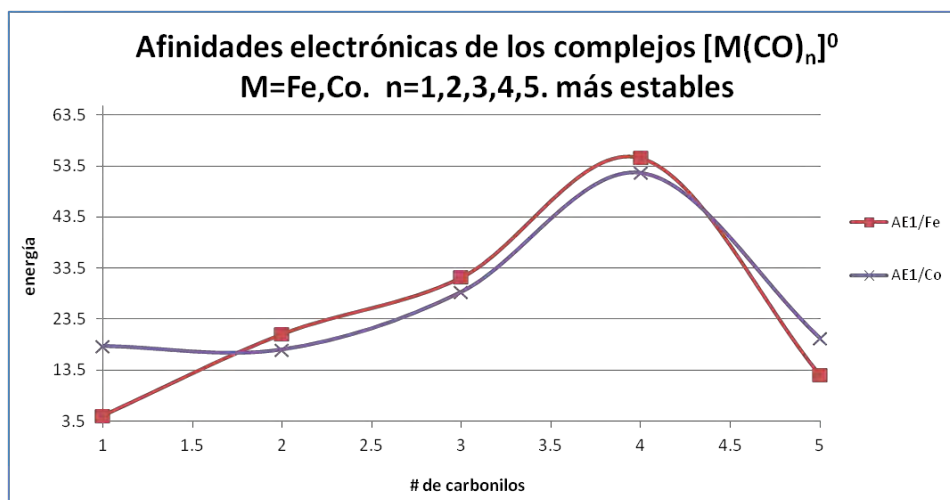


Gráfico 9.  $AE_1$  (Kcal/mol) para  $[M(CO)_n]^q$   $M=Fe, Co$ ;  $n=1,2,3,4,5$ ;  $q=-, -1, -2, -3$  para las multiplicidades más estables.

Tabla 4.0 Primeras Afinidades Electrónicas calculadas (Kcal/mol), para los complejos carbonílicos más estables.

Kcal/mol	$[Fe(CO)_n]^0$	$[Co(CO)_n]^0$	CO-libre
n=	AE1	AE1	AE1
1	4.590	18.196	55.498
2	20.565	17.522	
3	31.685	28.857	
4	55.096	52.219	
5	12.525	19.755	

## 5.2 Resultados estructurales.

Los sistemas considerados  $[M(CO)_n]^q$  con  $n=2,3,4,5$ ,  $q=0,-1,-2$  y  $M=Fe$  y  $Co$  junto con sus distintas multiplicidades, representan más de 50 cálculos de estructura electrónica, Esto incrementa la complejidad de encontrar alguna tendencia patrón. No obstante, un punto de partida adecuado para encontrar tales relaciones, es el trabajo realizado por Rossalie et al<sup>[31]</sup> el cual incluyen una gran diversidad de estados de oxidación y de geometrías. el comportamiento para los carbonilos metálicos. Tal estudio, desarrolla un análisis estadístico centrados en la relación estructural de enlaces, la cual muestra entre otros resultados que conforme disminuye la longitud de enlace la  $d(C-O)$  irá aumentando la  $d(M-C)$ . Esta tendencia es congruente con el modelo de retrodonación utilizado en química inorgánica. En el trabajo presente, los sistemas a considerar se suscriben a las cargas  $q=0,-1,-2,-3$  con 3 , 4 y 5 carbonilos como ligantes, en las multiplicidades correspondientes ya mencionadas.

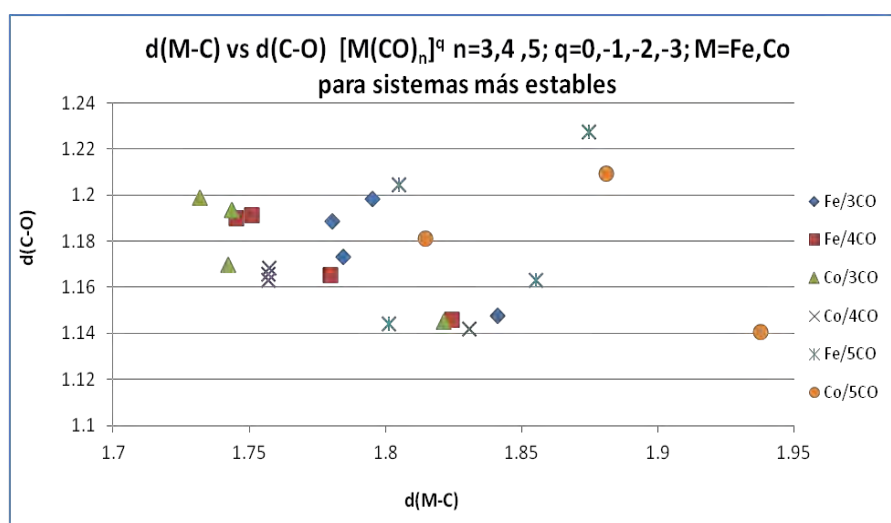


Gráfico 10. Distribución de la relación  $d(C-O)$  vs  $d(M-C)$  para los complejos más estables.

El gráfico 10 muestra las mismas tendencias similares a las encontradas por Rosalie et al. Cabe destacar que sin algunos complejos con 5 ligantes CO, la dispersión de puntos en el gráfico anterior tendría un comportamiento cercano al lineal esperado.

Otro resultado obtenido es el presentado en los gráficos del anexo A1, en los cuales se observa el cambio de multiplicidad, y el comportamiento de ambos enlaces  $d(C-O)$  y  $d(M-C)$ , donde para los sistemas de hierro el cambio en la  $d(C-O)$  respecto a la multiplicidad no es uniforme, pero al mismo tiempo se observa de manera general que el intervalo de distancias C-O es de apenas 0.07 angstroms. En el caso de las distancias  $d(M-C)$  es claro en todos los casos que el cambio de multiplicidad deriva en un alargamiento de dicha distancia.

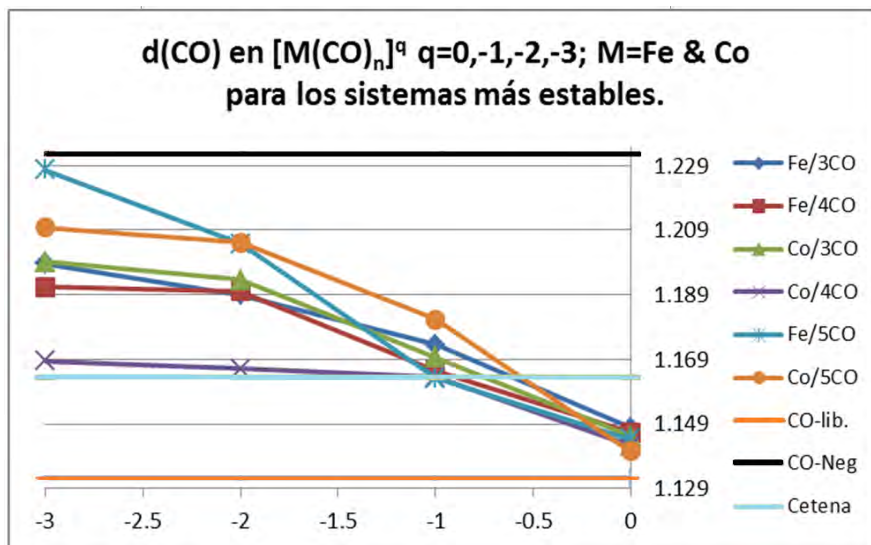


Gráfico 11. Distribución de distancias  $d(C-O)$  para los complejos más estables, en función del aumento de carga.

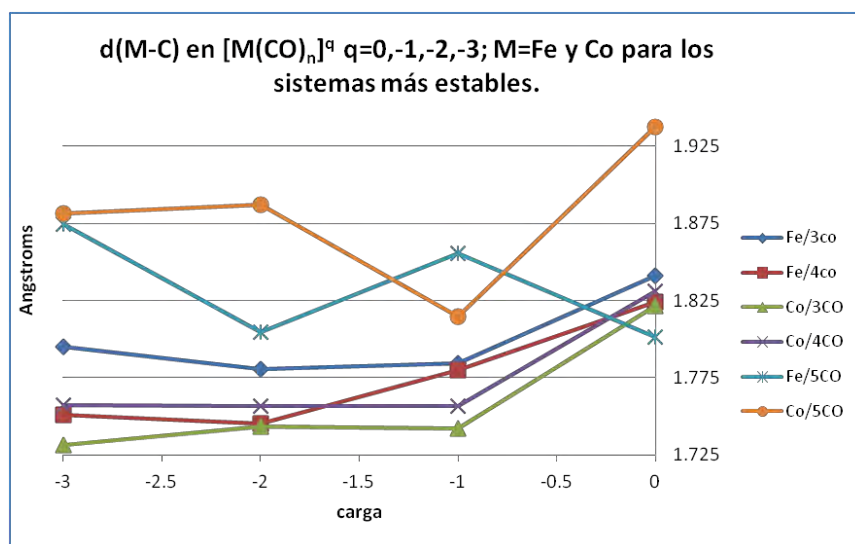


Gráfico 12. Distribución de distancias  $d(M-C)$  para los complejos más estables, en función del aumento de carga.

Para el aumento de carga formal (gráfico 11), en los sistemas de Fe en la multiplicidad más estable, se observa un cambio más pronunciado en la distancia  $d(C-O)$  respecto al cambio que sucede en los sistemas de cobalto, donde en estos últimos, las curvas están más cercanas. En el mismo análisis para la distancia  $d(M-C)$  (gráfico 12) se puede ver que al aumentar la carga formal en el complejo la distancia disminuye. Cabe hacer notar que para ambos metales en los sistemas de 5 carbonilos, las curvas respectivas cambian respecto a las de 3 y 4 carbonilos, donde para  $[M(CO)_5]^{-2}$  y  $[M(CO)_5]^{-3}$  hay un descenso pronunciado y luego un alza respectivamente pero comparativamente la curva de  $[Fe(CO)_5]^q$  oscila mientras que la de  $[Co(CO)_5]^q$  empieza con el descenso y hasta la carga -3 es el cambio de distancia.

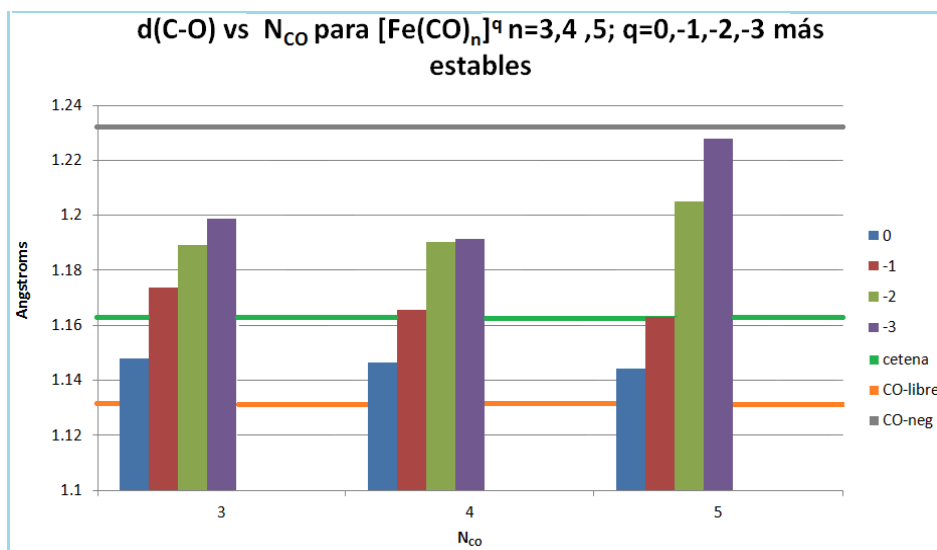


Gráfico 13. Distribución de distancias d(C-O) para los complejos más estables de Fe, en función del número de ligantes carbonilos.

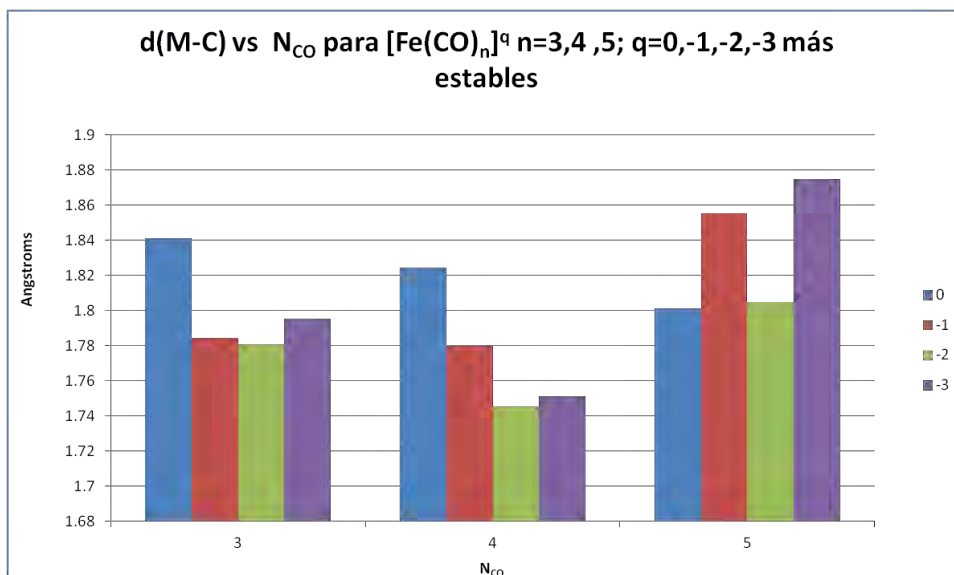


Gráfico.14. Distribución de distancias d(C-O) para los complejos más estables de Fe, en función del número de ligantes carbonilos.

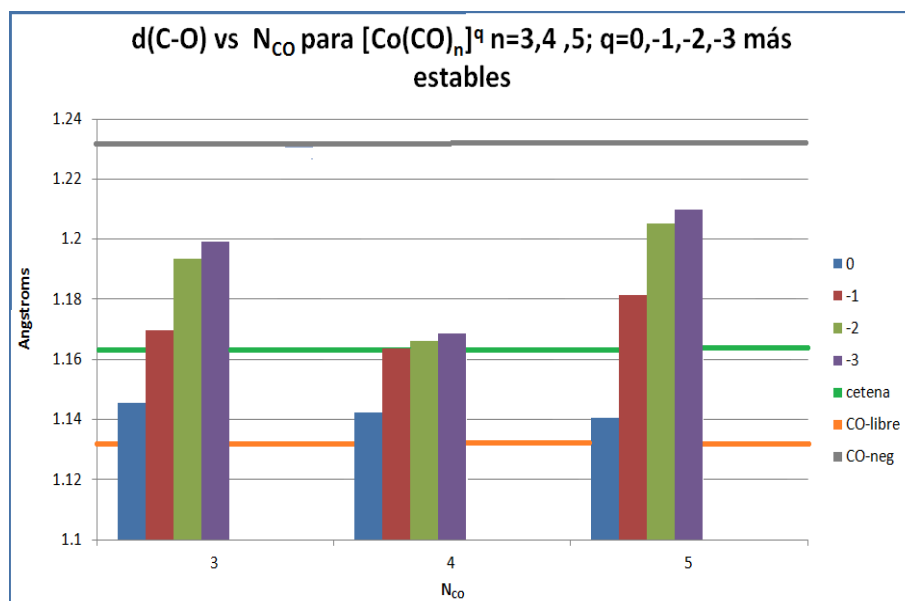


Gráfico 15. Distribución de distancias  $d(C-O)$  para los complejos más estables de Co, en función del número de ligantes carbonilos.

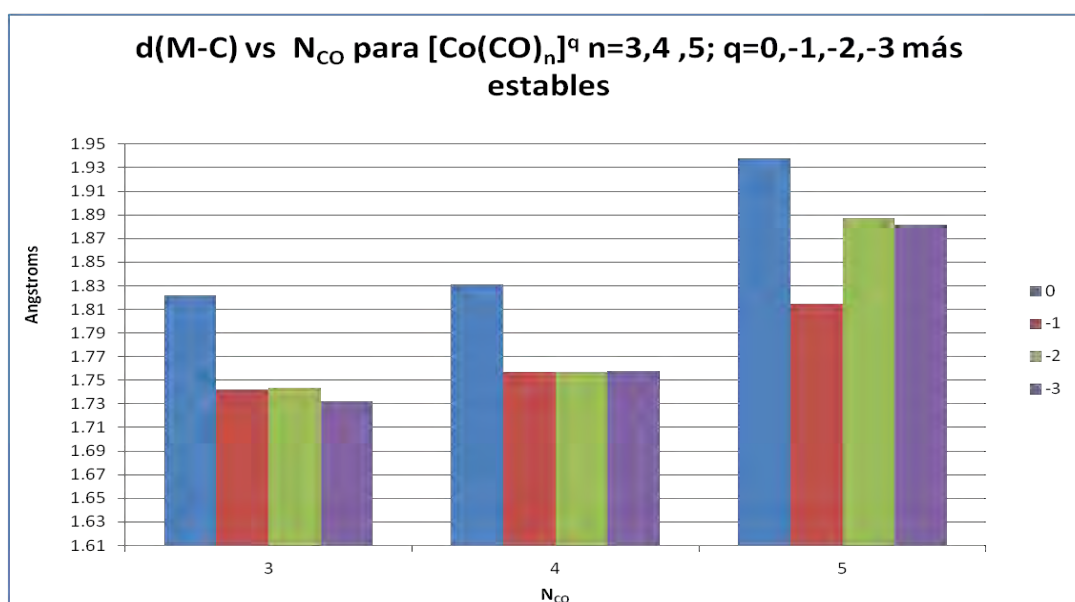


Gráfico 16. Distribución de distancias  $d(M-C)$  para los complejos más estables de Co, en función del número de ligantes carbonilos

Los gráficos 13 a 16 son el análisis de los sistemas respecto al número de carbonilos, en cada carga, es decir, nos muestra cómo afecta el número de ligantes a las interacciones MC y CO manifestándose en las distancias de sendos parámetros. (comparar estos con los de energía).

En tales gráficos, se observa que al aumentar el número de carbonilos la distancia que muestra un incremento muy tenue es la distancia  $d(C-O)$ .



Los compuestos  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  y  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-2}$  son de especial interés ya que son compuestos modelo dentro de la química organometálica para compuestos estables de 18 electrones. Así bien dada la estructura de bipirámide trigonal (bpt) y de pirámide cuadrada respectivamente; Existe un debate acerca de cuál es la mayor longitud  $d(\text{C-O})$  dentro de la estructura bpt, de manera que se presentan en las tablas 5 y 6 los resultados experimentales tomados de la literatura, así como los del trabajo presente, de igual manera se presentan los datos para la sal de Collman<sup>[32]</sup>, siendo el resultado bastante cercano al registrado en el 2005 por Farrugia e tal.<sup>[33]</sup> y por el mismo Collman en 1977.

Cabe hacer notar que el valor de la distancia  $d(\text{C-O})$  para la mayoría de los complejos está comprendido entre el del  $[\text{CO}]^-$  (1.233Å) y el del grupo carbonilo de la cetena (1.163Å).

Tabla 5.0 Distancias M-C y C-O para los complejos más estables de  $[\text{M}(\text{CO})_n]^q$  e intervalos de variación de distancias

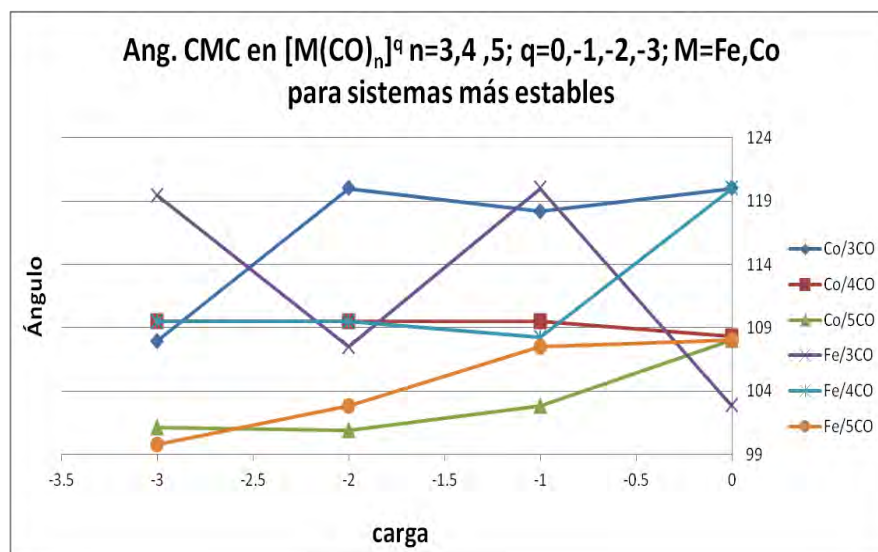
n	3	4	5	Datos generales	
$[\text{Co}(\text{CO})_n]^q$	d(C-O)	d(C-O)	d(C-O)	0.069	intervalo
0	1.145	1.142	1.141	1.210	máximo
-1	1.170	1.163	1.181	1.141	mínimo
-2	1.194	1.166	1.205		
-3	1.199	1.168	1.210		
máximo	<b>1.199</b>	<b>1.168</b>	<b>1.210</b>		
mínimo	<b>1.145</b>	<b>1.142</b>	<b>1.141</b>		
intervalo	<b>0.054</b>	<b>0.026</b>	<b>0.069</b>	<b>0.04973206</b>	<b>promedio</b>
n	3	4	5	Datos generales	
$[\text{Co}(\text{CO})_n]^q$	d(M-C)	d(M-C)	d(M-C)	0.206	intervalo
0	1.822	1.831	1.938	1.938	máximo
-1	1.742	1.757	1.815	1.732	mínimo
-2	1.744	1.757	1.887		
-3	1.732	1.757	1.881		
máximo	<b>1.822</b>	<b>1.831</b>	<b>1.938</b>		
mínimo	<b>1.732</b>	<b>1.757</b>	<b>1.815</b>		
intervalo	<b>0.090</b>	<b>0.074</b>	<b>0.123</b>	<b>0.09552761</b>	<b>promedio</b>
n	3	4	5	Datos generales	
$[\text{Fe}(\text{CO})_n]^q$	d(C-O)	d(C-O)	d(C-O)	0.083	intervalo
0	1.148	1.146	1.144	1.228	máximo
-1	1.173	1.166	1.163	1.144	mínimo
-2	1.189	1.190	1.205		
-3	1.199	1.191	1.228		
máximo	<b>1.199</b>	<b>1.191</b>	<b>1.228</b>		
mínimo	<b>1.148</b>	<b>1.146</b>	<b>1.144</b>		
intervalo	<b>0.051</b>	<b>0.045</b>	<b>0.083</b>	<b>0.05973431</b>	<b>promedio</b>
n	3	4	5	Datos generales	
$[\text{Fe}(\text{CO})_n]^q$	d(M-C)	d(M-C)	d(M-C)	0.129	intervalo
0	1.841	1.824	1.801	1.875	máximo
-1	1.785	1.780	1.855	1.745	mínimo
-2	1.781	1.745	1.805	Deslocalizacion	
-3	1.795	1.751	1.875	C-O-neg	C-O
máximo	<b>1.841</b>	<b>1.824</b>	<b>1.875</b>	1.772	1.729
mínimo	<b>1.781</b>	<b>1.745</b>	<b>1.801</b>	cetena	1.540
intervalo	<b>0.061</b>	<b>0.079</b>	<b>0.074</b>	<b>0.07105411</b>	<b>promedio</b>

Tabla 6.0. Distancias experimentales d(M-C) y d(CO) para los complejos [Fe(CO)<sub>5</sub>] y [Fe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-2</sup>.

	McClelland	Farrugia	Beagley	Braga		Singulete	Triplete		Collman	Collman	Teórico	Teórico
Promedios	2001	2005	1974	1993	Funcional	PBE1PBE	PBE1PBE					
M-C_eq	eq>ax	ax>eq	eq>ax	ax>eq		ax>eq	ax>eq	Dist. Promedio	Na-Cryptan	K <sub>2</sub> [Fe(CO) <sub>3</sub> ]	[Fe(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup>	Fe(CO) <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
Fe-C_eq	1.842(11)	1.812(3)	1.827(3)	1.803(2)	Fe-C_eq	1.797	1.848	<Fe-C>	1.762(17)	1.746(4)	1.745	1.755
Fe-C_ax	1.810(16)	1.8187(3)	1.807(3)	1.811(2)	Fe-C_ax	1.807	1.851	<C-O>	1.155(17)	1.175(5)	1.190	1.172
CO_ax	1.149(16)	1.138	1.152(3)	1.133(3)	CO_eq	1.146	1.152					
CO_eq	1.142(23)	1.146	1.152(3)	1.117(2)	CO_ax	1.143	1.157	feco5	2004XAFS	2004XAFS	2004XAFS	Gas_Beagle
<prom>					<prom>				HFBz	PFBz	Fbz	1969
<C-O>	1.146(2)	1.142	1.153	1.127	<C-O>	1.144	1.154	<C-O>	1.116(.27)	1.117(.29)	1.127(0.39)	1.145+-.00
<Fe-C>	1.829(2)	1.815	1.821	1.806	<Fe-C>	1.801	1.849	<Fe-C>	1.816(.19)	1.814(.21)	1.821(.32)	1.822+-.00

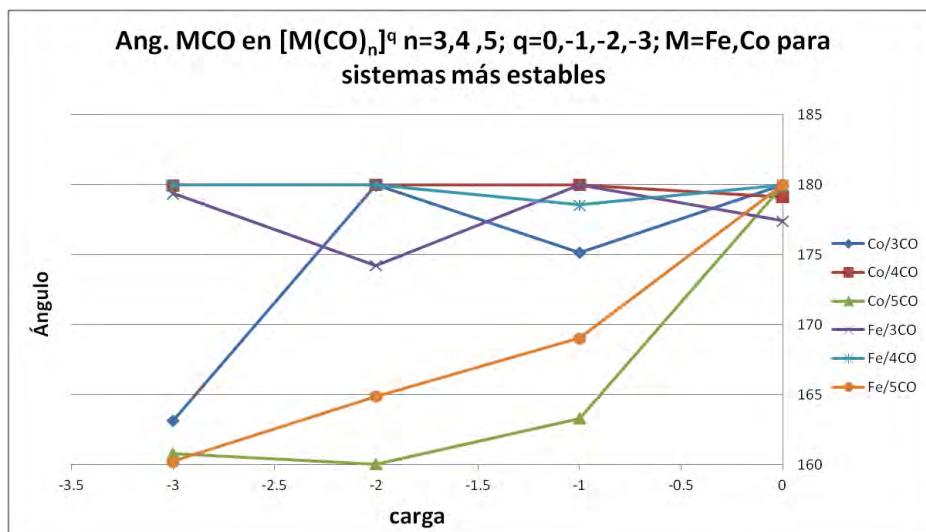
Ángulos CMC para compuestos [M(CO)<sub>n</sub>]<sup>q</sup> más estables.

Para el ángulo CMC (gráfico17) de los compuestos carbonílicos más estables en ambos centros metálicos, se observa que los sistemas más sensibles al aumento de carga formal es para los sistemas de 3CO desviándose del valor clásico de 120°; En el caso de 4CO el ángulo se mantiene muy cercano a los 109°. En los sistemas de 5CO la desviación se puede entender debido a que, los enlaces de la geometría bipiramidal trigonal (BPT) ideal de la cual deviene las distorsiones, no son equivalentes de modo que se ve reflejado en el promedio del complejo cual se parte, el cual es de aproximadamente 108°.



Grafica 17. Distribución de los ángulos CMC para los complejos más estables.

En el caso de los ángulos MCO (gráfico 18.) la distorsión se encuentra dentro del rango de  $180^\circ$ - $175^\circ$  para los complejos de 3 y 4CO excepto para el complejo  $[Co(CO)_3]^{-3}$ ; En el caso de los complejos de 5CO la distorsión es mayor comparada con los de los otros carbonilos, y de modo más notorio para el caso del cobalto.



Gráfica 18. Distribución de los ángulos MCO para los complejos más estables.

### 5.3 Radio atómico y volumen atómico

El uso de los radios atómicos es bastante impreciso, a pesar de su frecuente uso, la definición no es totalmente comparativa ya que a menudo se utilizan, tres suposiciones para su cálculo:

- átomos esféricos (duros)
- átomos de esfera suave (traslapados)
- átomos elipsoides

en las tres concepciones se parte de los radios de una esfera y conforme se hacen las distorsiones se pueden llegar a cada definición, no obstante que experimentalmente se puede observar que el ambiente químico de un átomo en una molécula trasforma su cuenca, de manera que se puede proponer que la naturaleza del átomo en la molécula no es esférica y que depende su forma y topología de su entorno químico.

Así pues el volumen molar (reportado en u.a.) ha demostrado en ciertos sistemas<sup>[34]</sup> la capacidad de dar explicación a la transferibilidad de los átomos<sup>[35]</sup>, esto es argumentado en la TCAEM, además se explican las propiedades moleculares que tal átomo desencadena dentro de una molécula, por tal motivo los puntos

críticos de enlace, encontrados en el análisis de la TCAEM se utilizan solo para la validación de las estructuras (vide infra) y se omite el cálculo de radios atómicos.

En los gráficos 19 a 24 se muestran las tendencias para el Volumen atómico ( $V_a$ ) para los sistemas  $[M(CO)_n]^{q-}$  para ambos metales y con carga  $q= 0, -1, -2$  y  $-3$

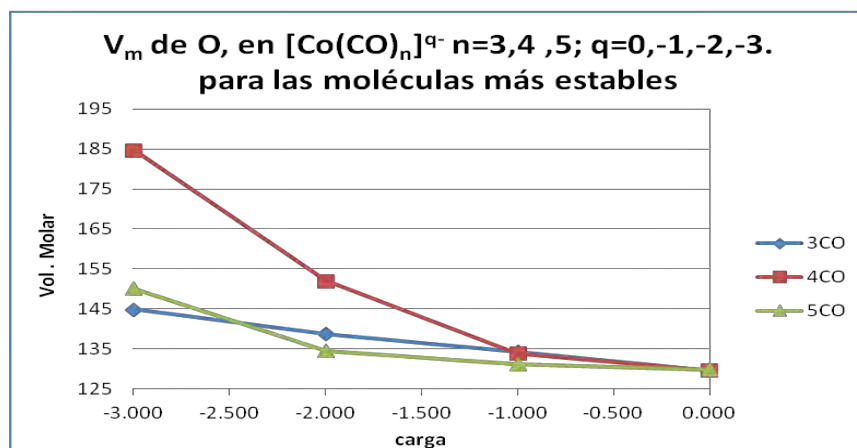


Gráfico 19.  $V_a$  del átomo de O para los complejos más estables de Co

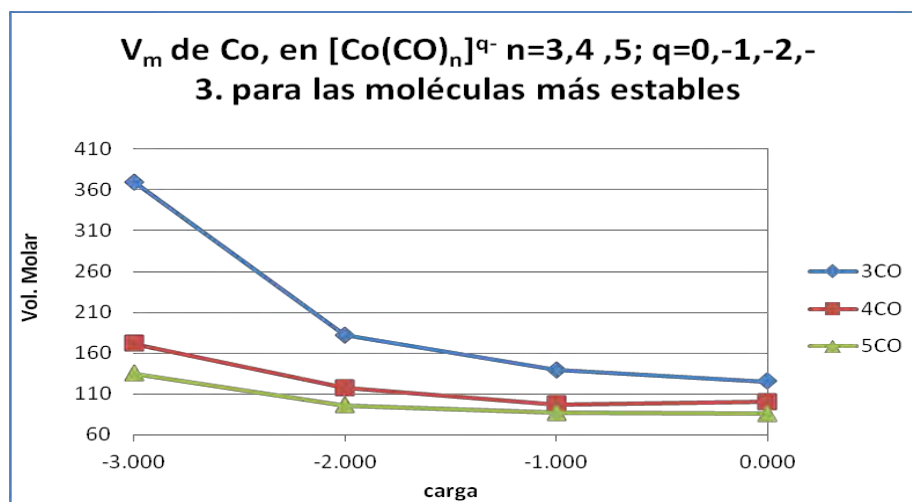


Gráfico 20.  $V_a$  del átomo de Co para los complejos más estables de Co.

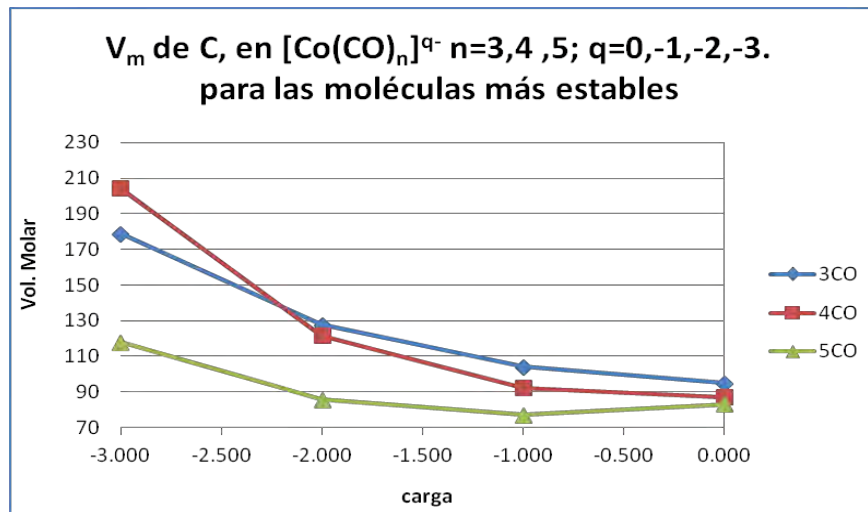


Gráfico 21.  $V_a$  del átomo de C para los complejos más estables de Co.

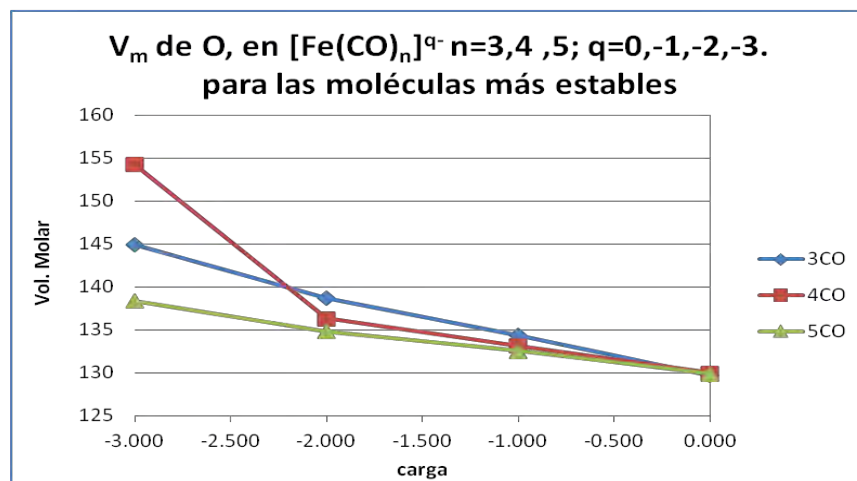


Gráfico 22.  $V_a$  del átomo de O para los complejos más estables de Fe.

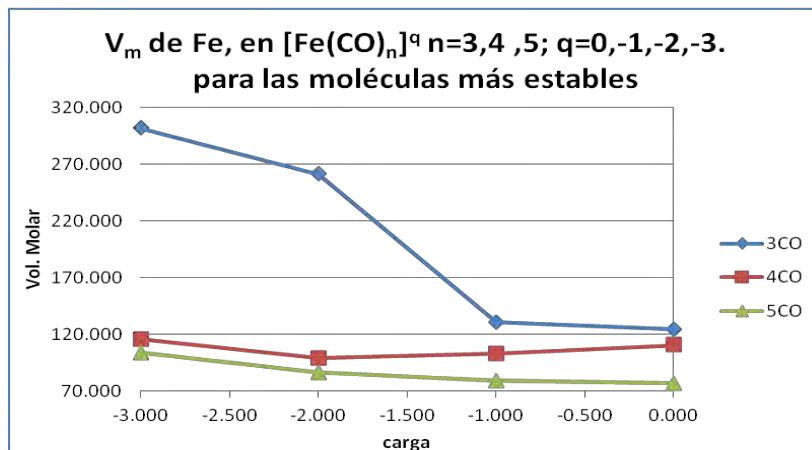


Gráfico 23. Va del átomo de Fe para los complejos más estables de Fe.

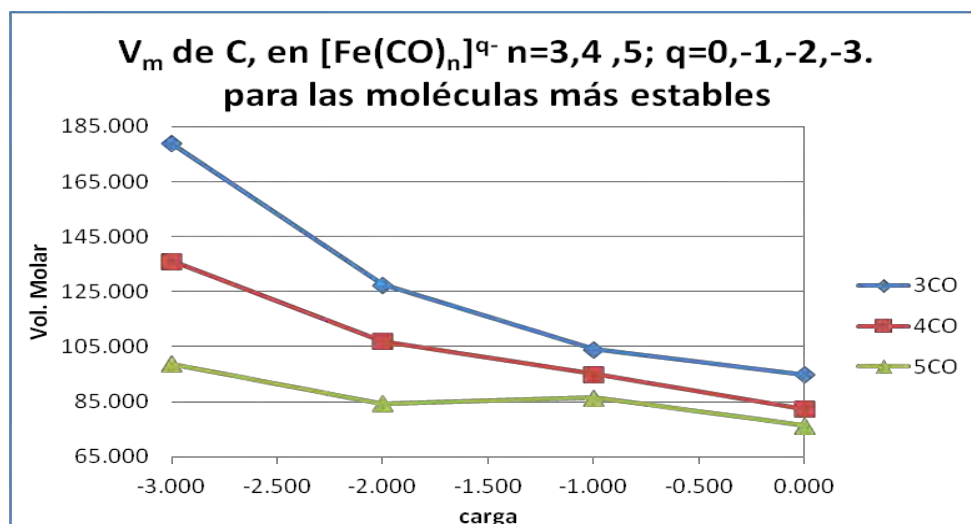


Gráfico 24. Va del átomo de C para los complejos más estables de Fe.

Para el volumen atómico se observa que para los compuestos  $[M(CO)_3]^q$  el aumento conforme la carga total del complejo aumenta, es sensiblemente más notoria respecto a los compuestos de 4 y 5 carbonilos para ambos centros metálicos, para todas sus cargas correspondientes.

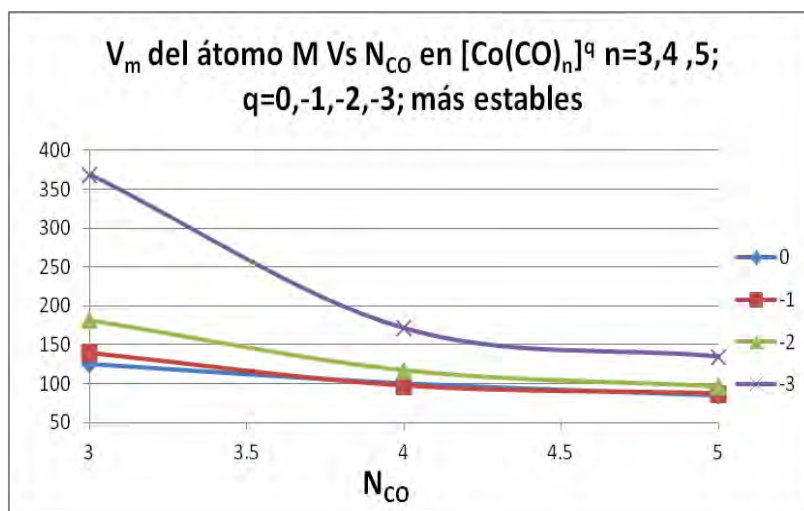


Gráfico 25. Distribución del Va de Co, para los complejos más estables de Co, en función del número de ligandos carbonilos.

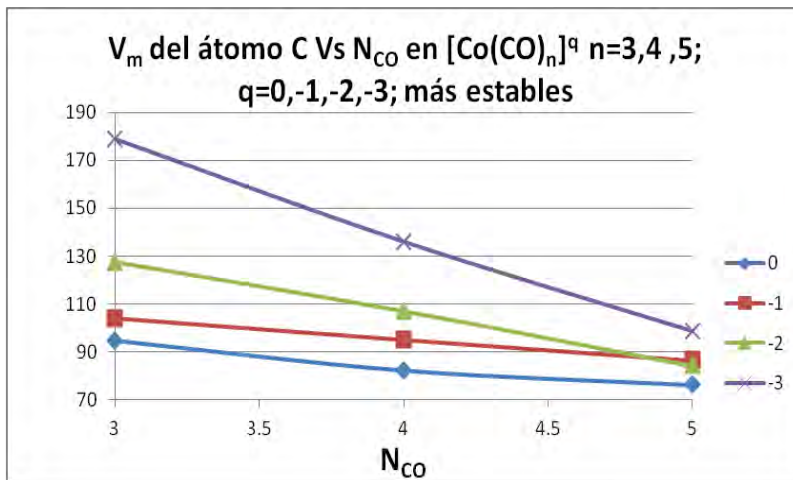


Gráfico 26. Distribución del Va del C para los complejos más estables de Co, en función del número de ligantes carbonilos

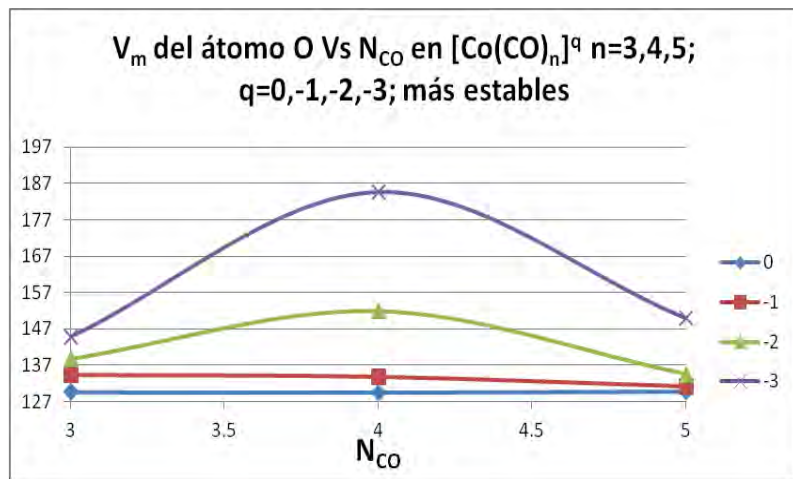


Gráfico 27. Distribución del Va de O, para los complejos más estables de Co, en función del número de ligantes carbonilos

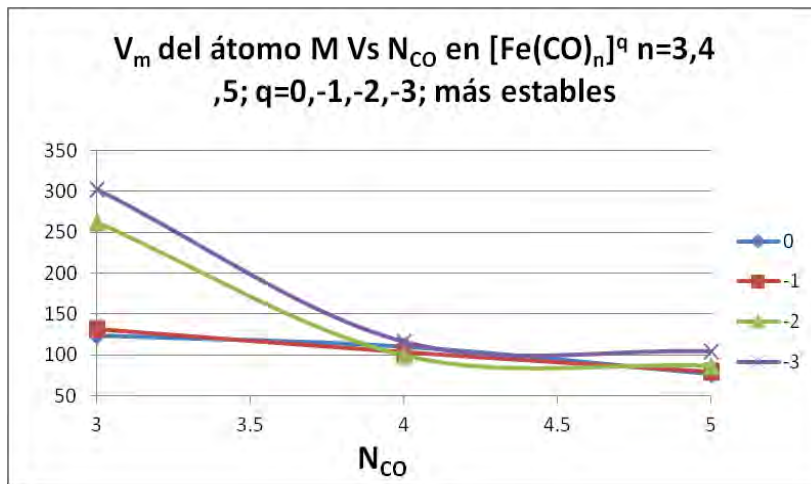


Gráfico 28. Distribución del Va de Fe, para los complejos más estables de Fe, en función del número de ligantes carbonilos

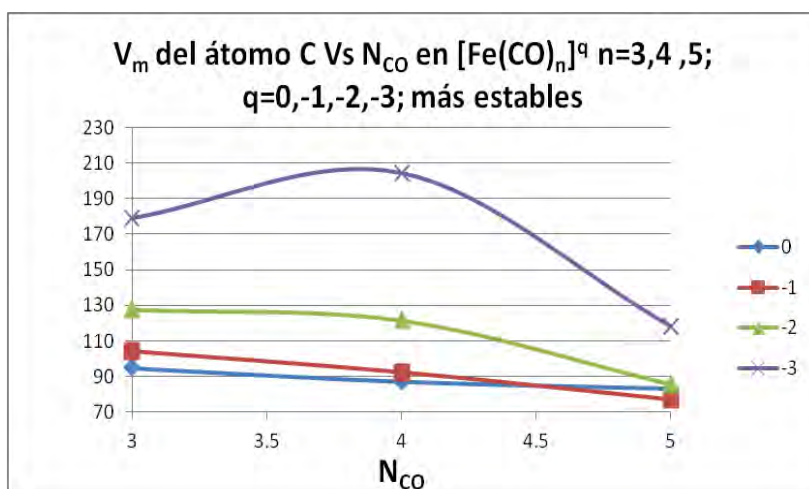


Gráfico 29. Distribución del Va de C, para los complejos más estables de Fe, en función del número de ligantes carbonilos



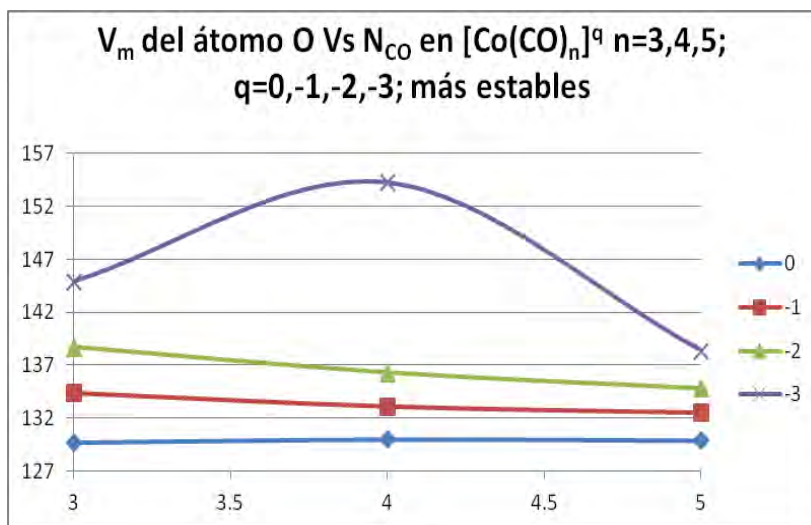


Gráfico 30. Distribución del Va de Fe, para los complejos más estables de Fe, en función del número de ligantes carbonilos.

Para complementar y sustentar estas ideas, se muestran la tablas 6, 7 y los gráficos siguientes. Al graficar los volúmenes atómicos en función del número de carbonilos ( $N_{CO}$ ) salta a la vista (gráficos 25-30) y se reafirma lo dicho en los párrafos anteriores, acerca del aumento del Volumen atómico conforme aumenta la carga del complejo, no obstante se revelan las siguientes características:

Para los átomos en los complejos, se tiene que el Va del átomo de C es el que muestra un aumento notable cuando se incrementa la carga formal sobre todo para los complejos de 3 y 4CO tanto para ambos complejos, notando que en el de  $[Fe(CO)_4]^{-3}$  el aumento es bastante mayor respecto al análogo de cobalto. Para el centro metálico también hay una disminución del Va conforme aumentan el  $N_{CO}$  pero es más pronunciada para los complejos con carga -2 y -3 pasando de los complejos de 3 hacia los de 4 carbonilos, sobre todo en los de hierro. Es interesante ver que para el complejo de 5CO la carga ya no influye tanto en el volumen atómico.

Para el átomo de oxígeno para carga -2 y -3 son los en los compuestos de 4CO donde para ambos metales existe un aumento significativo del Va, comparado con las otros complejos de 3 y 5CO. también se observa que respecto al número de ligantes los complejos de 4CO son los que destacan en esta propiedad atómica.

Se presenta la tabla 7 y 8 donde se resumen los datos anteriores, además del promedio general el cual es un promedio de los tres intervalos, así como de una casilla llamada “intervalo” (diferencia numérica del mayor máximo y mínimo de todos los complejos en todas las cargas).

Tabla.7. Va de Co, C y O en  $[\text{Co}(\text{CO})_n]^q$  en los complejos más estables.

$[\text{Co}(\text{CO})_n]^q$	n=3	n=4	n=5		
átomo =>	<i>Cobalto</i>	<i>Cobalto</i>	<i>Cobalto</i>	<b>Datos generales</b>	
q= 0	125.326	100.674	85.362	283.674	intervalo
q= -1	139.547	97.185	87.104	369.036	máximo
q= -2	181.999	117.243	96.254	85.362	mínimo
q= -3	369.036	171.563	135.119		
máximo	<b>369.036</b>	<b>171.563</b>	<b>135.119</b>	<b>122.615</b>	promedio
mínimo	<b>125.326</b>	<b>97.185</b>	<b>85.362</b>		intervalos
$\Delta\text{Va}$	<b>243.709</b>	<b>74.379</b>	<b>49.758</b>		
átomo =>	<i>Carbono</i>	<i>Carbono</i>	<i>Carbono</i>	<b>Datos generales</b>	
q= 0	94.871	87.187	83.202	127.248	intervalo
q= -1	104.113	92.357	77.107	204.355	máximo
q= -2	127.587	121.508	85.762	77.107	mínimo
q= -3	178.937	204.355	117.906		
máximo	<b>178.937</b>	<b>204.355</b>	<b>117.906</b>	<b>80.678</b>	promedio
mínimo	<b>94.871</b>	<b>87.187</b>	<b>77.107</b>		
$\Delta\text{Va}$	<b>84.066</b>	<b>117.168</b>	<b>40.799</b>		
átomo =>	<i>Oxígeno</i>	<i>Oxígeno</i>	<i>Oxígeno</i>	<b>Datos generales</b>	
q= 0	129.685	129.629	129.857	55.076	intervalo
q= -1	134.379	133.864	131.200	184.705	máximo
q= -2	138.697	152.003	134.578	129.629	mínimo
q= -3	144.887	184.705	150.109		
máximo	<b>144.887</b>	<b>184.705</b>	<b>150.109</b>	<b>30.177</b>	promedio
mínimo	<b>129.685</b>	<b>129.629</b>	<b>129.857</b>		
$\Delta\text{Va}$	<b>15.202</b>	<b>55.076</b>	<b>20.251</b>		

Tabla 8. Va de Fe, C y O en  $[\text{Fe}(\text{CO})_n]^q$  en los complejos más estables.

$[\text{Fe}(\text{CO})_n]^q$	n=3	n=4	n=5		
átomo =>	<i>Hierro</i>	<i>Hierro</i>	<i>Hierro</i>	<b>Datos generales</b>	
q= 0	124.136	110.541	77.002	224.790	intervalo
q= -1	130.877	103.112	79.287	301.792	máximo
q= -2	261.302	98.811	86.261	77.002	mínimo
q= -3	301.792	115.740	103.906		
máximo	<b>301.792</b>	<b>115.740</b>	<b>103.906</b>	<b>73.829</b>	promedio
mínimo	<b>124.136</b>	<b>98.811</b>	<b>77.002</b>		
$\Delta\text{Va}$	<b>177.656</b>	<b>16.929</b>	<b>26.903</b>		
átomo =>	<i>Carbono</i>	<i>Carbono</i>	<i>Carbono</i>	<b>Datos generales</b>	
q= 0	94.871	82.453	76.347	102.590	intervalo
q= -1	104.113	95.151	86.476	178.937	máximo
q= -2	127.587	107.135	84.298	76.347	mínimo
q= -3	178.937	136.091	98.782		
máximo	<b>178.937</b>	<b>136.091</b>	<b>98.782</b>	<b>53.380</b>	promedio
mínimo	<b>94.871</b>	<b>82.453</b>	<b>76.347</b>		
$\Delta\text{Va}$	<b>84.066</b>	<b>53.638</b>	<b>22.435</b>		
átomo =>	<i>Oxígeno</i>	<i>Oxígeno</i>	<i>Oxígeno</i>	<b>Datos generales</b>	
q= 0	129.685	129.987	129.877	24.584	intervalo
q= -1	134.379	133.115	132.531	154.269	máximo
q= -2	138.697	136.308	134.797	129.685	mínimo
q= -3	144.887	154.269	138.390		
máximo	<b>144.887</b>	<b>154.269</b>	<b>138.390</b>	<b>15.999</b>	promedio
mínimo	<b>129.685</b>	<b>129.987</b>	<b>129.877</b>		
$\Delta\text{Va}$	<b>15.202</b>	<b>24.283</b>	<b>8.512</b>		

Los intervalos  $\Delta V_a$  ( $\Delta V_a = V_{a_{\max}} - V_{a_{\min}}$ ) del cambio de  $V_a$  para cada columna, nos refuerzan la sensibilidad descrita del  $V_a$  respecto a  $N_{\text{co}}$  y a carga formal, primordialmente es de los átomos metálicos así como el de carbono. Estos números, sustentan las cualidades de los gráficos ya descritas, y denotan la particular característica para el átomo de oxígeno, en el cual los  $\Delta V_a$  en función de la carga, para cada complejo respecto a los otros intervalos, son bastante menores y de naturaleza tal, que indican que el átomo que sufre una menor afectación en el  $V_a$  respecto al aumento de carga formal y número de carbonilos (con las excepciones ya descritas) es el carbono.

#### 5.4 Frecuencias de estiramiento lineal del grupo carbonilo ( $\nu\text{CO}$ ).

El efecto de la carga sobre el complejo se ve reflejado en las frecuencias de estiramiento  $\nu\text{CO}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos carbonílicos en estudio (gráfico 31), de manera que concuerdan con la visión tradicional de la retrodonación esperada en este tipo de complejos, es decir, bajará el orden de enlace cuanto más densidad electrónica disponible exista para la retrodonación, de modo tal, que al disminuir el orden de enlace también lo hará el valor de la frecuencia asociada a ese estiramiento, de acuerdo al modelo de oscilador armónico.

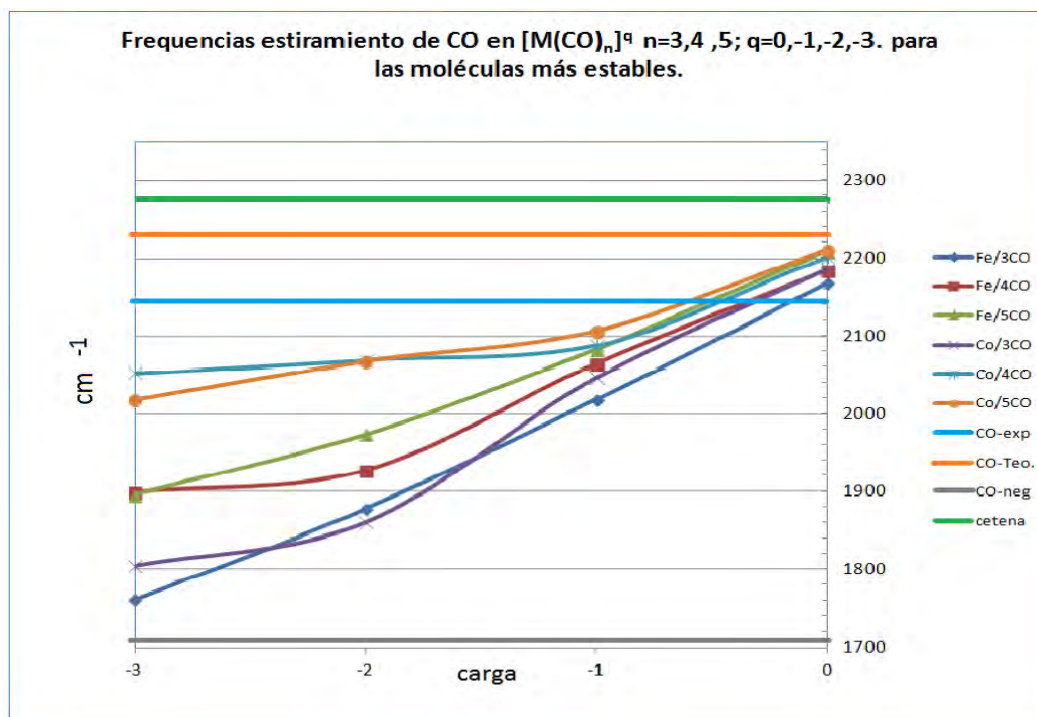


Gráfico 31. Distribución de las frecuencias de estiramiento  $\nu\text{CO}$ , para los complejos más estables.

Tabla 9.0 Frecuencias de estiramiento  $\nu_{\text{CO}}$  para los complejos más estables

$[\text{Co}(\text{CO})_n]^q$	n=3	n=4	n=5	Datos generales	
				405.882	$\Delta\nu$ gral.
q= 0	2186.22	2202.03	2210.5118	2210.512	máximo
q= -1	2046.1126	2088.67	2106.3013	1804.630	mínimo
q= -2	1859.84	2068.78	2067.3648		
q= -3	1804.63	2052.03	2017.9197		
máximo	<b>2186.220</b>	<b>2202.030</b>	<b>2210.512</b>	<b>241.394</b>	promedio
mínimo	<b>1804.630</b>	<b>2052.030</b>	<b>2017.920</b>		
$\Delta\nu$	<b>381.590</b>	<b>150.000</b>	<b>192.592</b>		
$[\text{Fe}(\text{CO})_n]^q$	n=3	n=4	n=5	Datos generales	
				447.925	$\Delta\nu$ gral.
q= 0	2167.8042	2184.0605	2209.2366	2209.237	máximo
q= -1	2017.7669	2064.0865	2082.4829	1761.311	mínimo
q= -2	1877.2699	1926.6766	1973.7793		
q= -3	1761.3114	1899.2697	1895.3569		
máximo	<b>2167.804</b>	<b>2184.061</b>	<b>2209.237</b>	<b>335.054</b>	promedio
mínimo	<b>1761.311</b>	<b>1899.270</b>	<b>1895.357</b>		
$\Delta\nu$	<b>406.493</b>	<b>284.791</b>	<b>313.880</b>		

Para la tabla 9, se advierte que  $\Delta\nu$  (donde  $\Delta\nu = \nu_{\text{max}} - \nu_{\text{min}}$ ) para el  $\nu_{\text{CO}}$  tiene un mínimo n= 4.

Los efectos son evidentes, en el caso de Fe, al advertir un valor mayor de  $\Delta\nu$  para el estiramiento  $\nu_{\text{CO}}$  para todos los complejos comparativamente, con aquellos para el Co. Otro resultado es que dada una carga, al agregar ligantes carbonilo al complejo, en general, se puede decir que la  $\nu_{\text{CO}}$  va incrementando excepto para los complejos de  $[\text{M}(\text{CO})_5]^q$ , donde el complejo de carga -3 no sigue la tendencia creciente.

Para el gráfico 32 siguiente, se observa que la distancia d(C-O), aumenta con la frecuencia de estiramiento  $\nu_{\text{CO}}$ , mientras que el mismo gráfico para d(M-C) tiene el contrario (apéndice gráfico A6).

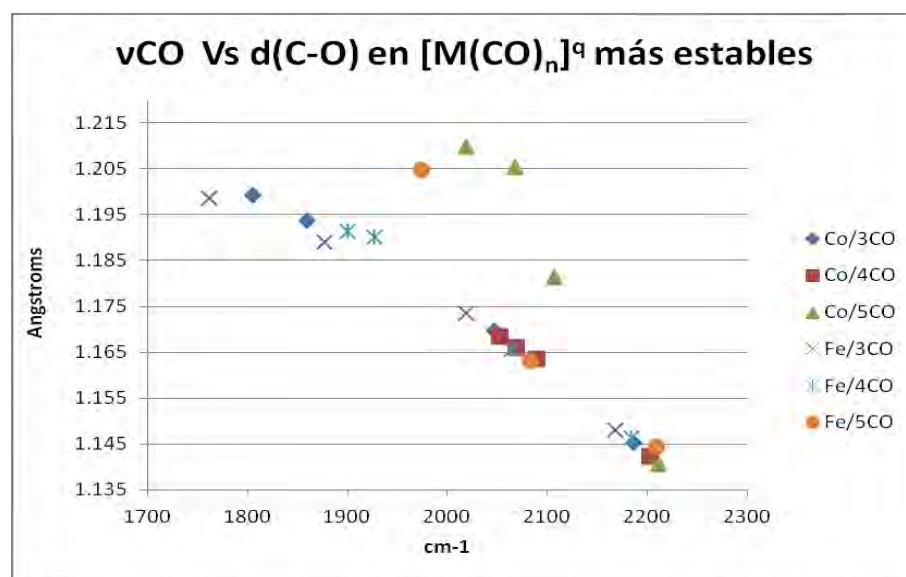


Gráfico 32. Distribución de la relación  $\nu_{\text{CO}}$  vs d(CO) para los complejos más estables.

Ambas tendencias concuerdan con la teoría usual en inorgánica del modelo de retrodonación, con mayor claridad en el caso del enlace C-O.

#### 5.4 Resultados del análisis de la TCAEM.

Puntos críticos de enlace (pce).

El análisis TCAEM, arroja que las estructuras encontradas cumplen con el teorema de Poincaré-Hoff. Al final del apéndice A se muestran como ejemplo algunos de los gráficos de las estructuras encontradas para  $[\text{Fe}(\text{CO})_n]^q$  vía el software AimAll con base en las funciones de onda obtenidas para los cálculos ab-initio de estructura electrónica.

Por completez, también es necesario indicar que al encontrarse los puntos críticos de enlace y nucleares, implica en general, que se tienen asociados elementos topológicos, los cuales no serán empleados directamente en este estudio, pero que nos permite continuar usando un lenguaje enteramente químico, conjuntamente con elementos de la topología de la densidad sin alejarnos de los conceptos de la química y al tiempo expandiendo nuestro análisis, tales como las cuencas atómicas, las cuales definen los átomos de la química experimental.

Para los gráficos de las propiedades de la TCAEM: carga atómica ( $Q(A)$ ), laplaciano en el punto crítico de enlace ( $\nabla^2\rho(r)$ ), elipticidad del enlace ( $\epsilon$ ) y deslocalización electrónica ( $\delta(A,B)$ ), se presentan las tablas donde se muestran los intervalos de valores en función de la carga formal y el número de carbonilos así como para el tipo de enlace d(M-C) ó d(C-O) según sea el caso.

También se presentan gráficos de las propiedades ya mencionadas, en las cuales expresan las relaciones funcionales (en el caso que las haya) entre ellas.

#### Deslocalización $\delta(A,B)$ .

La deslocalización electrónica  $\delta(A,B)$  de los enlaces d(M-C) y d(C-O) nos da información para el análisis de las interacciones, de manera más cuantitativa, dada la definición de compartición de electrones en los enlaces (orden de enlace), y los valores de otras propiedades electrónicas generales de los sistemas de estudio.

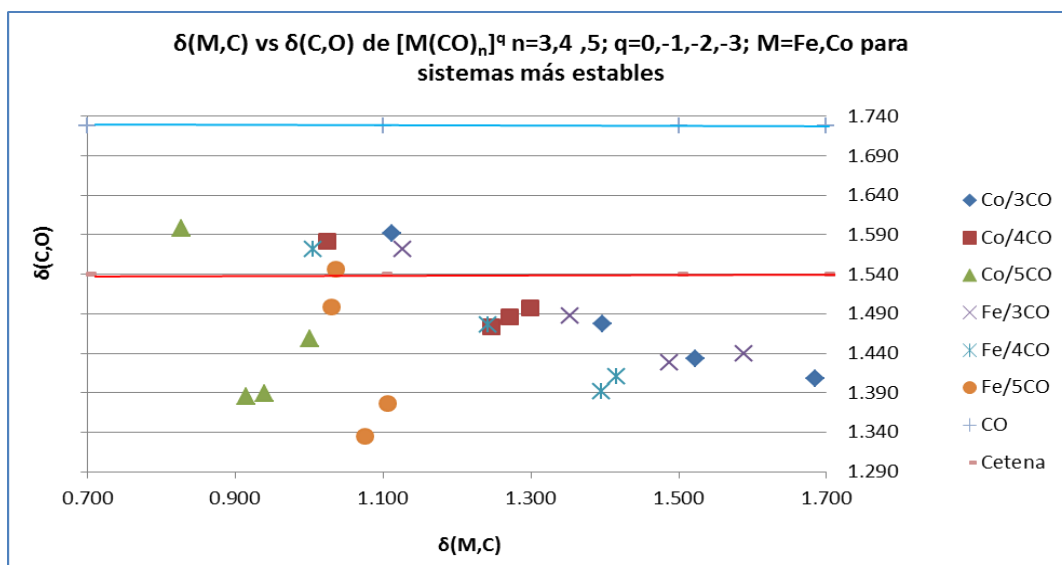


Gráfico 33. Distribución de la relación  $\delta(M, C)$  vs  $\delta(C, O)$  para los complejos más estables

Para la gráfico 33, de nuevo se rescata la tendencia de la relación entre las distancias de enlace MC y C-O que tanto la teoría y el experimento muestran acerca de estos sistemas y se relaciona directamente con el orden de enlace. El hecho es que conforme aumenta el orden de enlace de M-C, baja para C-O donde para los sistemas  $[M(CO)_5]^q$  la razón  $\delta(M, C)/\delta(C, O)$ , es más pronunciada.

Los gráficos 34 y 35 muestran por separado, que en general, el valor de  $\delta(M, C)$  aumenta con la magnitud de la carga formal (excepto para los compuestos de 5 carbonilos donde oscila el gráfico) y ocurre lo contrario para el  $\delta(C, O)$ , por otra parte se observa que en el aumento de la carga formal, el cambio en la  $\delta(C, O)$ , es más pronunciado para los sistemas de  $[M(CO)_3]^q$  y se atenúa conforme aumenta los carbonilos siendo casi imperceptible para los complejos de  $[Fe(CO)_5]^q$ . En la tabla 9 para el  $\delta(M, C)$ , el intervalo  $\Delta\delta=(\delta_{\max}-\delta_{\min})$  en  $[M(CO)_5]^q$  es el menor, en comparación al de 3 y 4 ligantes, en especial para el complejo de hierro.

Tabla. 9 Deslocalización electrónica  $\delta(A,B)$ , para  $[M(CO)_n]^q$  en los complejos más estables

$[Co(CO)_n]^q$	$[Co(CO)_n]^q$	$[Co(CO)_n]^q$	$[Co(CO)_n]^q$	$[Co(CO)_n]^q$	$[Co(CO)_n]^q$
	n=3	n=4	n=5		
Enlace =>	CO	CO	CO	Datos generales	
q= 0	1.591	1.582	1.598	0.213	intervalo
q= -1	1.477	1.474	1.458	1.598	máximo
q= -2	1.433	1.486	1.385	1.385	mínimo
q=- 3	1.408	1.498	1.389	1.482	media
Max.	1.591	1.582	1.598		
Min.	1.408	1.474	1.385		promedio
$\Delta\delta(A,B)$	0.183	0.109	0.213	0.168	Intervalos
Enlace =>	MC	MC	MC	Datos generales	
q= 0	1.111	1.024	0.827	0.857	intervalo
q= -1	1.397	1.247	1.001	1.685	máximo
q= -2	1.523	1.271	0.914	0.827	mínimo
q=- 3	1.685	1.300	0.940	1.187	media
Max.	1.685	1.300	1.001		
Min.	1.111	1.024	0.827		promedio
$\Delta\delta(A,B)$	0.573	0.275	0.173	0.341	Intervalos
$[Fe(CO)_n]^q$	$[Fe(CO)_n]^q$	$[Fe(CO)_n]^q$	$[Fe(CO)_n]^q$	$[Fe(CO)_n]^q$	$[Fe(CO)_n]^q$
	n=3	n=4	n=5		
Enlace =>	CO	CO	CO	Datos generales	
q= 0	1.572	1.572	1.546	0.237	intervalo
q= -1	1.487	1.476	1.498	1.572	máximo
q= -2	1.427	1.391	1.377	1.335	mínimo
q=- 3	1.439	1.411	1.335	1.461	media
Max.	1.572	1.572	1.546		
Min.	1.427	1.391	1.335		promedio
$\Delta\delta(A,B)$	0.144	0.180	0.211	0.179	Intervalos
Enlace =>	MC	MC	MC	Datos generales	
q= 0	1.127	1.005	1.035	0.583	intervalo
q= -1	1.353	1.242	1.029	1.589	máximo
q= -2	1.487	1.395	1.106	1.005	mínimo
q=- 3	1.589	1.416	1.075	1.238	media
Max.	1.589	1.416	1.106		
Min.	1.127	1.005	1.029		promedio
$\Delta\delta(A,B)$	0.462	0.411	0.076	0.316	Intervalos

Tabla 10. Deslocalización electrónica  $\delta(C,O)$ , para CO,  $[CO]^-$ , y el C-O de la cetena.

$\delta(A,B)$	$\delta(A,B)$
1.729	C-O
1.772	[CO]-
1.540	cetena

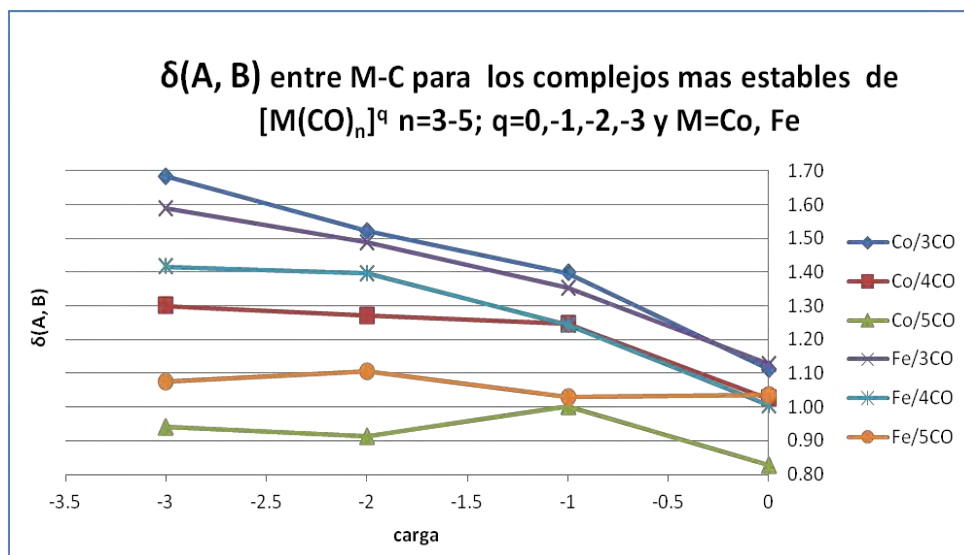


Gráfico 34. . Distribución de la  $\delta(M, C)$  en función de la carga formal, para los complejos más estables

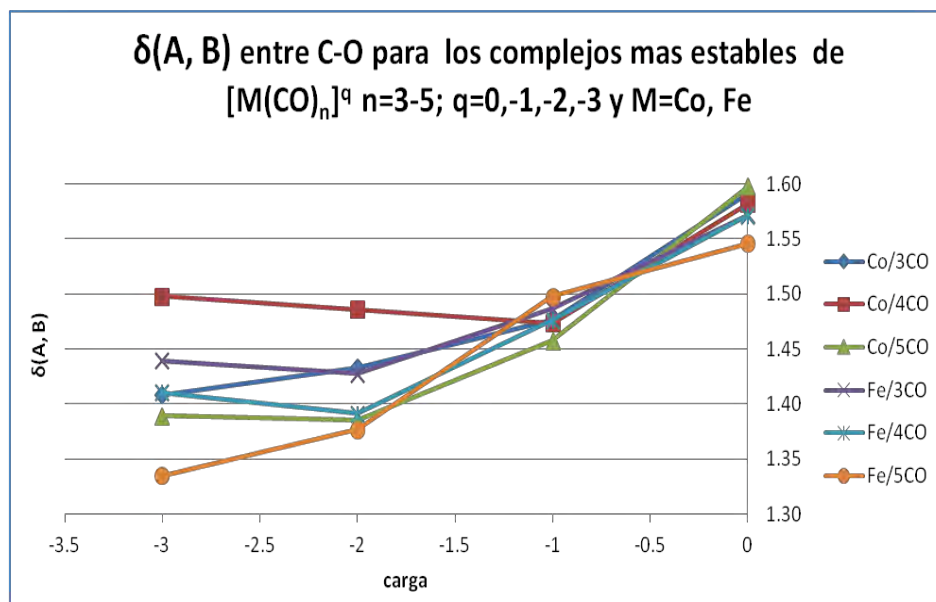


Gráfico35. Distribución de la  $\delta(C,O)$  en función de la carga formal, para los complejos más estables

Para el cambio de  $\delta(A,B)$  en función del número de ligantes, los gráficos 36 y 37 muestran el comportamiento dentro de los enlaces M-C y C-O y se observa, en general que al aumentar el número de ligantes disminuye la  $\delta(C,O)$  y aumenta la  $\delta(M,C)$ .

En general para el cambio de  $\delta(C, O)$  con el número de carbonilos es bastante ligero, para cualquier carga, siendo de aproximadamente 0.05 electrones, para ambos metales. Por otra parte, el valor de  $\delta(M,C)$  es más sensible que el de  $\delta(C,O)$ , al cambio de número de ligantes CO. Por último de manera general, el efecto



sinérgico de carga y ligantes es más pronunciado en  $\delta(C,O)$  esto al observar los promedios de  $\Delta\delta$ , cada enlace va de 0.17 a 0.18 en el caso de CO mientras que el de MC está entre 0.34 y 0.31.

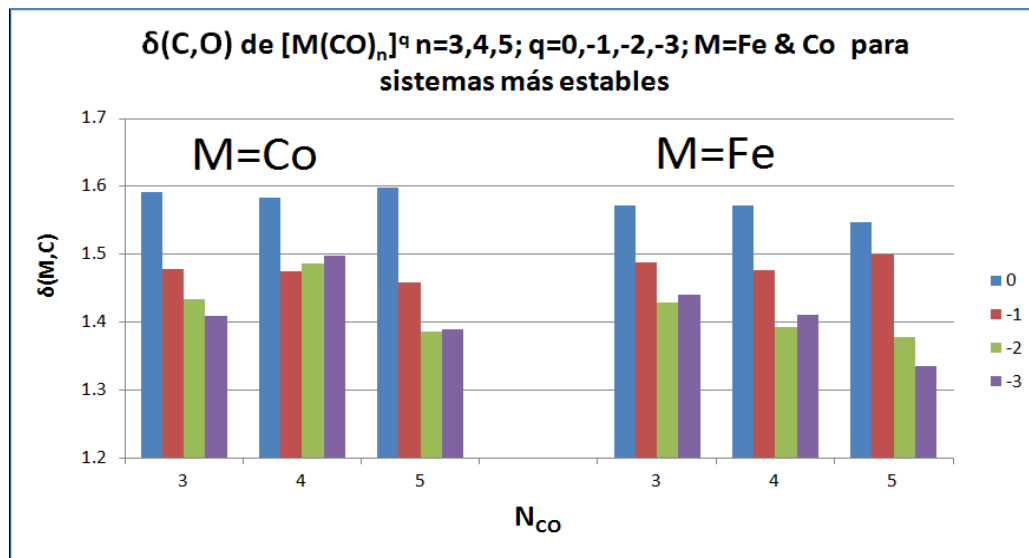


Gráfico 36. Distribución de la  $\delta(C,O)$  en función del  $N_{CO}$ , para los complejos más estables

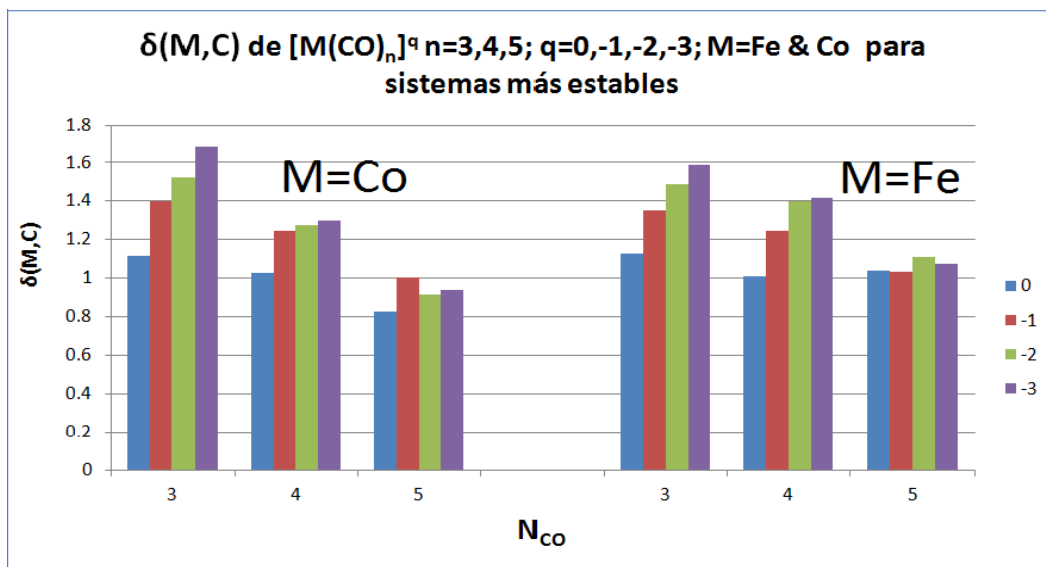


Gráfico 37. Distribución de la  $\delta(M, C)$  en función del  $N_{CO}$ , para los complejos más estables

### Densidad en el punto crítico de enlace.

Para la densidad en el punto crítico de enlace (pce) de los complejos carbonílicos en estudio rescata ideas de los modelos usuales de enlace de la química orgánica, pero ahora sustentadas físicamente por la naturaleza de esta propiedad local. En el gráfico 38 se muestra la relación de  $\rho(r)$  en el pce, para C-O en

función del enlace M-C, siendo que, la densidad disminuye en relación con la longitud del enlace correspondiente.

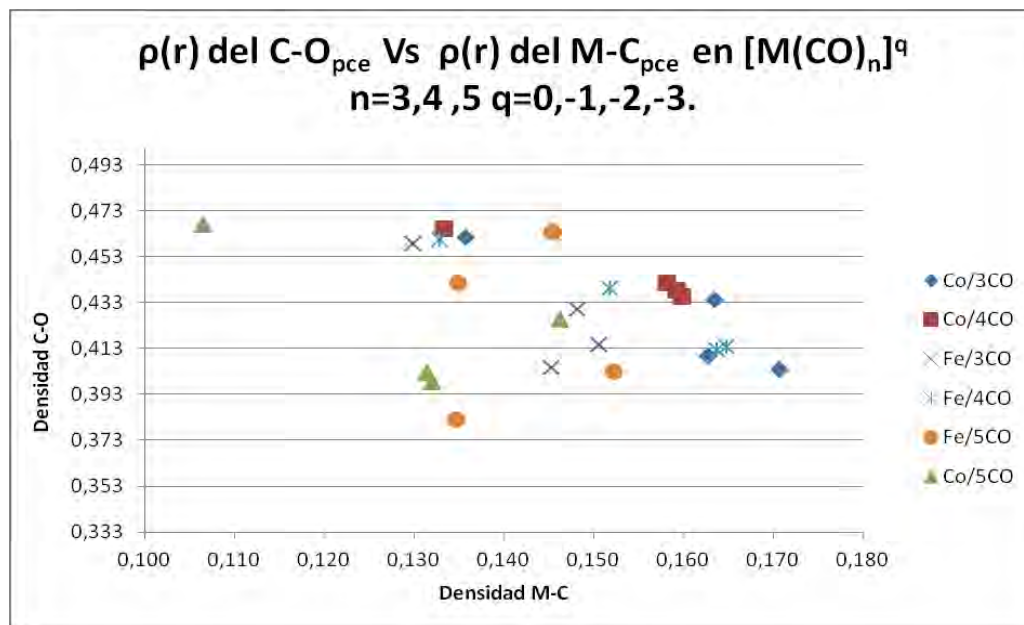


Gráfico 38. Distribución de la  $\rho(r)$  en los puntos críticos de los enlaces C-O y M-C para los complejos más estables

Produciéndose así, para los enlace M-C y C-O, respecto a la  $\rho(r)$  en el pce, la relación entre la longitud de enlace con la densidad electrónica, coincidente con el modelo usual de retrodonación. Es de hacer notar que en este gráfico el comportamiento de los complejos de 5 ligandos se desvía de la distribución general.

Cuando aumenta la carga formal en el complejo, la  $\rho(r)$  del C-O evaluada en el pce, disminuye (gráfico 33) y la del M-C<sub>pce</sub> aumenta (ver apéndice gráfico A7), de manera análoga con los resultados experimentales sobre las tendencias de los enlaces en los complejos, y también con los resultados de deslocalización ya mencionados.

Por otra parte, para el caso de  $\rho(r)$  en el C-O<sub>pce</sub> el  $\Delta \rho(r)$  de menor cambio es, para ambos metales, en el complejo  $[M(CO)_4]^q$ . Para el caso de la  $\rho(r)$  evaluada en el pce del enlace M-C se observa para Fe que  $\Delta \rho(r)$  tiene un máximo y para el Co presenta un mínimo.

Es claro que el aumento de carga formal, aunado al aumento en el número de ligandos (gráficos A-8 y A-9), afecta en mayor medida al enlace C-O que al M-C, ya que el  $\Delta \rho(r)$  está cercano en muchos casos al 10% de la densidad del enlace.

Tabla 11.  $\rho(r)$  en el pce, para  $[M(\text{CO})_n]^q$  en los complejos más estables

$[\text{Co}(\text{CO})_n]^q$					
	n=3	n=4	n=5		
<b>Enlace =&gt;</b>	<b>CO</b>	<b>CO</b>	<b>CO</b>	<b>Datos generales</b>	
<b>q= 0</b>	0.462	0.465	0.467	0.068	<b>intervalo</b>
<b>q= -1</b>	0.435	0.442	0.426	0.467	<b>máximo</b>
<b>q= -2</b>	0.410	0.439	0.403	0.399	<b>mínimo</b>
<b>q=- 3</b>	0.404	0.436	0.399	0.432	<b>media</b>
<b>Max. <math>\rho</math></b>	<b>0.462</b>	<b>0.465</b>	<b>0.467</b>		
<b>Min. <math>\rho</math></b>	<b>0.404</b>	<b>0.436</b>	<b>0.399</b>		<i>promedio</i>
<b><math>\Delta</math> (r)</b>	<b>0.058</b>	<b>0.030</b>	<b>0.068</b>	0.052	<i>Intervalos</i>
<b>Enlace =&gt;</b>	<b>MC</b>	<b>MC</b>	<b>MC</b>	<b>Datos generales</b>	
<b>q= 0</b>	0.136	0.133	0.106	0.064	<b>intervalo</b>
<b>q= -1</b>	0.164	0.158	0.146	0.171	<b>máximo</b>
<b>q= -2</b>	0.163	0.159	0.131	0.106	<b>mínimo</b>
<b>q=- 3</b>	0.171	0.160	0.132	0.147	<b>media</b>
<b>Max. <math>\rho</math></b>	<b>0.171</b>	<b>0.160</b>	<b>0.146</b>		
<b>Min. <math>\rho</math></b>	<b>0.136</b>	<b>0.133</b>	<b>0.106</b>		<i>promedio</i>
<b><math>\Delta</math> (r)</b>	<b>0.035</b>	<b>0.027</b>	<b>0.040</b>	0.034	<i>Intervalos</i>
$[\text{Fe}(\text{CO})_n]^q$					
	n=3	n=4	n=5		
<b>Enlace =&gt;</b>	<b>CO</b>	<b>CO</b>	<b>CO</b>	<b>Datos generales</b>	
<b>q= 0</b>	0.459	0.461	0.464	0.082	<b>intervalo</b>
<b>q= -1</b>	0.430	0.439	0.442	0.464	<b>máximo</b>
<b>q= -2</b>	0.415	0.414	0.403	0.382	<b>mínimo</b>
<b>q=- 3</b>	0.405	0.413	0.382	0.427	<b>media</b>
<b>Max. <math>\rho</math></b>	<b>0.459</b>	<b>0.461</b>	<b>0.464</b>		
<b>Min. <math>\rho</math></b>	<b>0.405</b>	<b>0.413</b>	<b>0.382</b>		<i>promedio</i>
<b><math>\Delta</math> (r)</b>	<b>0.054</b>	<b>0.048</b>	<b>0.082</b>	0.061	<i>Intervalos</i>
<b>Enlace =&gt;</b>	<b>MC</b>	<b>MC</b>	<b>MC</b>	<b>Datos generales</b>	
<b>q= 0</b>	0.130	0.133	0.145	0.035	<b>intervalo</b>
<b>q= -1</b>	0.148	0.152	0.135	0.165	<b>máximo</b>
<b>q= -2</b>	0.151	0.165	0.152	0.130	<b>mínimo</b>
<b>q=- 3</b>	0.145	0.164	0.135	0.146	<b>media</b>
<b>Max. <math>\rho</math></b>	<b>0.151</b>	<b>0.165</b>	<b>0.152</b>		
<b>Min. <math>\rho</math></b>	<b>0.130</b>	<b>0.133</b>	<b>0.135</b>		<i>promedio</i>
<b><math>\Delta</math> (r)</b>	<b>0.021</b>	<b>0.032</b>	<b>0.018</b>	0.023	<i>Intervalos</i>

Tabla 12.  $\rho(r)$  en el pce, para CO,  $[\text{CO}]^-$ , y el C-O de la cetena.

$\rho(r)$	$\rho(r)$
0.470	<b>C-O</b>
0.361	<b><math>[\text{CO}]^-</math></b>
0.443	<b>cetena</b>

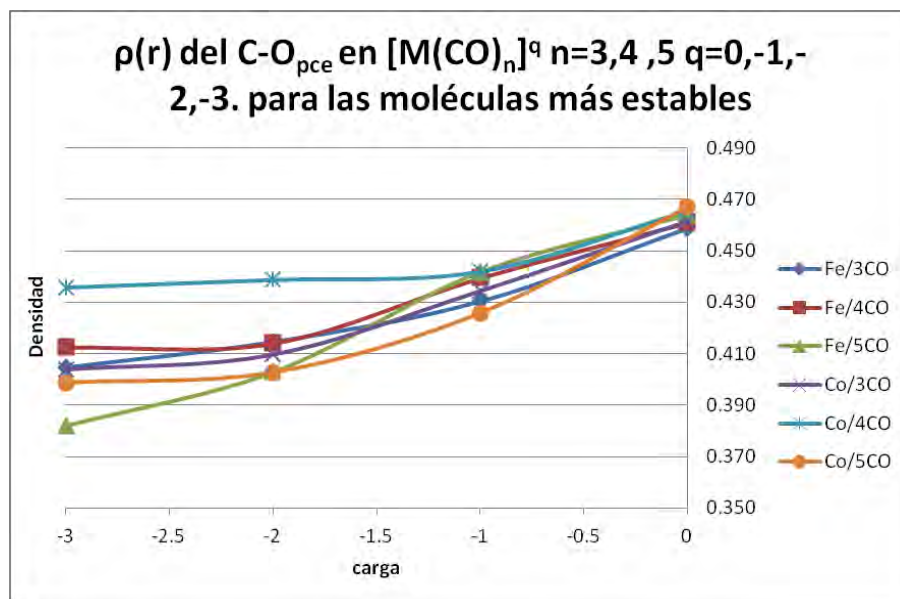


Gráfico 39. Distribución de la  $\rho(r)$  del pce, en función de la carga formal, para los complejos más estables.

Laplaciano en el punto crítico de enlace.

$\nabla^2 \rho(r)$  en el pce como ya se mencionó, caracteriza la naturaleza interacción entre un par de átomos. Así bien los resultados para los enlaces M-C y C-O (tabla 13. ) arrojan que el signo de  $\nabla^2 \rho(r)$  en todos los sistemas es positivo siendo entonces interacciones de capa cerrada.

Para el caso del enlace C-O, respecto al cambio de carga formal, es un descenso evidente (gráfico 40) concordando con las características de  $\rho(r)$  para el mismo enlace. En el caso del M-C se observa que el comportamiento no es el inverso de aquel del C-O (gráfico 41) siendo que en algunos casos aumenta ligeramente y en otros descende, como en los sistemas  $[M(CO)_5]^q$  existe un ligero descenso solo para el caso donde el metal central es Fe.

Es preciso decir que el la afectación más pronunciada por el cambio de carga formal es el enlace CO al observar los  $\Delta \nabla^2 \rho(r)$  y los promedios de los  $\Delta \nabla^2 \rho(r)$  para cada enlace. Así bien para el incremento de número de ligantes se puede notar que en los complejos en general,  $\nabla^2 \rho(r)$  aumenta su magnitud, y para el caso del enlace MC las tendencia no es única, por ejemplo para ambos metales dada una carga, la respuesta en el cambio numérico de  $\Delta \nabla^2 \rho(r)$  frente al incremento en número de ligantes CO son similares.

Tabla 13.  $\nabla^2 \rho(r)$  el pce, para  $[M(\text{CO})_n]^q$  en los complejos más estables

$[\text{Co}(\text{CO})_n]^q$					
	n=3	n=4	n=5		
Enlace =>	CO	CO	CO	Datos generales	
q= 0	1.427	1.448	1.473	0.886	intervalo
q= -1	1.084	1.133	0.938	1.473	máximo
q= -2	0.805	1.098	0.622	0.587	mínimo
q= -3	0.741	1.067	0.587	1.035	media
$\sqrt{\text{Max.}}$	1.427	1.448	1.473		
Min.	0.741	1.067	0.587		promedio
$\Delta 2\rho(r)$	0.686	0.381	0.886	0.651	Intervalos
Enlace =>	MC	MC	MC	Datos generales	
q= 0	0.514	0.488	0.408	0.162	intervalo
q= -1	0.542	0.526	0.379	0.542	máximo
q= -2	0.516	0.522	0.401	0.379	mínimo
q= -3	0.468	0.520	0.397	0.473	media
$\sqrt{\text{Max.}}$	0.542	0.526	0.408		
Min.	0.468	0.488	0.379		promedio
$\Delta 2\rho(r)$	0.074	0.039	0.029	0.047	Intervalos
$[\text{Fe}(\text{CO})_n]^q$					
	n=3	n=4	n=5		
Enlace =>	CO	CO	CO	Datos generales	
q= 0	1.379	1.386	1.392	0.983	intervalo
q= -1	1.053	1.110	1.167	1.392	máximo
q= -2	0.848	0.807	0.655	0.409	mínimo
q= -3	0.746	0.792	0.409	0.979	media
$\sqrt{\text{Max.}}$	1.379	1.386	1.392		
Min.	0.746	0.792	0.409		promedio
$\Delta 2\rho(r)$	0.633	0.594	0.983	0.737	Intervalos
Enlace =>	MC	MC	MC	Datos generales	
q= 0	0.516	0.565	0.514	0.193	intervalo
q= -1	0.562	0.538	0.453	0.565	máximo
q= -2	0.524	0.534	0.395	0.372	mínimo
q= -3	0.523	0.525	0.372	0.502	media
$\sqrt{\text{Max.}}$	0.562	0.565	0.514		
Min.	0.516	0.525	0.372		promedio
$\Delta 2\rho(r)$	0.046	0.040	0.142	0.076	Intervalos

Tabla 14.  $\nabla^2 \rho(r)$  en el pce, para CO,  $[\text{CO}]^-$ , y el C-O de la cetena.

$2\rho(r)$	$2\rho(r)$
0.470	C-O
0.361	$[\text{CO}]^-$
0.443	cetena

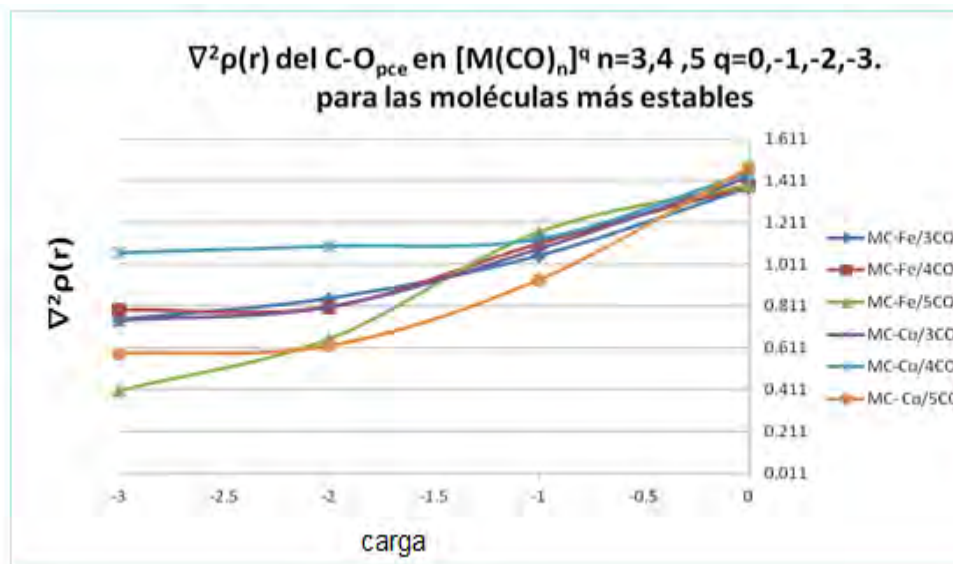


Gráfico 40. Distribución del  $\nabla^2\rho(r)$  en el pce, para el enlace C-O en función de la carga formal, para los complejos más estables.

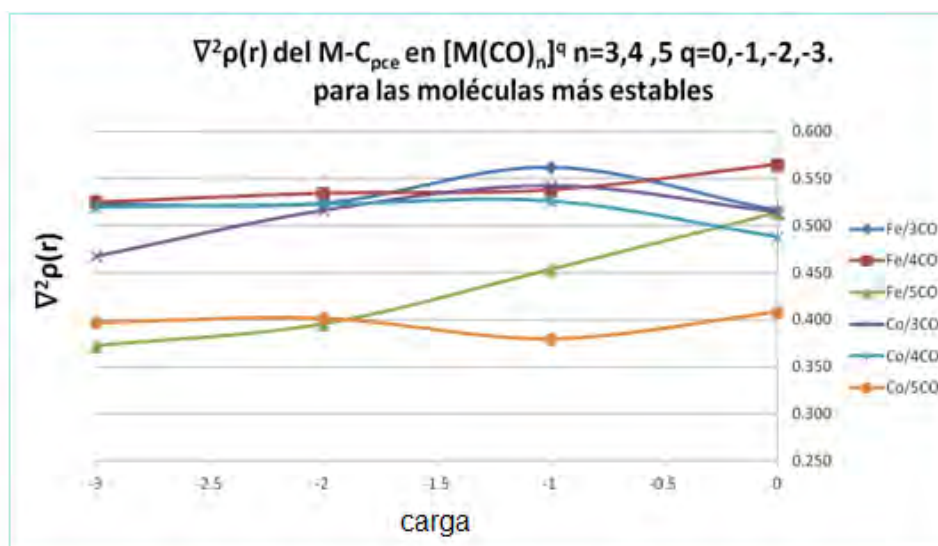


Gráfico 41 Distribución del  $\nabla^2\rho(r)$  en el pce, para el enlace M-C en función de la carga formal, para los complejos más estables.

Elipticidad en el punto crítico de enlace.

La retrodonación se basa en la idea de transferencia de densidad electrónica hacia el átomo coordinante del CO de manera que la elipticidad ( $\epsilon$ ) nos ayudará a observar el carácter  $\pi$  del enlace M-C.

De la tabla 15 se observa que el promedio de intervalos para cada enlace, es de aproximadamente 0.26 para M-C y para el caso de CO de 0.024.

También es de hacer notar que no hay una clara tendencia acerca de cómo se comportan los complejos la elipticidad en los puntos críticos del enlace M-C en función de la carga o número de carbonilos.

En las tablas 15 y 16 se observa que aunque el enlace M-C tiene un carácter  $\pi$  importante, más notoriamente en los complejos de cinco carbonilos ( $\epsilon > 0$ ), en general, la dispersión fuera del enlace M-C, usualmente asociada a la retrodonación, en la mayoría de los complejos para ambos metales es mínima en comparación con los valores de, por ejemplo, un enlace doble C-C del butadieno (0.3) o uno C-C deslocalizado como en el benceno (0.19) –ver tabla 16. Las excepciones a esto último son  $[M(CO)_5]^q$  altamente cargados y de los complejos  $[Fe(CO)_3]^q$   $q=0,-1$  y  $-3$  además de  $[Fe(CO)_4]^0$ .

En el caso del enlace CO para ambos metales y en los complejos  $[M(CO)_5]^q$  y  $[M(CO)_3]^q$  se observan comportamientos inversos de las curvas, y en el caso de  $[M(CO)_4]^q$  la tendencia es similar.

Tabla 15.  $\epsilon$  en el pcc, para  $[M(CO)_n]^q$  en los complejos más estables.

$[Co(CO)_n]^q$					
	n=3	n=4	n=5		
Enlace =>	CO	CO	CO	Datos generales	
q= 0	0.003	0.002	0.003	0.038	intervalo
q= -1	0.002	0.000	0.038	0.038	máximo
q= -2	0.019	0.000	0.006	0.000	mínimo
q= -3	0.025	0.000	0.009	0.009	media
Max.	0.025	0.002	0.038		
Min.	0.002	0.000	0.003		promedio
$\Delta\epsilon$	0.023	0.002	0.035	0.020	Intervalos
Enlace =>	MC	MC	MC	Datos generales	
q= 0	0.033	0.036	0.006	0.870	intervalo
q= -1	0.032	0.000	0.128	0.870	máximo
q= -2	0.008	0.000	0.870	0.000	mínimo
q= -3	0.009	0.000	0.627	0.146	media
Max.	0.033	0.036	0.870		
Min.	0.008	0.000	0.006		promedio
$\Delta\epsilon$	0.025	0.036	0.864	0.309	Intervalos
$[Fe(CO)_n]^q$					
	n=3	n=4	n=5		
Enlace =>	CO	CO	CO	Datos generales	
q= 0	0.001	0.020	0.006	0.051	intervalo
q= -1	0.011	0.007	0.015	0.051	máximo
q= -2	0.022	0.000	0.051	0.000	mínimo
q= -3	0.001	0.000	0.011	0.012	media
Max.	0.022	0.020	0.051		
Min.	0.001	0.000	0.006		promedio
$\Delta\epsilon$	0.021	0.020	0.045	0.029	Intervalos
Enlace =>	MC	MC	MC	Datos generales	
q= 0	0.116	0.174	0.003	0.364	intervalo
q= -1	0.132	0.011	0.014	0.364	máximo
q= -2	0.019	0.000	0.127	0.000	mínimo
q= -3	0.171	0.000	0.364	0.094	media
Max.	0.171	0.174	0.364		
Min.	0.019	0.000	0.003		promedio
$\Delta\epsilon$	0.152	0.174	0.360	0.229	Intervalos

Tabla 16.  $\epsilon$  en el pce, para molécula con enlaces dobles usuales

$\epsilon$	Molécula	Enlace
0.316	eteno	CC
0.191	Benceno	CC
0.308	butadieno	CC doble
0.078	butadieno	CC sencillo
0.156	Naftaleno	CC sencillo
0.228	Naftaleno	CC doble

Tabla 17.  $\epsilon$  en el pce, para CO,  $[\text{CO}]^-$ , y el C-O de la cetena.

$\epsilon$	$\epsilon$
0.000	<b>C-O</b>
0.292	<b><math>[\text{CO}]^-</math></b>
0.026	<b>cetena</b>

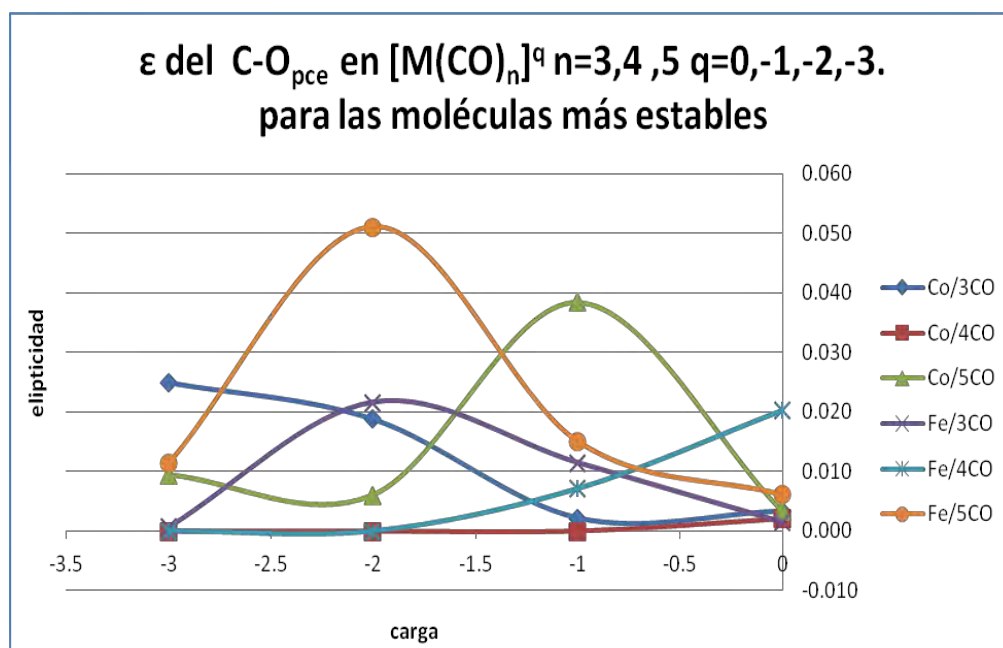


Gráfico 42. Distribución de la  $\epsilon$  en el pce, para el enlace C-O en función de la carga formal, para los complejos más estables.



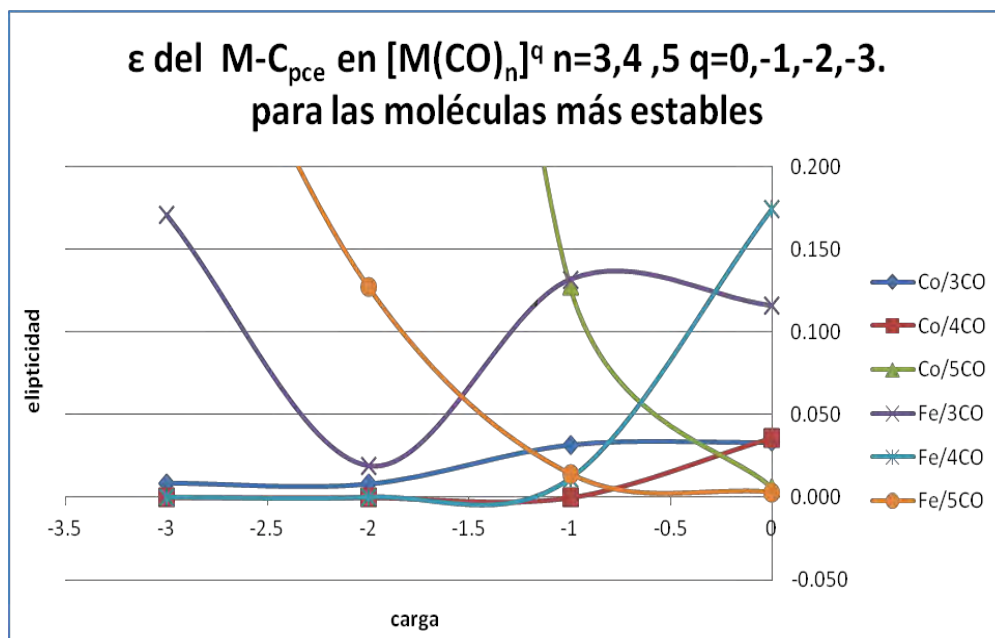


Gráfico 43. Distribución de la  $\epsilon$  en el pce, para el enlace M-C en función de la carga formal, para los complejos más estables.

*Carga ( $Q(A)$ ) dentro de la TCAEM.*

Respecto las cargas atómicas de la TCAEM estas son comparables con cargas obtenidas mediante métodos experimentales halladas con ayuda de la espectroscopía de fuerza atómica.

En general se observa que las cargas TCAEM rescatan la naturaleza elctropositiva y electronegativa de cada átomo en el sistema siendo las cargas de signo positivo para el metal central y el átomo de carbono, así como negativa para el caso del oxígeno.

En la tabla 18 para  $n = 3$  y  $4$  en  $[M(CO)_n]^q$  los  $\Delta Q$  de  $Q(M)$  y  $Q(C)$  disminuyen, y luego se mantienen muy cercanos en valor numerico, mientras que para  $Q(O)$  en un inicio estos  $\Delta Q$  aumentan para  $n = 4$  pero cae abruptamente el valor para  $n = 5$ .

También como es de esperarse al incrementar la carga en el complejo, los átomos se irán reduciendo, lo cual se observa en las graficas (44, 45 y 46).

Tabla 18. Q(A) para los átomos de  $[M(\text{CO})_n]^q$  en los complejos más estables.

<b>[Co(CO)<sub>n</sub></b>	<b>n=3</b>	<b>n=4</b>	<b>n=5</b>	<b>Datos generales</b>
átomo =>	<i>Cobalto</i>	<i>Cobalto</i>	<i>Cobalto</i>	0.934 intervalo
q= 0	0.655	0.657	0.713	0.713 máximo
q= -1	0.387	0.500	0.530	-0.221 mínimo
q= -2	0.213	0.437	0.487	
q= -3	-0.221	0.370	0.430	
máximo	<b>0.655</b>	<b>0.657</b>	<b>0.713</b>	<b>0.482</b> promedio
mínimo	<b>-0.221</b>	<b>0.370</b>	<b>0.430</b>	
intervalo	<b>0.875</b>	<b>0.287</b>	<b>0.284</b>	
				<b>Datos generales</b>
átomo =>	<i>Carbono</i>	<i>Carbono</i>	<i>Carbono</i>	0.594 intervalo
q= 0	0.959	1.018	1.048	1.048 máximo
q= -1	0.794	0.887	0.892	0.454 mínimo
q= -2	0.584	0.764	0.756	
q= -3	0.454	0.616	0.639	
máximo	<b>0.959</b>	<b>1.018</b>	<b>1.048</b>	<b>0.439</b> promedio
mínimo	<b>0.454</b>	<b>0.616</b>	<b>0.639</b>	
intervalo	<b>0.506</b>	<b>0.402</b>	<b>0.409</b>	
				<b>Datos generales</b>
átomo =>	<i>Oxígeno</i>	<i>Oxígeno</i>	<i>Oxígeno</i>	0.273 intervalo
q= 0	-1.177	-1.182	-1.189	-1.177 máximo
q= -1	-1.257	-1.259	-1.198	-1.450 mínimo
q= -2	-1.323	-1.368	-1.253	
q= -3	-1.380	-1.450	-1.324	
máximo	<b>-1.177</b>	<b>-1.182</b>	<b>-1.189</b>	<b>0.202</b> promedio
mínimo	<b>-1.380</b>	<b>-1.450</b>	<b>-1.324</b>	
intervalo	<b>0.203</b>	<b>0.269</b>	<b>0.135</b>	
				<b>Datos generales</b>
<b>[Fe(CO)<sub>n</sub></b>	<b>n=3</b>	<b>n=4</b>	<b>n=5</b>	<b>Datos generales</b>
átomo =>	<i>Hierro</i>	<i>Hierro</i>	<i>Hierro</i>	0.681 intervalo
q= 0	0.765	0.823	0.756	0.823 máximo
q= -1	0.625	0.656	0.733	0.142 mínimo
q= -2	0.176	0.592	0.654	
q= -3	0.142	0.533	0.598	
máximo	<b>0.765</b>	<b>0.823</b>	<b>0.756</b>	<b>0.357</b> promedio
mínimo	<b>0.142</b>	<b>0.533</b>	<b>0.598</b>	
intervalo	<b>0.624</b>	<b>0.289</b>	<b>0.158</b>	
				<b>Datos generales</b>
átomo =>	<i>Carbono</i>	<i>Carbono</i>	<i>Carbono</i>	0.686 intervalo
q= 0	0.930	0.965	1.027	1.027 máximo
q= -1	0.711	0.838	0.900	0.342 mínimo
q= -2	0.590	0.677	0.736	
q= -3	0.342	0.549	0.592	
máximo	<b>0.930</b>	<b>0.965</b>	<b>1.027</b>	<b>0.480</b> promedio
mínimo	<b>0.342</b>	<b>0.549</b>	<b>0.592</b>	
intervalo	<b>0.589</b>	<b>0.416</b>	<b>0.435</b>	
				<b>Datos generales</b>
átomo =>	<i>Oxígeno</i>	<i>Oxígeno</i>	<i>Oxígeno</i>	0.261 intervalo
q= 0	-1.185	-1.169	-1.180	-1.169 máximo
q= -1	-1.254	-1.253	-1.245	-1.430 mínimo
q= -2	-1.317	-1.324	-1.266	
q= -3	-1.388	-1.430	-1.311	
máximo	<b>-1.185</b>	<b>-1.169</b>	<b>-1.180</b>	<b>0.199</b> promedio
mínimo	<b>-1.388</b>	<b>-1.430</b>	<b>-1.311</b>	
intervalo	<b>0.203</b>	<b>0.261</b>	<b>0.132</b>	

Tabla 19. Q(O) y Q(C) en las moléculas de CO, [CO]<sup>-</sup>, y el C-O de la cetena.

C	O	c(A)
1.221	-1.222	C-O
0.303	-1.303	[CO] <sup>-</sup>
0.906	-1.153	cetena

Tabla 20. Q(A) promedios para los sistemas [M(CO)<sub>3</sub>]<sup>q</sup> por átomo, por proceso de captura electrónica y por conjunto de átomos, para los centros metálicos Fe y Co.

[Co(CO) <sub>3</sub> ] <sup>q</sup>	q=0	q=-1	q=-2	q=-3
Q(M)	0,655	0,387	0,213	-0,221
ΣQ(C)	2,878	2,382	1,751	1,361
ΣQ(O)	-3,531	-3,771	-3,969	-4,139
ΣQ(CO)	-0,654	-1,389	-2,217	-2,779
ΣQ(C)/C	0,959	0,794	0,584	0,454
ΣQ(O)/O	-1,177	-1,257	-1,323	-1,380
ΣQ(CO)/3	-0,218	-0,463	-0,739	-0,926
proceso=>	0 > -1	-1 > -2	-2 > -3	
ΔQ(M)	-0,267	-0,174	-0,434	
ΔΣQ(C)	-0,496	-0,631	-0,391	
ΔΣQ(O)	-0,240	-0,197	-0,171	
ΔQ(C)/3	1,753	1,378	1,037	
ΔQ(O)/3	-2,434	-2,580	-2,703	
ΔQ(CO)molec	-0,245	-0,276	-0,187	
ΔQ(CO)grupo	-0,735	-0,828	-0,561	
[Fe(CO) <sub>3</sub> ] <sup>q</sup>	q=0	q=-1	q=-2	q=-3
Q(M)	0,765	0,625	0,176	0,142
ΣQ(C)	2,790	2,133	1,771	1,025
ΣQ(O)	-3,554	-3,761	-3,950	-4,165
ΣQ(CO)	-0,764	-1,628	-2,179	-3,140
ΣQ(C)/C	0,930	0,711	0,590	0,342
ΣQ(O)/O	-1,185	-1,254	-1,317	-1,388
ΣQ(CO)/3	-0,255	-0,543	-0,726	-1,047
proceso=>	0 > -1	-1 > -2	-2 > -3	
ΔQ(M)	-0,140	-0,449	-0,034	
ΔΣQ(C)	-0,657	-0,363	-0,746	
ΔΣQ(O)	-0,207	-0,189	-0,215	
ΔQ(C)/3	1,641	1,301	0,932	
ΔQ(O)/3	-2,438	-2,570	-2,705	
ΔQ(CO)molec	-0,288	-0,184	-0,320	
ΔQ(CO)grupo	-0,863	-0,552	-0,961	

Tabla 21. Q(A) promedios para los sistemas  $[M(\text{CO})_4]^q$  por átomo, por proceso de captura electrónica y por conjunto de átomos, para los centros metálicos Fe y Co.

$[\text{Co}(\text{CO})_4]^q$	q=0	q=-1	q=-2	q=-3
<b>Q(M)</b>	0,657	0,500	0,437	0,370
<b><math>\Sigma Q(\text{C})</math></b>	4,071	3,547	3,054	2,464
<b><math>\Sigma Q(\text{O})</math></b>	-4,726	-5,037	-5,471	-5,800
<b><math>\Sigma Q(\text{CO})</math></b>	-0,656	-1,491	-2,416	-3,337
<b><math>\Sigma Q(\text{C})/\text{C}</math></b>	1,018	0,887	0,764	0,616
<b><math>\Sigma Q(\text{O})/\text{O}</math></b>	-1,182	-1,259	-1,368	-1,450
<b><math>\Sigma Q(\text{CO})/3</math></b>	-0,164	-0,373	-0,604	-0,834
<b>proceso=&gt;</b>	<b>0 &gt; -1</b>	<b>-1 &gt; -2</b>	<b>-2 &gt; -3</b>	
<b><math>\Delta Q(\text{M})</math></b>	-0,157	-0,063	-0,066	
<b><math>\Delta \Sigma Q(\text{C})</math></b>	-0,524	-0,492	-0,591	
<b><math>\Delta \Sigma Q(\text{O})</math></b>	-0,311	-0,434	-0,330	
<b><math>\Delta Q(\text{C})/3</math></b>	-0,033	-0,031	-0,037	
<b><math>\Delta Q(\text{O})/3</math></b>	-0,019	-0,027	-0,021	
<b><math>\Delta Q(\text{CO})\text{molec}</math></b>	-0,052	-0,058	-0,058	
<b><math>\Delta Q(\text{CO})\text{grupo}</math></b>	-0,835	-0,926	-0,920	
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^q$	q=0	q=-1	q=-2	q=-3
<b>Q(M)</b>	0,823	0,656	0,592	0,533
<b><math>\Sigma Q(\text{C})</math></b>	3,860	3,351	2,707	2,196
<b><math>\Sigma Q(\text{O})</math></b>	-4,678	-5,012	-5,296	-5,720
<b><math>\Sigma Q(\text{CO})</math></b>	-0,817	-1,661	-2,590	-3,524
<b><math>\Sigma Q(\text{C})/\text{C}</math></b>	0,965	0,838	0,677	0,549
<b><math>\Sigma Q(\text{O})/\text{O}</math></b>	-1,169	-1,253	-1,324	-1,430
<b><math>\Sigma Q(\text{CO})/3</math></b>	-0,204	-0,415	-0,647	-0,881
<b>proceso=&gt;</b>	<b>0 &gt; -1</b>	<b>-1 &gt; -2</b>	<b>-2 &gt; -3</b>	
<b><math>\Delta Q(\text{M})</math></b>	-0,166	-0,064	-0,059	
<b><math>\Delta \Sigma Q(\text{C})</math></b>	-0,509	-0,644	-0,511	
<b><math>\Delta \Sigma Q(\text{O})</math></b>	-0,334	-0,285	-0,424	
<b><math>\Delta Q(\text{C})/3</math></b>	-0,032	-0,040	-0,032	
<b><math>\Delta Q(\text{O})/3</math></b>	-0,021	-0,018	-0,026	
<b><math>\Delta Q(\text{CO})\text{molec}</math></b>	-0,053	-0,058	-0,058	
<b><math>\Delta Q(\text{CO})\text{grupo}</math></b>	-0,843	-0,929	-0,934	

Tabla 22. Q(A) promedios para los sistemas  $[M(\text{CO})_5]^q$  por átomo, por proceso de captura electrónica y por conjunto de átomos, para los centros metálicos Fe y Co.

$[\text{Co}(\text{CO})_5]^q$	q=0	q=-1	q=-2	q=-3
<b>Q(M)</b>	0,713	0,530	0,487	0,430
<b><math>\Sigma Q(\text{C})</math></b>	5,239	4,458	3,778	3,194
<b><math>\Sigma Q(\text{O})</math></b>	-5,944	-5,990	-6,263	-6,622
<b><math>\Sigma Q(\text{CO})</math></b>	-0,706	-1,533	-2,486	-3,428
<b><math>\Sigma Q(\text{C})/\text{C}</math></b>	1,048	0,892	0,756	0,639
<b><math>\Sigma Q(\text{O})/\text{O}</math></b>	-1,189	-1,198	-1,253	-1,324
<b><math>\Sigma Q(\text{CO})/3</math></b>	-0,141	-0,307	-0,497	-0,686
<b>proceso=&gt;</b>	<b>0 &gt; -1</b>	<b>-1 &gt; -2</b>	<b>-2 &gt; -3</b>	
<b><math>\Delta Q(\text{M})</math></b>	-0,184	-0,042	-0,058	
<b><math>\Delta \Sigma Q(\text{C})</math></b>	-0,781	-0,680	-0,584	
<b><math>\Delta \Sigma Q(\text{O})</math></b>	-0,046	-0,273	-0,358	
<b><math>\Delta Q(\text{C})/3</math></b>	-0,031	-0,027	-0,023	
<b><math>\Delta Q(\text{O})/3</math></b>	-0,002	-0,011	-0,014	
<b><math>\Delta Q(\text{CO})\text{molec}</math></b>	-0,033	-0,038	-0,038	
<b><math>\Delta Q(\text{CO})\text{grupo}</math></b>	-0,827	-0,953	-0,942	
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^q$	q=0	q=-1	q=-2	q=-3
<b>Q(M)</b>	0,756	0,733	0,654	0,598
<b><math>\Sigma Q(\text{C})</math></b>	5,137	4,502	3,678	2,960
<b><math>\Sigma Q(\text{O})</math></b>	-5,899	-6,225	-6,331	-6,557
<b><math>\Sigma Q(\text{CO})</math></b>	-0,762	-1,723	-2,652	-3,597
<b><math>\Sigma Q(\text{C})/\text{C}</math></b>	1,027	0,900	0,736	0,592
<b><math>\Sigma Q(\text{O})/\text{O}</math></b>	-1,180	-1,245	-1,266	-1,311
<b><math>\Sigma Q(\text{CO})/3</math></b>	-0,152	-0,345	-0,530	-0,719
<b>proceso=&gt;</b>	<b>0 &gt; -1</b>	<b>-1 &gt; -2</b>	<b>-2 &gt; -3</b>	
<b><math>\Delta Q(\text{M})</math></b>	-0,023	-0,079	-0,057	
<b><math>\Delta \Sigma Q(\text{C})</math></b>	-0,635	-0,824	-0,719	
<b><math>\Delta \Sigma Q(\text{O})</math></b>	-0,326	-0,105	-0,226	
<b><math>\Delta Q(\text{C})/3</math></b>	-0,025	-0,033	-0,029	
<b><math>\Delta Q(\text{O})/3</math></b>	-0,013	-0,004	-0,009	
<b><math>\Delta Q(\text{CO})\text{molec}</math></b>	-0,038	-0,037	-0,038	
<b><math>\Delta Q(\text{CO})\text{grupo}</math></b>	-0,961	-0,929	-0,945	

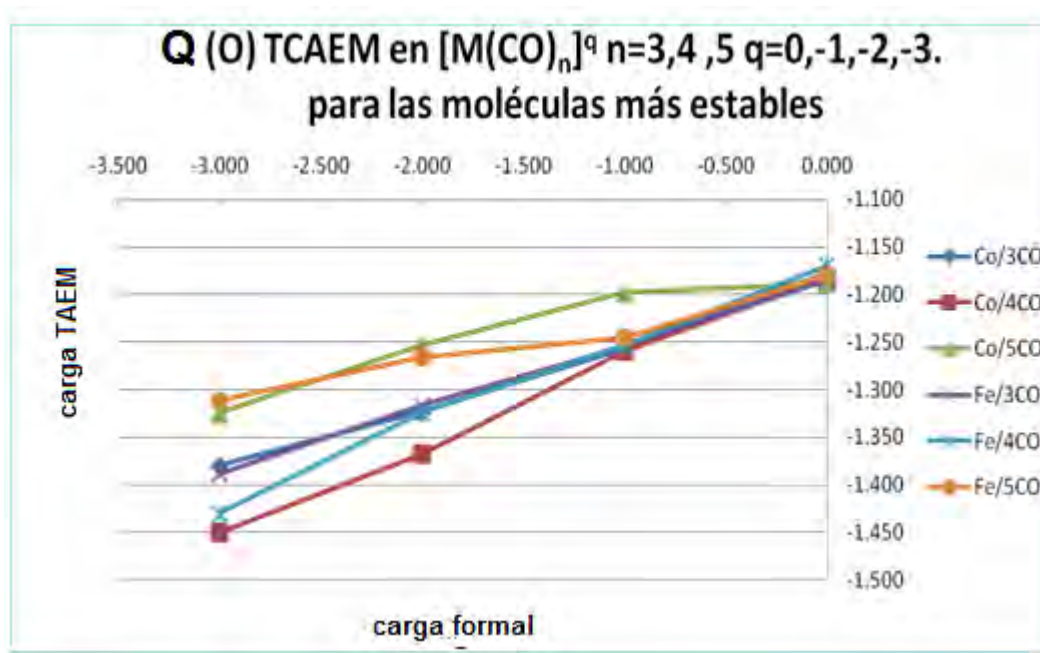


Gráfico 44. Distribución de Q(O) en función de la carga formal, para los complejos más estables.

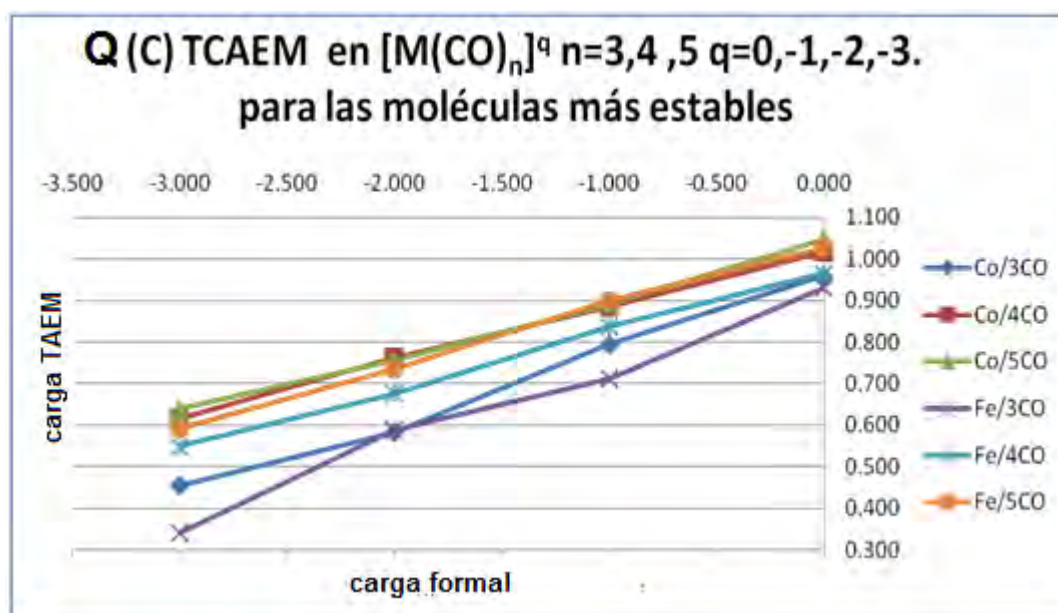


Gráfico 45. Distribución de Q(C) en función de la carga formal, para los complejos más estables.

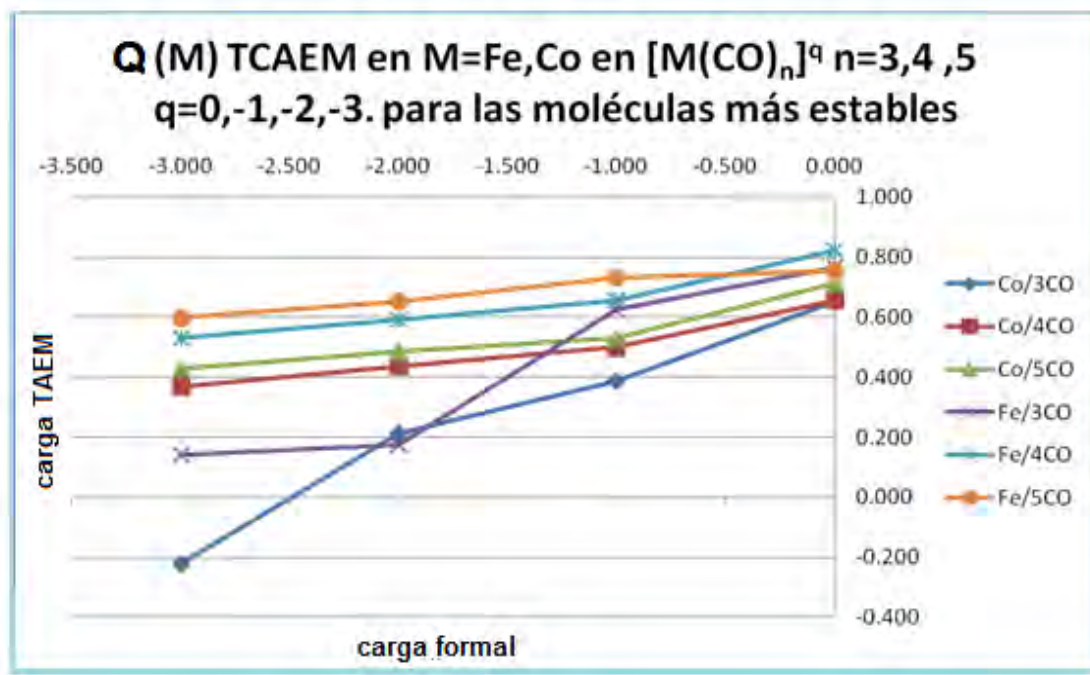


Gráfico 46. Distribución de  $Q(M)$  en función de la carga formal, para los complejos más estables.

Se puede ver de las tablas 20, 21 y 22 y de los gráficos, que aproximadamente el cambio en la carga debido al efecto conjunto de incremento de ligantes así como de carga formal (esto se indica en las tablas como:  $0 > -1$ ,  $-1 > -2$  y  $-2 > -3$ ), es aproximadamente entre 0.11 - 0.16 unidades de carga para los metales, y casi 0.5 - 0.62 para el grupo de carbonos y de 0.25 para el grupo de oxígenos de modo general para el grupo de oxígenos en cada sistema. Así bien, el átomo central  $M$  y los de  $C$  en los complejos  $[M(CO)_3]^q$  respecto al aumento de carga total, son los que sufren mayor cambio en la  $Q(A)$  de TCAEM. Así podemos inferir que la mayor parte de la carga tanto en la molécula como por átomo está en los carbonos de manera que esta acumulación viene del hecho que el átomo de oxígeno, aún siendo el átomo más electronegativo ya está suficiente mente cargado (ver tabla CO cargas) provocando que el exceso de carga negativa en la molécula se reparta entre el metal y los átomos de carbono. Esto, en acuerdo con lo encontrado en los índices de Fukui (vide infra).

#### *Índices de reactividad de Fukui para ataque electrofílico.*

Los índices de Fukui obtenidos son para las especies de Hierro:  $[Fe(CO)_4]^q$ ,  $[Fe(CO)_3]^q$ ,  $[Fe(CO)_5]$ , dado que la reactividad experimental es similar con aquella del  $Co$ , no obstante factores termodinámicos y cinéticos intrínsecos a los diferentes centros metálicos.

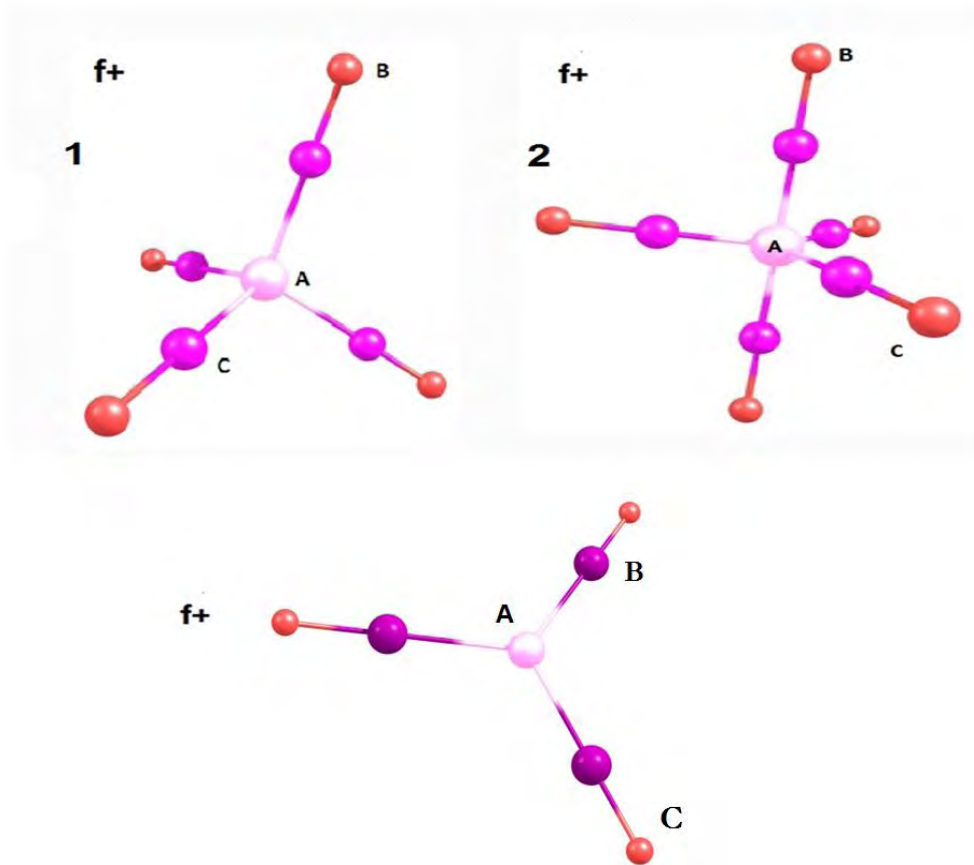


Gráfico 47 Esquema general de prioridad en la reactividad para los sistemas

Con base en la interpretación de Gazquez<sup>[25]</sup>, los datos arrojados por el cálculo del índice de Fukui  $f^+$  (apéndice), muestran que en general el átomo más polarizable es el átomo metálico central seguido del de C y por último el de O. no obstante es necesario aclarar que se puede atribuir a las distorsiones de las geometrías en los complejos, la desviación de este patrón, como en el caso de la serie de  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^n$ , donde el metal y el carbono invierten prioridad en el ataque.

También es claro que para el aumento de carga en un complejo va acompañado en una aumento en los valores de la diferencia  $f_A^- = q_A(N) - q_A(N-1)$  entre los índices para cada átomo es decir que para la carga cero los índices para cada átomo están cercanos en valor numérico (apéndice).

#### *Índices topológicos conjugados.*

Como se indicó, se muestran los gráficos de propiedades topológicas, tales que, muestran una correlación relevante, para la mejor comprensión de los sistemas en estudio.



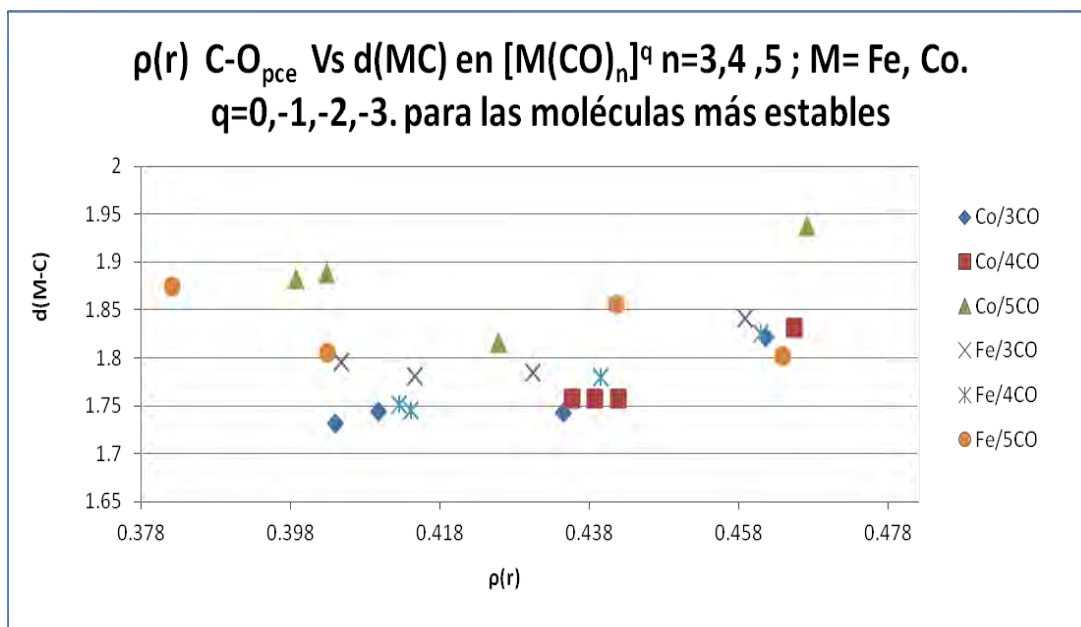


Gráfico 48 Distribución de la relación  $\rho(r)$  del C-O<sub>pce</sub> vs d(M-C) para los complejos más estables.

Para el gráfico 48 se observa el descenso de la distancia d(M-C) conforme la densidad en el punto crítico del enlace C-O disminuye y viceversa, siendo el rango de valores de d(M-C) muy estrecho, yendo aproximadamente de de 1.7 hasta 1.95. Así pues, en general al elongarse un enlace disminuirá la densidad del otro, dada la correlación estructural ya revisada entre los enlaces M-C y C-O. Este comportamiento difiere en el caso de complejos con cinco carbonilos.

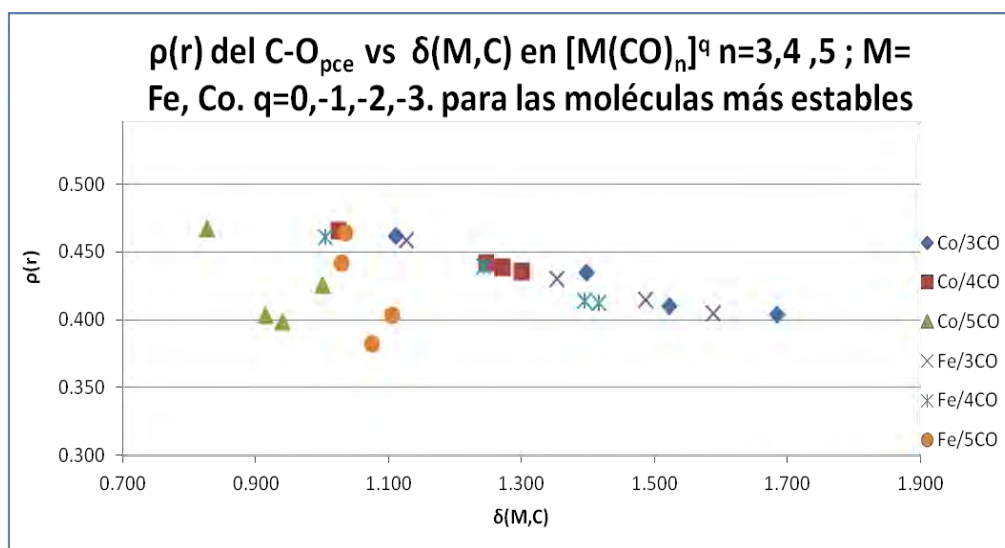


Gráfico 49. Distribución de la relación  $\rho(r)$  del C-O<sub>pce</sub> vs  $\delta(M,C)$  para los complejos más estables

Para el gráfico 49 se observa un comportamiento en concordancia con las tendencias estructurales, lo cual es que al fortalecerse uno de los dos enlaces, el otro se elonga y se debilita. El gráfico 49 muestra, en este



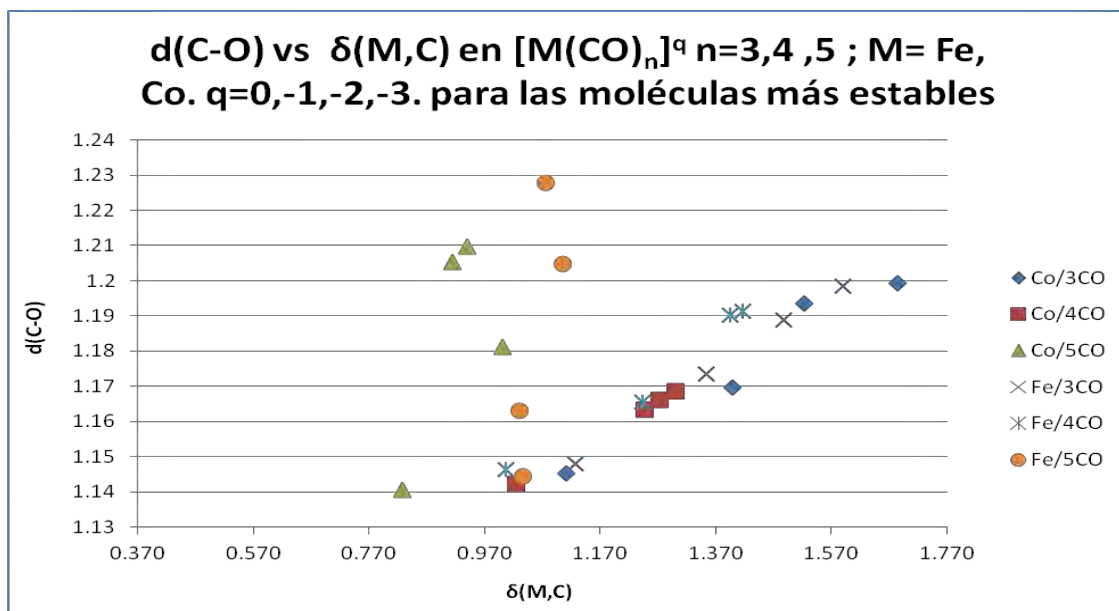


Gráfico 51. Distribución de la relación  $d(C-O)$  vs  $\delta(M,C)$  para los complejos más estables

Para el gráfico 51, se observa de manera clara que la deslocalización interatómica entre M y C aumentará al ir aumentando la elongación del enlace C-O. La pendiente  $d(C-O)/\delta(M-C)$  es mayor para los complejos  $[M(CO)_5]^q$ , esto es, los valores de  $\delta(M-C)$  son menos sensibles para el aumento de carga y de la distancia  $d(C-O)$ , es decir, en la parte estructural, en los complejos pentacoordinados, se ven más afectadas las distancias  $d(C-O)$  a diferencia de los complejos de menor coordinación.

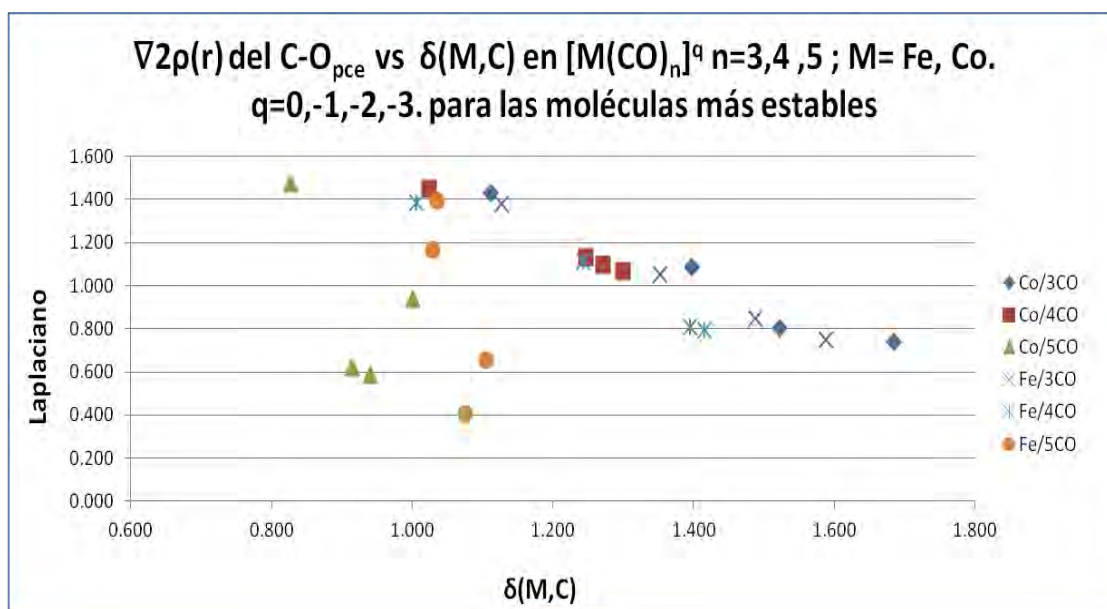


Gráfico 52. Distribución de la relación  $\nabla^2\rho(r)$  del C-O<sub>pcc</sub> vs  $\delta(M,C)$  para los complejos más estables

En la grafica 52 es más claro la desviación de los sistemas  $[M(CO)_5]^q$ , de la tendencia general, esto es el laplaciano evaluado en el pce para el enlace C-O, tiene una pendiente más pronunciada de manera que el carácter de capa cerrada disminuye de manera más abrupta para complejos moleculares con el metal central más reducido. Así bien este gráfico muestran que el orden de enlace y por ende los electrones compartidos en el enlace M-C disminuye conforme el enlace C-O tiene menos carácter de capa cerrada.

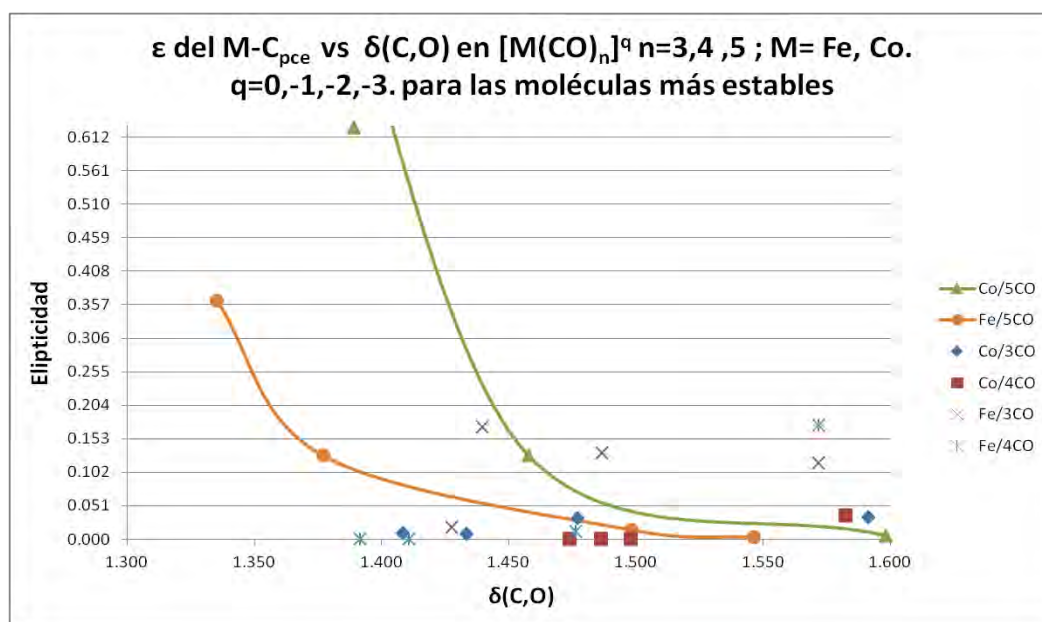


Gráfico 53. Distribución de la relación  $\epsilon$  del M-C<sub>pce</sub> vs  $\delta(C,O)$  para los complejos más estables

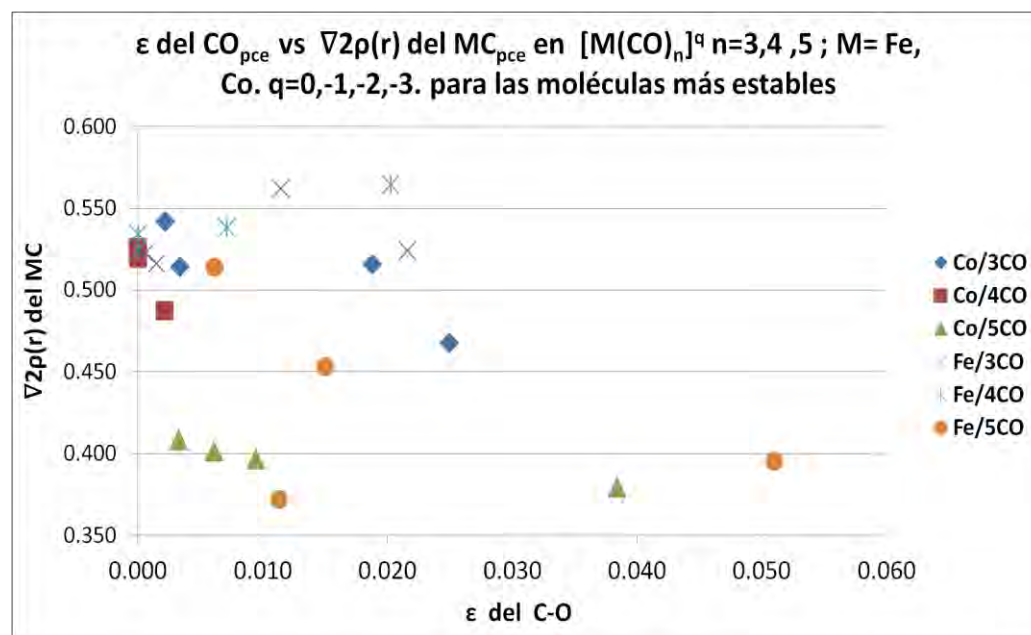


Gráfico 54. Distribución de la relación  $\epsilon$  del M-C<sub>pce</sub> vs  $\nabla^2\rho(r)$  del C-O<sub>pce</sub> para los complejos más estables.

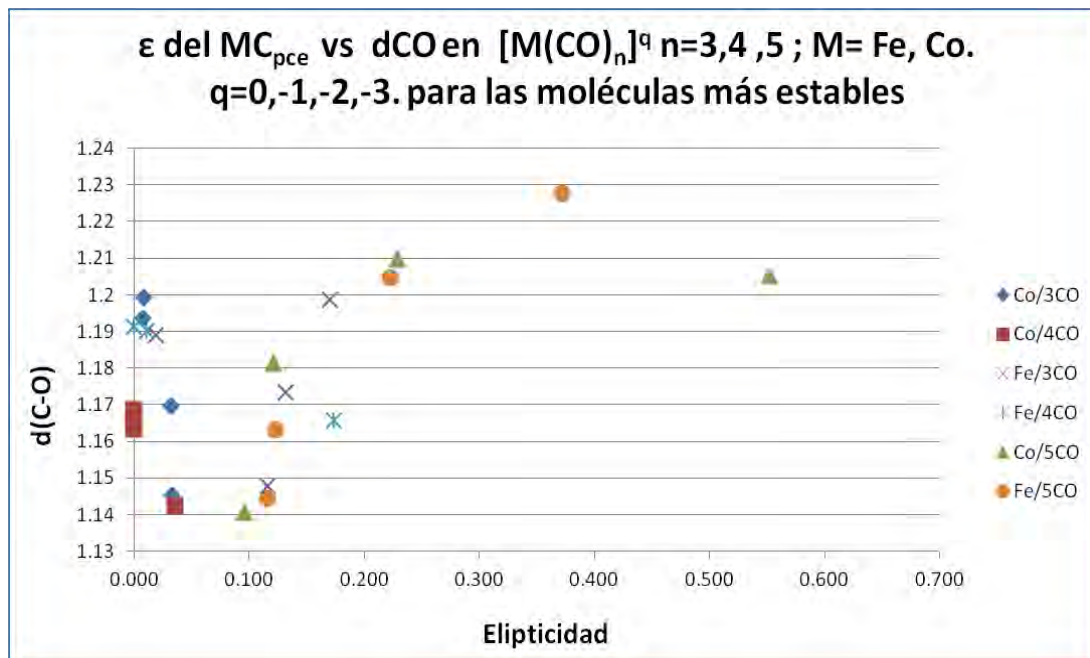


Gráfico 55. Distribución de la relación  $\epsilon$  del  $M-C_{pce}$  vs  $d(C-O)$  para los complejos más estables. ITC9 abscisas elipt.MC Ord. dC-O

Contrastando con el modelo de retrodonación de química inorgánica, los gráficos 53 y 55 muestran con más claridad que fundamentalmente para los sistemas  $[M(CO)_5]^q$  el carácter  $\pi$  del enlace MC, es similar al comportamiento esperado, no así para los sistemas con baja coordinación. Por otro lado el gráfico 54 indica que solo para los sistemas de cinco carbonilos el carácter  $\pi$  (elipticidad) del enlace CO disminuye con el aumento de carga con la consecuente disminución del carácter electrostático del enlace MC (disminución de  $\nabla^2 \rho(r)$ ), al mismo tiempo este gráfico muestra que la mayoría de los complejos no son afectados drásticamente en el carácter  $\pi$  en los ligantes CO.

## Conclusiones.

El análisis de la multiplicidad de los sistemas carbonílicos presentados muestra la estabilidad de los sistemas, lo cual nos da un atisbo para un futuro sobre el posible control de reactividad a través del control de un estado de espín y no de un estado de oxidación como tradicionalmente se realiza.

Los enlaces MC y CO guardan una relación ya descrita por la teoría y ejemplificada con los resultados de distancias  $d(\text{C-O})$  en la referencia 31 y empatada con los del trabajo aquí presentado. El aumento del número de electrones en un sistema carbonílico afectará la parte estructural correspondiente al fragmento CO y MC de manera inversa y recíproca pero que en magnitud es mucho menor el intervalo de valores para la distancia  $d(\text{C-O})$ . Las distorsiones de los ángulos MCO y CMC aparentemente señalan que la distorsión CMC es la que tiene más importancia, toda vez que la distancia CO cambia en mucho menor grado que aquella del enlace MC.

En la sección de frecuencias  $\nu_{\text{CO}}$  se reafirma el hecho de que la caracterización del fragmento carbonílico, vía esta espectroscopia IR es confiable, como también útil para la descripción de estado de oxidación de un complejo reducido.

Para el volumen atómico, encontramos que los átomos más susceptibles al aumento del volumen molar por efecto de la reducción del complejo son primordialmente, tanto el átomo central metálico así como los carbonos de los ligantes.

El análisis electrónico, se comenzó con la deslocalización electrónica, encontrándose una similitud con la tendencia hallada en el estudio estructural, la cual está acotada a los límites de los valores numéricos comprendidos entre el número de electrones compartidos para CO libre, y el correspondiente para el fragmento carbonílico en la molécula orgánica de la cetena.

La topología de la densidad indica que esta, es bastante sensible al cambio de estado de oxidación para ambas interacciones, sobre todo para el enlace CO. Y que para un complejo  $[\text{M}(\text{CO})_4]^q$  habrá un mínimo en el  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ . La evaluación de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  en el pce nos arroja una clara visión del tipo de interacciones entre fragmentos, siendo que ambos tienen signo positivo en sus valores, lo que corresponde a una naturaleza de enlace de capa cerrada, la cual es de carácter fuertemente electrostático, el cual va disminuyendo conforme aumenta la carga formal e influye directamente en estos.

La elipticidad en el pce nos brinda una imagen diferente a la esperada por el modelo de retrodonación, siendo que los valores de elipticidad tanto para el enlace MC así como para el C-O son pequeños comparativamente con valores de sistemas de conocida naturaleza  $\pi$  en sus enlaces. Así bien, el modelo clásico de enlace M-C indica que al aumentar la carga y al existir el proceso de retrodonación  $\pi$  implicarían un aumento en el carácter  $\pi$  del enlace MC, siendo que en los resultados esto solo lo cumplen los sistemas  $[\text{M}(\text{CO})_5]^q$  cargados negativamente y un par de complejos con 3 ligantes CO. Así, para la evaluación de

$\nabla^2 \rho(r)$  en el pce, y donde la razón  $[\rho(r)_{\text{en C-O}_{\text{pce}}}/\rho(r)_{\text{en M-C}_{\text{pce}}}]$  es más pronunciada, notoriamente es en los complejos  $[M(\text{CO})_5]^q$ .

Las cargas TCAEM y los índices de Fukui muestran que, el proceso de reducción del complejo condiciona su reactividad. Esto viene de examinar las tablas de valores de cargas para los átomos de C y de O en la molécula libre de CO y comparados con aquellos de los complejos, es claro que el oxígeno posee una carga negativa muy alta, aún cuando el CO está complejoado, así bien, esto hace que el exceso de carga sobre la molécula se distribuya primordialmente sobre el átomo metálico central y los átomos de carbono restantes, y por último el oxígeno. Esto es concordante con el comportamiento de volumen atómico el cual obedece al aumento de densidad electrónica sobre los átomos.

El proceso electrónico entre átomo central y ligante se puede resumir en el hecho que para un metal central, este disminuye la densidad del enlace CO y aumenta el número de electrones en el C, y provoca que sea menos capa cerrada, la interacción C-O y disminuye su carácter electrostático.

El índice de Fukui para  $[M(\text{CO})_3]^q$   $[M(\text{CO})_4]^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-2}$   $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-3}$  muestra que el átomo más polarizable y por ende susceptible a interactuar primero frente a un reactivo de naturaleza electrofílica sería el átomo metálico y seguido del átomo de carbono, todo esto en concordancia, primero con los resultados experimentales de reactividad de carbonilos reducidos, en especial con los presentados para  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-2}$ , así como con la interpretación de reactividad de ácidos y base duros y blandos.

Los gráficos de índices topológicos conjugados, ahondan en la naturaleza de los enlaces y sus correlaciones, mostrando que el carácter  $\pi$  de los complejos carbonílicos es una condición suficiente pero no necesaria, para la estabilidad de un complejo de estas características.

Finalmente, se muestra que la descripción topológica de la densidad así como sus índices, tiene la capacidad de profundizar en una extensión bastante importante, de modo tal, que la comprensión de fenómenos químicos se pueden realizar dentro de un marco teórico robusto y cimentado a su vez en conceptos de la física, pero con conceptos y lenguaje enteramente químico. Así bien todo esto en su conjunto refuerza la distinción de los sistemas altamente reducidos como fuente de densidad para reacciones y como entidades susceptibles a modulación de su carácter ácido base ya sea para síntesis o catálisis.

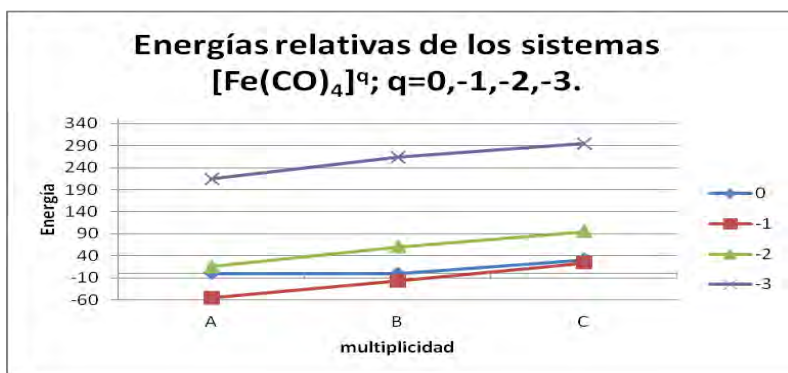
## Referencias

- 1.- Jaume Casabó i Gispert, "Estructura y enlace químico" Editorial Reverté, 1999.
- 2.- complejos altamente reducidos 60's
- 3.- G. S. Manku Principios de Química Inorgánica, McGraw-Hill, 1989.
- 4.- G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward (1952). "The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl". *Journal of the American Chemical Society*
- 5.- Massey, H. S. W. "Negative Ions", 2nd ed.; Cambridge University Press: London, 1950.
- 7.- J. Huheey, Ellen A. Keiter y Richard L. Keiter, "Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad" Oxford University Press 4ª Ed. 1993. Pag. 418.
- 8.- Ray L. Sweany and Theodore L. Brown "Infrared spectra of matrix-isolated dicobalt octacarbonyl. Evidence for the third isomer" *Inorganic Chemistry* 1977, 16, pp 415 - 421
- 9.- Interacting Learning Paradigms Interactive, Rob Tareki's Organometallic Book, URL: [www.ilpi.com/organomet](http://www.ilpi.com/organomet).
- 10.- Christoph Elschenbroich, "Organometallics" 3<sup>rd</sup> edition, Wiley-VCH 2011
- 11.- AIM R. F. W. Bader, "Atoms in Molecules - A Quantum Theory", Oxford University Press, Oxford, 1990
- 12.- Wolf am Koch, Max C Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Second Edition, Wiley-VCH
- 13.- Philip L. Taylor, Olle Heinonen; "A Quantum Approach to Condensed Matter Physics." Cambridge University Press. 2002.
- 14.- C. Forssén et al. 2013. "Living on the edge of stability, the limits of the nuclear landscape"; *Phys. Scr.* 2013 014022.
- 15.- HK Hohenberg, P.; Kohn, W. "Inhomogeneous electron Gas" *Phys. Rev. B*, 1964, 136, 864.
- 16.- Runge, Erich; E. K. U. Gross (1984). "Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems". *Phys. Rev. Lett.* **52**.
- 17.- Anatoli Korkin, Federico Rosei; "Nano electronics and photonics;: From atoms to Materials, devices, and architectures", Springer-Verlag New York, 2008.
- 18.- J W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr. "Density Functional Theory of electronic Structure" *Phys. Chem.* 1996, 100, 12974-12980.
- 19.-22 J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss; "Gaussian-1 Theory: A General Procedure for Prediction of Molecular energies" *J. Chem. Physics* 90 (1989) 5622"
- 20.- John P. Perdew et al. *Journal of Chemical Physics*, "Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits" *J. Chem. Phys.* 123, 062201 (2005).
- 21.- R. F. W. Bader, M. A. Austen, "Properties of atoms in molecules: Atoms under pressure" *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 4271
- 22.- Louis Leithold, "El cálculo", 7a. Edición, Oxford University Press Pag. 1108-1118.
- 23.- C. F. Matta, R. J. Boyd "The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid state to DNA, and drug design", Wiley-VCH, 2007.
- 24.- Fukui G. R. Parr, W. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 106(14), 4049-4050
- 25.- Jose L. Gazquez, Francisco Mendez, "The Hard and Soft Acids and Bases Principle: An Atoms in Molecules Viewpoint", *J. Phys. Chem.*, 1994, 98 (17), pp 4591-4593.
- 26.- Pearson, Ralph G. (1963), "Hard and Soft Acids and Bases". *J. Am. Chem. Soc.* **85** (22): 3533-3539.

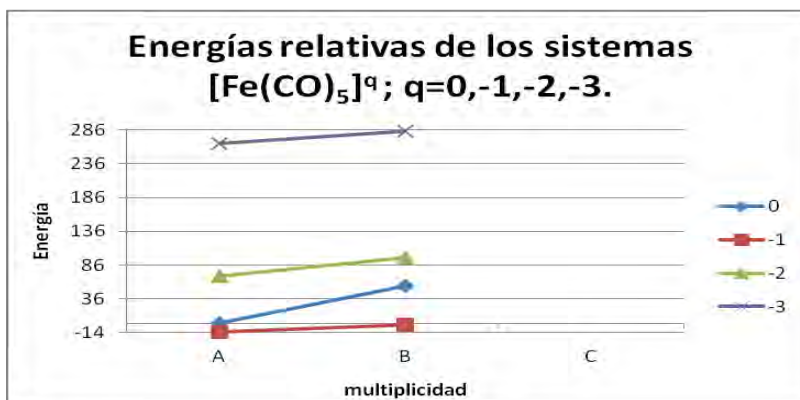


- 27.- T. H. Dunning Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen," *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 1007-23.
- 28.- Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 29.- AIMAll (Version 13.11.04), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2013 (aim.tkgristmill.com).
- 30.- Hirva P, Haukka M, Jakonen M, Moreno MA. "DFT tests for group 8 transition metal carbonyl complexes", *J Mol Model.* 2008 March;14(3):171-81.
- 31.- Rosalie K. Hocking, Trevor W. Hambley, "Database Analysis of Transition Metal Carbonyl Bond Lengths: Insight into the Periodicity of  $\pi$  Back-Bonding,  $\sigma$  Donation, and the Factors Affecting the Electronic Structure of the TM-CtO Moiety", *Organometallics* 2007, 26, 2815-2823
- 32.- James P. Collman, "Disodium tetracarbonylferrate, a transition metal analog of a Grignard reagent", *Acc. Chem. Res.*, 1975, 8 (10), pp 342-347.
- 33.- Fernando Cortés-Guzman; Richard F.W. Bader, "Complementarity of QTAIM an MO theory on the study of bonding in donor-acceptor complexes", *Coor. Chem. Rev.* 249 (2005) 633-662.
34. Bader, R. F. W.; Carroll, M. T.; Cheeseman, J. R.; Chang, C.J. "Properties of atoms in molecules: atomic volumes", *Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7968
- 35.- Andrej Kržan, Janez Mavri; "Atomic Volume as a Descriptor for Carbon Electronic Structure and Stability", *J. Org. Chem.*, 2011, 76 (6), pp 1891-1893.

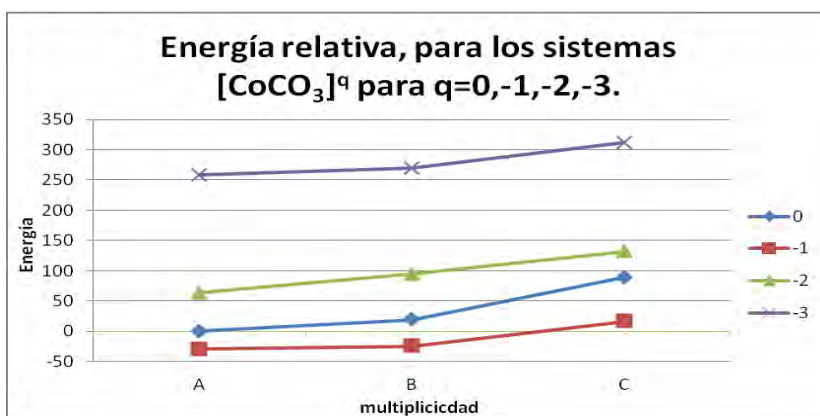
## ANEXO 1



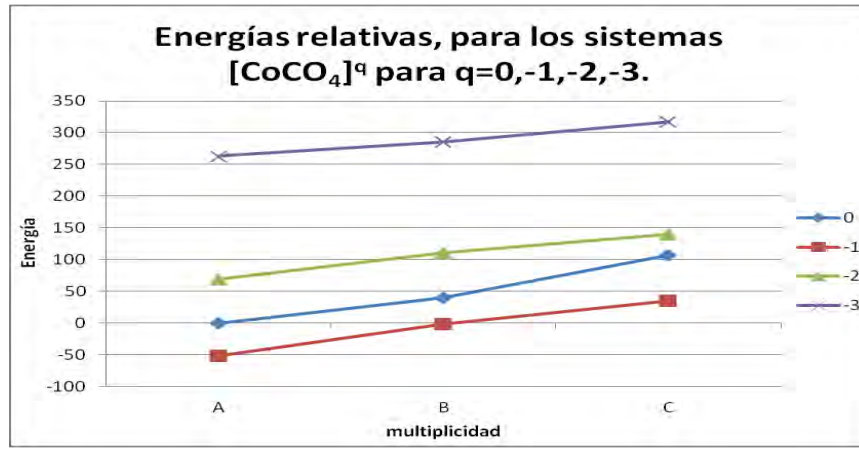
Gráfica A1. Energías relativas para  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^q$   $q=-,1,-2,-3$  en las multiplicidades A, B y C.



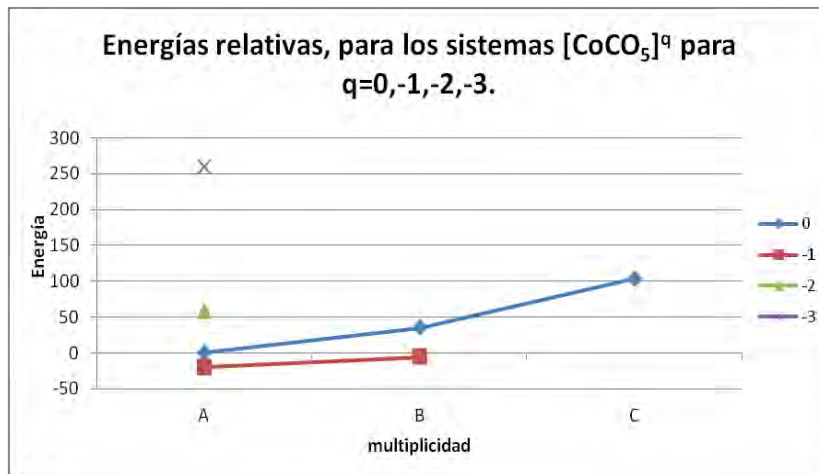
Gráfica A2. Energías relativas para  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^q$   $q=-,1,-2,-3$  en las multiplicidades A, B y C.



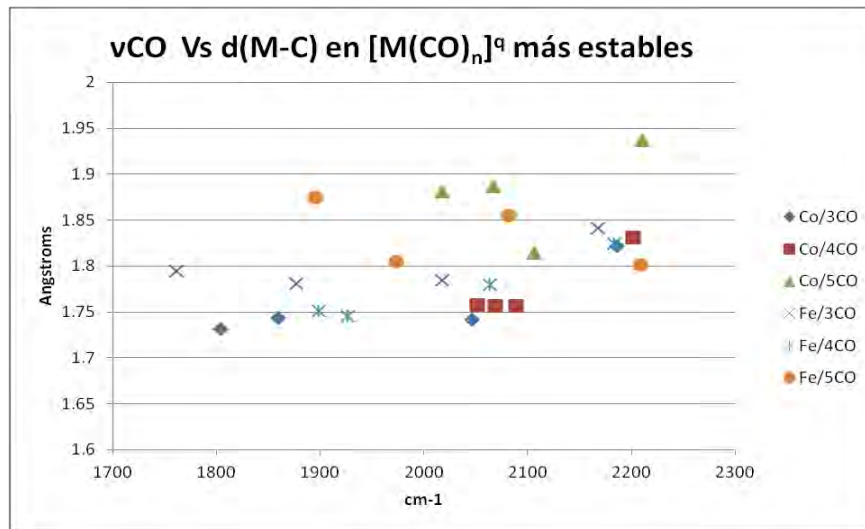
Gráfica A3. Energías relativas para  $[\text{Co}(\text{CO})_3]^q$   $x=-,1,-2,-3$  en las multiplicidades A, B y C.



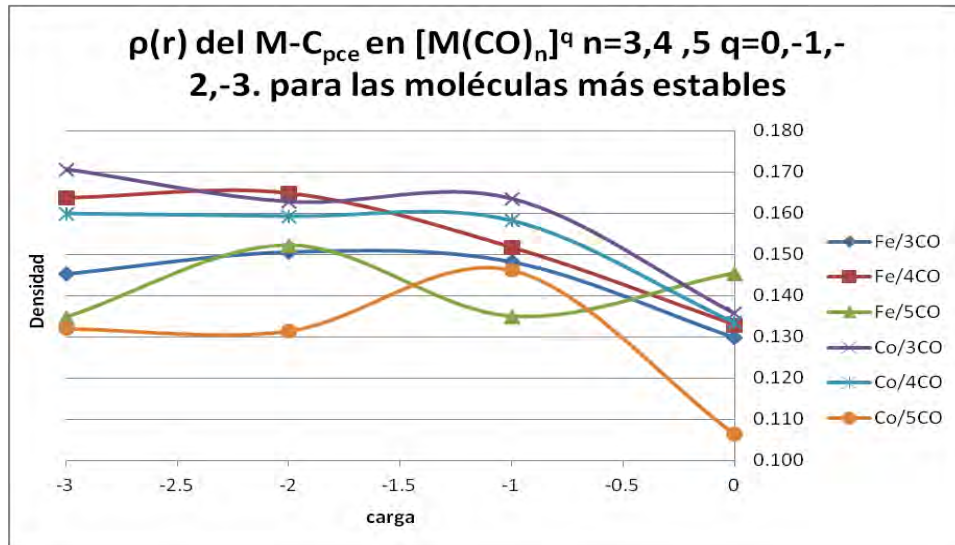
Gráfica A4. Energías relativas para  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^q$   $q=-1,-2,-3$  en las multiplicidades A, B y C.



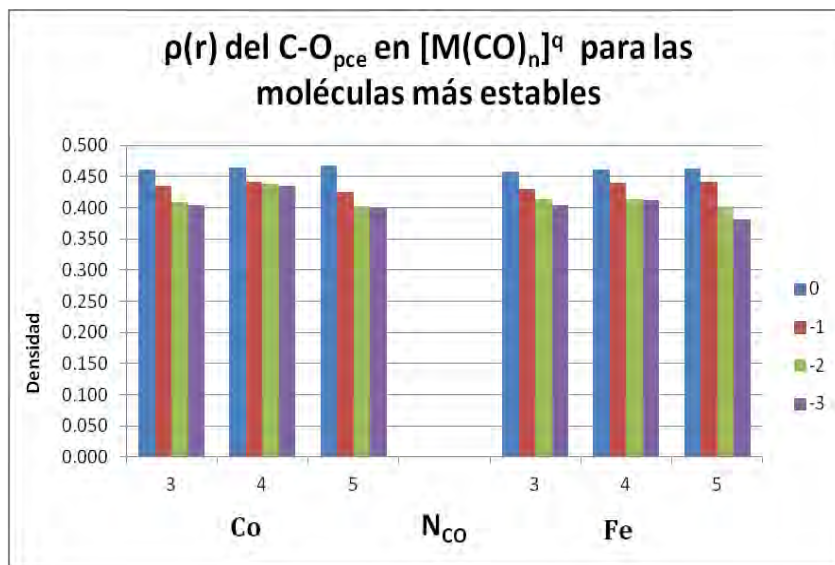
Gráfica A-5. Energías relativas para  $[\text{Co}(\text{CO})_5]^q$   $q=-1,-2,-3$  en las multiplicidades A, B y C.



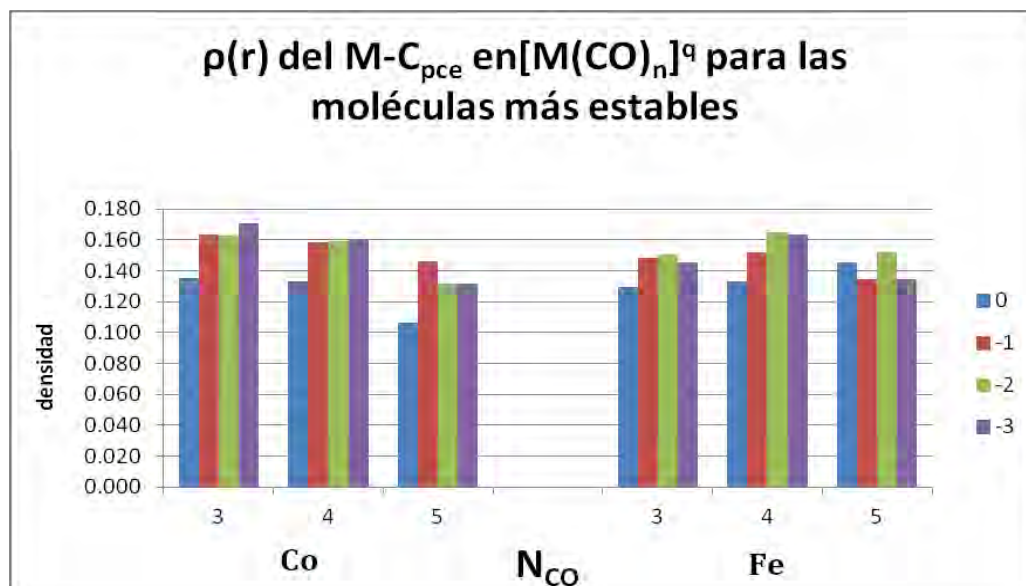
Gráfica A6 Frecuencias  $\nu_{\text{CO}}$  de estiramiento en función de la distancia  $d(\text{M}-\text{C})$  en para los complejos más estables.



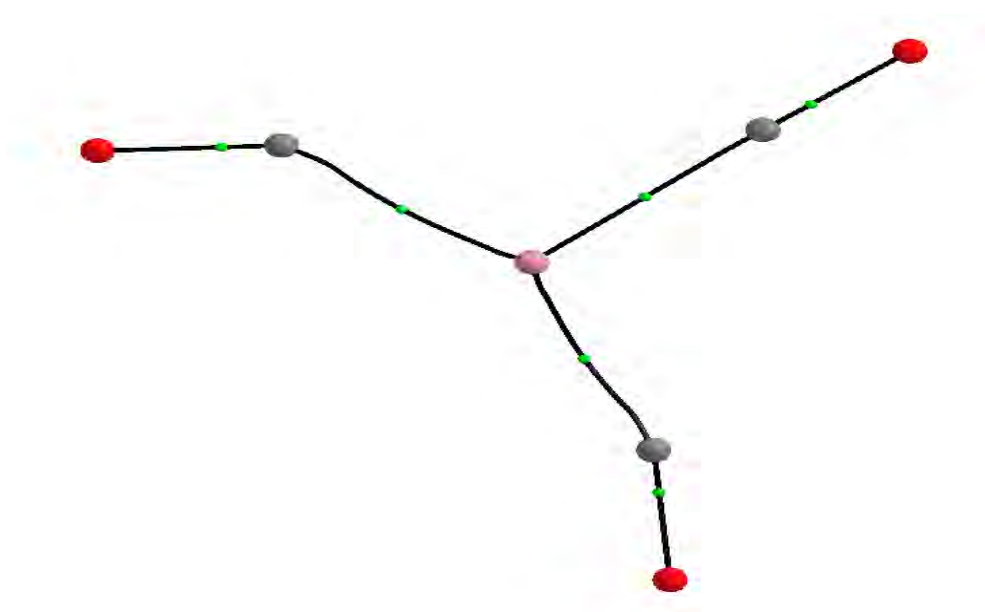
A7  $\rho(r)$  en el punto crítico de enlace, para el enlace MC en los complejos más estables.



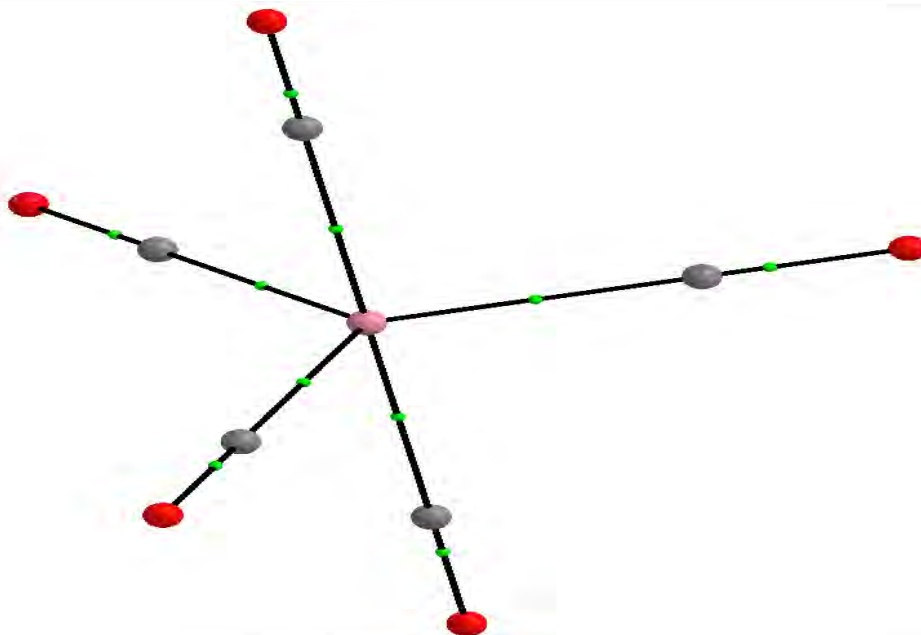
Gráfica A8.  $\rho(r)$  en función de N<sub>CO</sub>, para los complejos más estables.



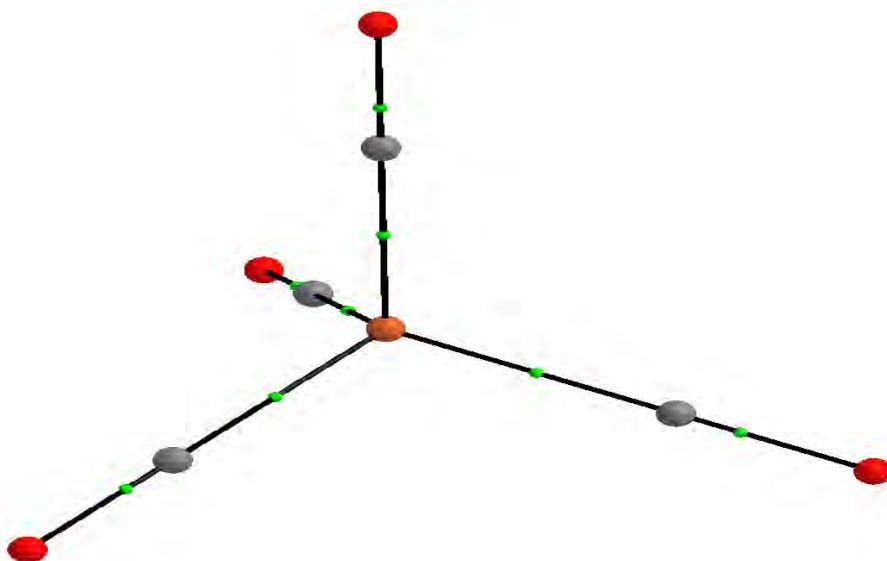
Gráfica A9  $\rho(r)$  en función de  $N_{\text{CO}}$ , para los complejos más estables.



Estructura del complejo  $[\text{Co}(\text{CO})_3]^{-1}$  en estado quintuplete de espín, con los elementos topológicos: puntos críticos de enlace en verde (pce), y las trayectorias de enlace (negro), las cuales que conectan puntos críticos nucleares (3,-3).



Estructura del complejo  $[\text{Co}(\text{CO})_5]^0$  en estado doblete de espín, con los elementos topológico: puntos críticos de enlace en verde (pce), y las trayectorias de enlace (negro), las cuales que conectan puntos críticos nucleares (3,-3).



Estructura del complejo  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^0$  en estado triplete de espín con los elementos topológico: puntos críticos de enlace en verde (pce), y las trayectorias de enlace (negro), las cuales que conectan puntos críticos nucleares (3,-3).

Tabla de los índices de Fukui para los sistemas más estables de :  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$ ,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-1}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{\text{q}}$  y  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^{\text{q}}$ .

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$		$[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-1}$		$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{\text{q}}$					$[\text{Fe}(\text{CO})_3]^{\text{q}}$				
átomo		átomo		átomo	q=0	q=-1	q=-2	q=-3	átomo	q=0	q=-1	q=-2	q=-3
Fe1	-0.145	Co1	-0.158	Fe1	-0.135	-0.144	-0.116	-0.086	Fe1	-0.287	-0.162	-0.240	-0.075
C2	-0.116	C2	-0.114	C2	-0.113	-0.108	-0.111	-0.141	C2	-0.108	-0.164	-0.154	-0.317
C3	-0.086	C3	-0.105	C3	-0.103	-0.116	-0.112	-0.141	C3	-0.107	-0.140	-0.155	-0.317
C4	-0.117	C4	-0.106	C4	-0.113	-0.107	-0.113	-0.141	C4	-0.121	-0.162	-0.156	-0.260
C5	-0.040	C5	-0.103	C5	-0.103	-0.079	-0.112	-0.141	O5	-0.113	-0.134	-0.098	-0.015
C6	-0.039	O6	-0.108	O6	-0.113	-0.098	-0.109	-0.086	O6	-0.149	-0.133	-0.098	0.002
O7	-0.092	O7	-0.104	O7	-0.103	-0.107	-0.109	-0.086	O7	-0.113	-0.107	-0.098	-0.015
O8	-0.092	O8	-0.104	O8	-0.113	-0.134	-0.109	-0.086					
O9	-0.093	O9	-0.094	O9	-0.103	-0.107	-0.109	-0.086					
O10	-0.113												
O11	-0.084												