



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO TEÓRICO SOBRE EL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL  
Y SUS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(QUÍMICA INORGÁNICA)**

PRESENTA

M. en C. ROSA MARÍA HERNÁNDEZ GARCÍA

TUTORA: DRA. NORÁH YOLANDA BARBA BEHRENS  
FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM

MÉXICO, CD. MX., FEBRERO, 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO TEÓRICO SOBRE EL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL  
Y SUS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN**

**T E S I S  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(QUÍMICA INORGÁNICA)**

**P R E S E N T A**

**M. en C. ROSA MARÍA HERNÁNDEZ GARCÍA**

**TUTORA: DRA. NORÁH YOLANDA BARBA BEHRENS  
FACULTAD DE QUÍMICA**



**CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2017**

Jurado asignado:


Presidente: Dr. Anatoly Yatsimirsky  
1er Vocal: Dr. Roberto René Salcedo Pintos  
2do Vocal: Dr. Francisco Miguel Castro Martínez  
3er Vocal: Dra. Silvia Elena Castillo Blum  
Secretario: Dr. José Ivan Castillo Pérez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Estudios de Posgrado.  
Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Departamento de Física y Química teórica. Estudios de Posgrado.  
Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

**Tutor:**



---

...Dra. ·Noráh·Yolanda·Barba·Behrens¶

**Sustentante:**



---

..M.·en·C.·Rosa·María·Hernández·García



## Agradecimientos

A la Dra. Noráh Y. Barba-Behrens agradezco sinceramente su dirección y respaldo en la realización de esta tesis, pero sobre todo su comprensión.

Especialmente, al Dr. Germun Höjer su importante colaboración y enseñanza en el desarrollo de los cálculos teóricos.

A los miembros del jurado por su disposición, comentarios y aportaciones para la presentación final del trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado durante mis estudios de Doctorado.

Al proyecto DGAPA-UNAM IN224516.

Al proyecto **Conacyt CB-2012-178851**.

A la Universidad Nacional Autónoma de México:

Por recibirme en su diversa comunidad y brindarme la oportunidad de aprender algo nuevo cada día.



Dedico este trabajo a mi mamá  
la Sra. María García Moreno vda. de Hernández,  
quien siempre ha estado a mi lado  
con su característica paciencia.





A quienes siempre me acompañarán, pese a su ausencia:

    Mi papá, el Sr. J. Jesús Hernández Núñez†

    Mi tía, la Srita. María Esther García Moreno†



# RESUMEN

---

En este trabajo se presenta la discusión del estudio teórico del 2-guanidinobencimidazol y los compuestos de coordinación con los iones metálicos de transición cobalto(II) y níquel(II).

En el primer capítulo se presentan los avances publicados en relación al 2-guanidinobencimidazol y sus compuestos de coordinación, desde 1897 hasta la fecha, mostrando la versatilidad química de la molécula, lo cual es la base de los objetivos planteados. En el capítulo tres, se presentan las características más importantes de los métodos de cálculo seleccionados para llevar a cabo este trabajo, indicándose el criterio de la elección. Los resultados proporcionados por los cálculos teóricos son presentados y discutidos ampliamente en los capítulos cuatro, cinco y seis.

En el capítulo cuatro, se analiza la molécula del 2-guanidinobencimidazol mediante cálculos *ab initio* y de funcionales de la densidad (DFT). Se efectuaron los cálculos para los isómeros que se consideran los más relevantes para esta investigación: AI, BIV, BVIII y CI. El isómero AI es estudiado a los niveles HF, MP2 y B3LYP (apéndice A), empleando diferentes conjuntos básicos para determinar la dependencia en el tamaño del conjunto básico. Los conjuntos básicos 3-21G y 6-31G son empleados para los otros isómeros. Las frecuencias armónicas fueron calculadas para confirmar que todas las estructuras obtenidas de la optimización, son mínimos verdaderos. La distribución de carga, la población de resonancia, el porcentaje del carácter de los híbridos atómicos y los coeficientes atómicos en los orbitales canónicos moleculares se analizan con el método de orbitales enlace naturales NBO (*Natural Bond Orbital*). Debido a la importancia que el enlace por puente de hidrógeno intramolecular tiene en la estabilización de los isómeros de menor energía (AI, CI, BVIII), éste es estudiado

en detalle. Los orbitales moleculares se analizan individualmente y se construyen los diagramas para cada isómero. Adicionalmente, al nivel HF se cuantificó la aromaticidad del 2-guanidinobencimidazol y se realizó el análisis termoquímico para Al.

En el capítulo cinco es discutido el compuesto de cobalto(II). El compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  es estudiado al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G y el método NBO es aplicado satisfactoriamente, el enlace de hidrógeno intramolecular y las interacciones  $\pi$  son analizados. La hibridación de los orbitales de valencia  $3d$  y  $4s$  del cobalto(II) da lugar a orbitales híbridos.

En el capítulo seis es presentado el compuesto de níquel(II). La esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  es utilizado para analizar las diferencias a los niveles HF, MP2 y B3LYP con los conjuntos básicos 3-21G, 6-31G y 6-31G\*. La combinación de los orbitales  $3d_{z^2}$  y  $4s$  da orbitales híbridos con una simetría  $A_g$ . Las interacciones  $\pi$  en este compuesto son relativamente débiles. La desprotonación del nitrógeno N10 guanidínico es preferido sobre el N1 imidazólico. Al igual que con el compuesto de cobalto(II), el método NBO es aplicado con buenos resultados.

En el capítulo siete se presentan las conclusiones de este trabajo, entre las más relevantes están las siguientes: al nivel HF, los conjuntos básicos 3-21G y 6-31G proporcionan parámetros geométricos confiables; la inclusión de las funciones de polarización es la que determina la pérdida de la planaridad en los grupos amino y no la correlación electrónica; la geometría de los sistemas no mejora con funciones de base más grandes que 3-21G y 6-31G; la aromaticidad del 2-guanidinobencimidazol es tan alta como la del anillo bencénico y además estabiliza un radical libre.

La hibridación de los orbitales de valencia,  $3d$  y  $4s$ , de los iones metálicos de transición es tratada en este trabajo, lo cual es una contribución en este campo debido a la ausencia de dicha información respecto de este tema en la literatura.

# ABSTRACT

---

A theoretical study of 2-guanidinobenzimidazole and its coordination compounds with the transition metal ions cobalt(II) and nickel(II) is discussed in this work.

In the first chapter a review of 2-guanidinobenzimidazole and its coordination compounds is presented, which included publications from 1897 up to date. It is shown the chemical versatility of this molecule, and it is in this versatility that the objectives of this research are based on. In chapter three, the most important characteristics of the selected theoretical methods are presented, as the criteria used for selecting these methods. The results obtained from the theoretical calculations are discussed extensively in chapters four, five and six.

In chapter four, the molecule 2-guanidinobenzimidazole is analyzed by ab initio and density functional theory (DFT) calculations. Calculations for the isomers that were considered as the most relevant for this research (AI, BIV, BVIII, CI) were performed. The AI isomer is studied at HF, MP2, and B3LYP levels (Appendix A), employed several basis sets to find out the dependency of the basis set size. Calculations with 3-21G and 6-31G basis sets are used for the rest of isomers. The harmonic frequencies were calculated to confirm that the all obtained structures, by optimization, are at true minima. Charge distribution, resonance populations, percentage of character of the atomic hybrids, and the atomic coefficients in the canonical molecular orbital were analysed with the natural bond orbital method (NBO). Due to the relevant role that intramolecular hydrogen bonding plays in the stabilization of the lowest energy isomers (AI, CI, BVIII), it is studied in detail. For each isomer, their molecular orbitals are analysed and their diagrams were built. In addition, the aromaticity for 2-guanidinobenzimidazole was quantified at HF level, and a thermochemical analysis for the AI is performed.

In chapter five, the cobalt(II) coordination compound is discussed. The  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  is studied at UHF/3-21G//ROHF/3-21G level and the NBO method is applied satisfactorily, as the relevance of intramolecular hydrogen bonding and  $\pi$  interactions are analyzed. Hybridization of the cobalt(II) valence orbitals  $3d$  and  $4s$  gives place to hybrid orbitals.

In chapter six the nickel(II) complexes are presented. The  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  coordination sphere is used to analyzed differences at HF, MP2 and B3LYP levels with the basic sets 3-21G, 6-31G and 6-31G\*. Combination of  $3d_{z^2}$  and  $4s$  orbitals gives hybrid orbitals with an  $A_g$  symmetry, and there are  $\pi$  interactions in this compound but these are weak. Deprotonation of the guanidinic N10 nitrogen is preferred over the imidazolic N1. As for the cobalt(II) compound, the NBO method is applied with good results.

The conclusions of this work are presented, among the most relevant are the following: at HF level, the 3-21G and 6-31G basis sets provide reliable geometric parameters; inclusion of polarization functions is in detriment of the planarity of the amino groups, while the electronic correlation is not; the geometry of the systems does not improve with functions larger than 3-21G and 6-31G; the aromaticity of 2-guanidinobenzimidazole molecule is as high of the benzene ring and it stabilizes a delocalized free radical.

Hybridization of the valence orbitals,  $3d$  and  $4s$ , of the transition metal ions are treated in this work, is a contribution to this field due to lack of information regarding this point in the literature.

# ÍNDICE GENERAL

---

---

RESUMEN	xiii
ABSTRACT	xv
ÍNDICE DE TABLAS	xxi
ABREVIATURAS	xxiii
INTRODUCCIÓN	1
1 ANTECEDENTES	3
1.1. EL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL	3
1.2. LA MOLÉCULA DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL	3
1.3. ESTRUCTURA DE RAYOS-X DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL	6
1.4. COMPORTAMIENTO DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL EN DISOLUCIÓN	7
1.4.1. INTERACCIONES POR ENLACE HIDRÓGENO	8
1.4.2. TAUTOMERÍA IMIDAZÓLICA	9
1.4.3. ROTACIÓN SOBRE LOS ENLACES C-N DEL GRUPO GUANIDINO	9
1.5. ESPECIES PROTONADAS DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL	10
1.6. EL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL COMO UN RADICAL LIBRE	13
1.7. ESTUDIOS TEÓRICOS CONFORMACIONALES	13
1.8. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL	15
1.8.1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON COBALTO	17
1.8.2. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON NÍQUEL	18
1.8.3. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON COBRE	21
1.8.4. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON CINC	24
1.8.5. ESTUDIOS TEÓRICOS SOBRE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DERIVADOS DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL	25
1.9. HETEROCICLOS DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL CON BORO Y ESTAÑO	25
1.10. ESTUDIOS SOBRE LA ACTIVIDAD BIOLÓGICA DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL Y SUS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	29
1.11. USOS Y APLICACIONES DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL	33
2 OBJETIVOS	35
3 ELECCIÓN DE LA METODOLOGÍA	37
3.1. FUNDAMENTO	38
3.2. MECÁNICA MOLECULAR	44
3.3. MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS	49
3.3.1. PM3	50
3.3.2. ZINDO	53
3.4. MÉTODOS <i>AB INITIO</i>	55
3.4.1. POLARIZABLE CONTINUUM MODEL (PCM)	61
3.4.2. NATURAL BOND ORBITAL (NBO)	63
3.5. MÉTODOS DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD	70



4	ESTUDIO TEÓRICO SOBRE EL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL.	
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN . . . . .	75
4.1.	DETALLES COMPUTACIONALES	7
4.2.	ISOMERÍA	76
4.3.	ISÓMEROS AI, BIV, BVIII y CI	79
4.3.1.	GEOMETRÍA	79
4.3.2.	ORDEN DE ENLACE	87
4.3.3.	CARGA ATÓMICA	89
4.3.4.	ANÁLISIS DE POBLACIÓN	92
4.3.5.	ANÁLISIS NBO	96
	INTERACCIÓN DONADOR-ACEPTOR	100
	HIBRIDACIÓN DE ENLACE	108
4.3.6.	ORBITALES MOLECULARES	113
	DIAGRAMAS DE ORBITALES MOLECULARES	118
	ORBITALES FRONTERA	121
	i) Densidad electrónica	122
	ii) Energía de ionización	124
	iii) Dureza absoluta	125
	iv) Electronegatividad absoluta	126
4.4.	POTENCIAL ELECTROSTÁTICO MOLECULAR	126
4.5.	ESPECIES PROTONADAS	128
4.5.1.	ENERGÍA RELATIVA	128
4.5.2.	GEOMETRÍA	129
4.5.3.	CARGA ATÓMICA	130
4.5.4.	ANÁLISIS NBO	131
	INTERACCIÓN DONADOR-ACEPTOR	131
4.6.	ANÁLISIS TERMOQUÍMICO	133
4.6.1.	ISÓMEROS	133
4.6.2.	TAUTÓMEROS	135
4.6.3.	ESPECIES PROTONADAS	137
4.7.	AROMATICIDAD	139
4.7.1.	ENERGÍA DE RESONANCIA	142
4.7.2.	MODELO DEL OSCILADOR ARMÓNICO DE LA AROMATICIDAD	145
4.7.3.	POLARIZABILIDAD ELÉCTRICA	151
4.7.4.	POBLACIÓN DE RESONANCIA	153
4.7.5.	ENERGÍA ASOCIADA A LA SUPRESIÓN DE LOS NBOs NO LEWIS	155
4.7.6.	DESPLAZAMIENTO QUÍMICO INDEPENDIENTE DEL NÚCLEO	157
4.8.	ESPECIE RADICAL 2GB•	
4.8.1.	GEOMETRÍA	162
4.8.2.	CARGA ATÓMICA	162
4.8.3.	ANÁLISIS DE POBLACIÓN	163
4.8.4.	ORBITALES MOLECULARES A LA FRONTERA	163
4.8.5.	ANÁLISIS TERMOQUÍMICO	164

5	ESTUDIO TEÓRICO DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN DE Co(II). RESULTADOS Y DISCUSIÓN . . . . .	167
	5.1. DETALLES COMPUTACIONALES	167
	5.2. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	168
	5.2.1. GEOMETRÍA	168
	5.2.2. ORDEN DE ENLACE	173
	5.2.3. CARGA ATÓMICA	174
	5.2.4. ANÁLISIS DE POBLACIÓN	175
	5.2.5. ANÁLISIS NBO	182
	INTERACCIÓN DONADOR-ACEPTOR	184
	HIBRIDACIÓN DE ENLACE	189
	5.2.6. ORBITALES MOLECULARES	197
	INTERACCIONES TIPO $\sigma$	199
	INTERACCIONES TIPO $\pi$	219
	ORBITALES FRONTERA	232
	5.2.7. HÍBRIDOS ATÓMICOS	235
	5.3. ANÁLISIS ESTÉRICO	238
6	ESTUDIO TEÓRICO DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN DE Ni(II). RESULTADOS Y DISCUSIÓN . . . . .	245
	6.1. DETALLES COMPUTACIONALES	245
	6.2. COMPUESTO $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}(\text{NO}_3)_2$	246
	6.2.1. GEOMETRÍA	246
	6.2.2. ORDEN DE ENLACE	250
	6.2.3. CARGA ATÓMICA	252
	6.2.4. ANÁLISIS DE POBLACIÓN	254
	6.2.5. ANÁLISIS NBO	257
	INTERACCIÓN DONADOR-ACEPTOR	261
	HIBRIDACIÓN DE ENLACE	264
	6.2.6. ORBITALES MOLECULARES	266
	INTERACCIONES TIPO $\sigma$	269
	INTERACCIONES TIPO $\pi$	273
	ORBITALES FRONTERA	280
	6.3. COMPUESTO $[\text{Ni}(\text{2gb}^-)_2](\text{CH}_3\text{OH})$	283
	6.3.1. ENERGÍA RELATIVA	284
	6.3.2. GEOMETRÍA	285
	6.3.3. CARGA ATÓMICA	287
	6.3.4. ENERGÍA DE PROTONACIÓN	288
	6.4. ESPECIE RADICAL	289
	6.4.1. ENERGÍA RELATIVA	289
	6.4.2. GEOMETRÍA	291
	6.4.3. CARGA ATÓMICA	292
	6.4.4. ANÁLISIS DE POBLACIÓN	293
	6.4.5. ANÁLISIS NBO	293
	INTERACCIÓN DONADOR-ACEPTOR	294
	6.4.5. ORBITALES MOLECULARES A LA FRONTERA	292
7	CONCLUSIONES . . . . .	299
8	PERSPECTIVAS . . . . .	303
	APÉNDICE A RESULTADOS TEÓRICOS PARA LOS ISÓMEROS AI, BIV, BVIII Y CI . . . . .	305
	APÉNDICE B RESULTADOS TEÓRICOS PARA LAS ESPECIES PROTONADAS Y EL RADICAL LIBRE DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL . . . . .	321

APÉNDICE C	RESULTADOS TEÓRICOS PARA EL COMPUESTO DE COORDINACIÓN [Co(2gb) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	329
APÉNDICE D	RESULTADOS TEÓRICOS PARA LAS ESFERAS DE COORDINACIÓN CON NÍQUEL(II)	345
APÉNDICE E	RESULTADOS DEL ESTUDIO EN DISOLUCIÓN PARA EL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL	365
REFERENCIAS		371
PUBLICACIÓN	TEHORETICAL STUDY OF 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOLE. HF, MP2 AND DFT CALCULATIONS	377

# ÍNDICE DE TABLAS

4.1.	Energía total calculada, $E_{\text{tot}}$ (u.a.), energía relativa, $E_{\text{rel}}$ (kcal/mol) y energía del punto cero, ZPE (kcal/mol) a nivel RHF para los distintos isómeros	78
4.2.	Error de ángulo de enlace ( $^{\circ}$ ) en la fracción guanidínica del isómero AI	83
4.3.	Diferencia en el ángulo de enlace, $\delta_Z = \angle \text{isómero} - \angle \text{AI}$ , en grados	86
4.4.	La distancia N3...N12, en Å, y el valor del ángulo de enlace C2-N10-C11, en grados, para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI	87
4.5.	Tendencias respecto al orden de enlace según cada enlace guanidínico	88
4.6.	Momento dipolar calculado (debye, D) para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI, al nivel RHF/6-31G	92
4.7.	Átomos sobre los cuales se localizan los OEN $\sigma$ de no enlace, $\pi$ de enlace, $\pi$ de no enlace y $\pi$ de antienlace en cada uno de los isómeros	98
4.8.	Ocupación total tipo Lewis, $P_T^{LW}$ , y no Lewis, $P^*$ , del conjunto de OEN tipo $\pi$ ( $e^-$ ) al nivel RHF/6-31G	100
4.9.	Energía de las interacciones donador-aceptor, $\Delta E^{(2)}$ , (kcal/mol), RHF/3-21G	101
4.10.	Distancia interatómica, $d_{ij}$ , ocupación en cada OEN, $P_{\phi}$ , energía del orbital, $\epsilon_i$ , energía de segundo orden, $\Delta E^{(2)}_{D \rightarrow A}$ , energía de intercambio estérico D-A, $\epsilon_{DA}^{\text{int}}$ , integral del traslape, $S_{DA}$ , energía de intercambio estérico total, $E_{\text{int}(T)}$ , y energía de intercambio total D-A, $E_{\text{int}}^{IJ}$ , para las interacciones $n_D \rightarrow \sigma^*_A$ y $n_D \rightarrow \sigma$	103
4.11.	Distancia interatómica, $d_{ij}$ , ángulo de enlace $\angle ABC$ , ocupación del orbital, $P_{\phi}$ , energía del orbital, $\epsilon_i$ , energía de intercambio estérico del orbital, $\epsilon_i^{\text{int}}$ , energía de intercambio estérico n-n, $\epsilon_{ij}^{\text{int}}$ , integral de traslape, $S_{ij}$ , energía de intercambio estérico total, $E_{\text{int}}^{ij}$ , y energía de intercambio total n-n, $E_{\text{int}}^{ij}$ , para la interacción $n_{N3} \leftrightarrow n_{N12}$ , ocurrida en el isómero BIV	106
4.12.	Longitudes de enlace, $d_{ij}$ , diferencia ( $\Delta d = d[\text{CI}^a] - d[\text{Isómero}]$ ) (Å), orden de enlace, $p_{(ij)}$ , para N3-C2 y porcentaje de carácter $p$ , % $p$ , sobre los átomo N3 y C2	109
4.13.	Porcentaje de carácter $p$ en los orbitales no enlazantes, $n^{\sigma}$ , para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI al nivel RHF/6-31G	113
4.14.	Composición de los orbitales moleculares tipo $\sigma$ para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI, al nivel RHF/6-31G	117
4.15.	Expresiones para la función de onda de HOMO y LUMO al nivel RHF/6-31G	121
4.16.	Población electrónica del enlace, $P_{\phi}$ ( $e^-$ ), contribución al HOMO, %A:B, contribución atómica al enlace, %A y %B, para cada enlace A-B, al nivel RHF/6-31G	123
4.17.	Energía de ionización, $E_i = -\epsilon_{\text{HOMO}}$ , al nivel RHF/6-31G	125
4.18.	Energía total calculada, $E_{\text{tot}}$ (u.a.), energía relativa, $E_{\text{rel}}$ (kcal/mol) y energía del punto cero, ZPE (kcal/mol) a nivel RHF para las especies catiónicas	128
4.19.	Energía de atomización, $D_0(M)$ , entalpía estándar de formación a 0 y 298 K, $\Delta H_f^{\circ}(M,0K)$ y $\Delta H_f^{\circ}(M,298K)$ , entropía estándar de formación $\Delta S_f^{\circ}(M,298K)$ , y energía libre de Gibbs, $\Delta G_f^{\circ}(M,298K)$ , dadas en kcal/mol	133
4.20.	Los cambios en la entalpía, $\Delta H_r$ , y la energía libre de Gibbs, $\Delta G_r$ , para los equilibrios AI $\rightleftharpoons$ CI y CI $\rightleftharpoons$ BVIII, en kcal/mol; al nivel RHF	136
4.21.	Parámetros termodinámicos calculados para AI, cat-H3, cat-H10 y cat-H3N10 en fase gaseosa y el HOMO. $\Delta H$ , $\Delta S$ and $\Delta G$ (kcal/mol). HOMO (eV)	138
4.22.	Energías de enlace, $E(AB)$ , <sup>a</sup> en kcal/mol	143
4.23.	Poblaciones $\pi$ totales, $P_{\pi_T}$ , y energías de resonancia de Dewar, $ERD$ (total y por electrón $\pi$ , $ERD/e^-_{\pi}$ en kcal/mol	144

4.24.	Parámetros para el índice HOMA utilizados. Longitudes en Å para los enlaces: sencillo, $r_s$ , doble, $r_d$ , y aromático, $r_{ar}$ ; y la constante de aromaticidad, $\alpha$	146
4.25.	Índices de aromaticidad local, $A^l$	147
4.26.	Índices de aromaticidad global, $A^g$	147
4.27.	Índices de aromaticidad local, $A^l$ , para las especies catiónicas de Al	149
4.28.	Índices de aromaticidad global, $A^g$ , para las especies catiónicas de Al	149
4.29.	Polarizabilidades, $\alpha$ , en Å <sup>3</sup>	152
4.30.	Polarizabilidades por electrón total, $\alpha/e^-$ , y por electrón de valencia, $\alpha/e^-_{val}$ , en Å <sup>3</sup>	153
4.31.	Poblaciones de resonancia, porcentaje de la población de resonancia y el número total de electrones en la molécula	154
4.32.	Energía total, $E_{tot}$ , cambio relativo en la energía de supresión, $\Delta E_{sup}$	156
4.33.	Valores de los NICS calculados al nivel RHF/6-31G	159
4.34.	Energía total, energía del punto cero, energía de atomización, entalpía estándar de formación a 0 y 298 K, entropía estándar de formación y energía libre de Gibbs	165
5.1.	La distancia de van der Waals calculada y observada para un enlace de hidrógeno NH---Cl	172
5.2.	Parámetros geométricos utilizados para el análisis del enlace Cl---H, observados y calculados para compuestos de Cobalto(II)	173
5.3.	La densidad de carga neta en los átomos de cobalto(II), carbono C4, nitrógeno N3, N10 y N12, y cloro Cl14: no coordinados, $q_L$ , y en el compuesto $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , $q_C$ .	176
5.4.	Poblaciones electrónicas de los OEN tipo $\pi$ , $\pi^*$ y $n$ , $P_{\pi_i}$ , $P_{\pi_i^\alpha}$ , $P_{\pi_i^\beta}$ , y la aproximación $P_{\pi_i^{\alpha\beta}}$ , para el isómero BVIII y el compuesto $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$	184
5.5.	Parámetros para las interacciones $\frac{1}{2}n_{N12} \rightarrow \sigma^*_{N1-H1}$ y $\frac{1}{2}n_{Cl14}^p \rightarrow \sigma^*_{N10-H10}$	187
5.6.	Parámetros para las interacciones $\frac{1}{2}n_{N3} \rightarrow \frac{1}{2}n^*_{Co}$ y $\frac{1}{2}n_{Cl14}^{sp^3} \rightarrow \frac{1}{2}n^*_{Co}$	188
5.7.	Población electrónica, $P_n$ (e-), energía, $E^p$ (eV), porcentaje del carácter ( $s$ , $p$ , $d$ ) y composición de los OEN de valencia del ion metálico	189
5.8.	Población electrónica, $P_n$ (e-), energía, $E^p$ (eV), porcentaje del carácter ( $s$ y $p$ ) y composición de los OEN de valencia de los átomos de cloro equivalentes: Cl14 y Cl14'	195
5.9.	Porcentaje del carácter del orbital en SOMO y LUMO para el compuesto $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , al nivel RHF/3-21G	235
5.10.	Composición de los orbitales híbridos $d$	236
5.11.	Energía de intercambio estérico total, $E_{int(t)}$ , en kcal/mol 0	240
5.12.	Suma de las energías de intercambio estérico entre pares, $\Delta E_{est}(A \cdots B)$ , donde $A$ y $B$ son diferentes OMLN en cada una de las unidades moleculares, en kcal/mol	242
6.1.	Distancia N3---N12 calculada, ángulo C2-N10-C11 y diferencia de valores compuesto-ligante ( $d_{M-L}$ )	249
6.2.	Orden de enlace calculado para N3-C2 y C11-N12, y la diferencia, $\Delta\rho(i) = \rho_{\text{compuesto}} - \rho_{\text{ligante}}$	251
6.3.	Densidad de carga neta sobre un átomo de BIV y del $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ . Diferencia en la densidad de carga en los átomos N3, C4, N10 y N12 para el compuesto $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$	253
6.4.	Poblaciones electrónicas de los OEN tipo $\pi$ , $\pi^*$ y $n$ , $P_{\pi_i}$ , $P_{\pi_i^\alpha}$ , $P_{\pi_i^\beta}$ , y la aproximación $P_{\pi_i^{\alpha\beta}}$ , para el isómero BIV y la esfera de coordinación $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , al nivel RHF	259
6.5.	Población electrónica, energía, porcentaje del carácter ( $s$ , $d$ ) y composición de los OEN de valencia y extravalencia localizados sobre el ion metálico	260
6.6.	Parámetros para las interacciones $n_{N3} \rightarrow n^*_{Ni}$ y $n_{N12} \rightarrow n^*_{Ni}$	263
6.7.	Parámetros para las interacciones $n(i)_{Ni} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$ y $n(i)_{Ni} \rightarrow \pi^*_{C11-N12}$	279
6.8.	Porcentaje del carácter del orbital en HOMO y LUMO	283
6.9.	Energía total calculada, $E_{tot}$ , energía relativa, $E_{rel}$ , y energía del punto cero, ZPE	284
6.10.	Energía de protonación calculada para $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-H1})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-H10})_2]$ al nivel RHF	288
6.11.	Características de las diferentes especies analizadas	289
6.12.	Energía total calculada, energía relativa y energía del punto cero, ZPE	290
6.13.	Energía orbital, población electrónica, contribución del orbital en porcentaje, y composición atómica del OEN, para $n_{N10}$ , $(n_{N10} \cdots n_{N12})$ y $n_{C11}$	294

# ABREVIATURAS

---

$A^l$	índice de aromaticidad local
AI	isómero AI del 2gb
Å	ángstrom (unidad)
biz	bencimidazol
BIV	isómero BIV del 2gb
BVIII	isómero BVIII del 2gb
bz	benceno
CI	isómero CI del 2gb
$D_0$	energía de atomización
$d_{ij}$	distancia interatómica
DFT	<i>density functional theory</i>
$E_{int(T)}$	energía de intercambio estérico total
$\Delta E_{int}(A...B)$	energía de intercambio estérico entre pares
$\Delta E^{(2)}$	energía de perturbación de segundo orden
$E_{rel}$	energía relativa
$E_{tot}$	energía total (electrónica)
eV	electrónvoltio (unidad)
$\Delta G^\circ_f$	energía libre de Gibbs
2gb	2-guanidinobencimidazol
gd	guanidino
$\Delta H^\circ_f$	entalpía estándar de formación
iz	imidazol
n	orbital de un par electrónico libre
$n^*$	orbital de un par electrónico libre desocupado
NBO	<i>Natural Bond Orbital Method</i>
OA (OAN)	orbital atómico (natural)
OEN	orbital de enlace natural
OM	orbital molecular
OMLN	orbital molecular localizado natural
$P^*$	población de resonancia
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
$r^*$	orbital de extravalencia
$q$	carga atómica
RHF	teoría Hartree-Fock restringida ( <i>spin-restricted-Hartree-Fock</i> )
ROHF	teoría de Hartree-Fock restringida de capa abierta ( <i>restricted open-shell Hartree-Fock</i> )
$S_{ij}$	integral de traslape entre $i$ y $j$
$\Delta S^\circ_f$	entropía estándar de formación
u.a.	unidad atómica (unidad)
UHF	teoría de Hartree-Fock no restringida ( <i>spin-unrestricted Hartree-Fock</i> )
ZPE	energía del punto cero

$\alpha$	polarizabilidad
$\Gamma(l)$	grupo orbital ligante
$\delta_{\angle}$	diferencia en el ángulo de enlace
$\delta_d$	diferencia de longitud de enlace
$\delta^q$	diferencia de carga
$\varepsilon_i^p$	energía del orbital
$\varepsilon_{ij}^{\text{int}}$	energía de intercambio estérico entre $i$ y $j$
$\mu$	momento dipolar eléctrico
$\mu_{ef}$	momento magnético
$N(l)$	íésimo orbital molecular no enlazante
$\xi$	espín: $\alpha$ o $\beta$
$\pi$	orbital de enlace tipo $pi$
$\pi^*$	orbital de antienlace tipo $pi$
$\Pi(l)$	íésimo orbital molecular tipo $pi$
$\sigma$	orbital de enlace tipo $sigma$
$\sigma^*$	orbital de antienlace tipo $sigma$
$\Sigma N$	sumatoria sobre el átomo de nitrógeno
$\Sigma(l)$	íésimo orbital molecular tipo $sigma$
$\phi$	función de onda del orbital atómico
$\Phi$	función de onda del orbital según la teoría NBO
$\psi$	función de onda del orbital molecular

= igual

≈ aproximadamente igual

### Equivalencias

$$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ hartree (u.a.)} = 27.212 \text{ eV} = 627.15 \text{ kcal/mol}$$

$$1 \text{ eV} = 23.05 \text{ kcal/mol}$$

# INTRODUCCIÓN

---

Desde la primera vez en que fue sintetizado hasta la fecha, el 2-guanidinobencimidazol ha sido ampliamente estudiado, por presentar actividad biológica<sup>1</sup> y como ligante en química de coordinación.<sup>2,3</sup> No obstante, durante largo tiempo se debatió sobre la estructura de la molécula tanto en disolución como en estado sólido.

Actualmente, se sabe que el 2-guanidinobencimidazol es una molécula con un comportamiento químico versátil y con la capacidad para coordinarse a iones metálicos, ya que han sido sintetizados y caracterizados diversos compuestos de coordinación con iones de algunos de los elementos de la primera serie de transición: cobalto, níquel, cobre y cinc.<sup>4-9</sup> Los compuestos formados son variados en geometría y características químicas, habiéndose encontrado que se estabilizan distintas geometrías: cuadradas, tetraédricas y octaédricas. Se ha observado que el 2-guanidinobencimidazol puede actuar como ligante bidentado o monodentado, aun con un mismo ion metálico, como en el caso de los compuestos de cobalto(II). Una de las características más relevantes, es el comportamiento magnético anómalo (paramagnético) de los compuestos plano cuadrados de níquel(II) y hasta el momento se cree que un factor que contribuye de manera importante para la explicación del fenómeno magnético observado, es el hecho de que el 2-guanidinobencimidazol estabiliza un radical libre.<sup>4,6</sup>

Las características químicas, la versatilidad del ligante y la de los compuestos formados, resultan un fenómeno químicamente interesante. Por este motivo se planteó realizar un estudio mediante métodos cuánticos para poder complementar la evidencia experimental y explicar teóricamente el porqué del comportamiento del 2-guanidinobencimidazol *per se* y como ligante en los compuestos de coordinación.



En los últimos años la aplicación de la mecánica cuántica para la predicción de propiedades químicas se ha desarrollado ampliamente y el análisis de un sistema químico resulta más completo cuando se integra un estudio teórico que explica el comportamiento experimental. Así, la utilización de diferentes métodos de cálculo nos proporciona parámetros que pueden ayudar a establecer el fundamento de alguna propiedad o comportamiento químico. Igualmente, el buen empleo de dichos resultados nos puede proporcionar lineamientos para predecir comportamientos aún no observados.

# ANTECEDENTES

## 1.1. EL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL

En 1897, Ziegelbauer sintetizó una sustancia básica de fórmula  $C_8H_9N_5$ , refluendo en etanol una mezcla de dicianodiamida y clorhidrato de *o*-fenilendiamina, a la cual nombró *o*-fenilenbiguanida.<sup>10</sup> Utilizando la misma mezcla de reacción de Ziegelbauer pero empleando agua como disolvente, en 1921, Pellizzari obtuvo la misma base y la representó mediante la estructura química dada en la figura 1.1.<sup>11</sup> Posteriormente, en 1961, Banerjee y Ghosh consideraron que era incorrecto seguirla llamando como a una biguanida si para entonces se sabía, era un derivado imidazólico y decidieron designarla: 2-guanidinobencimidazol (en adelante 2gb).<sup>12</sup>

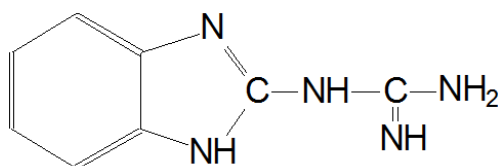


Figura 1.1. Representación de Pellizzari para la "*o*-fenilenbiguanida de Ziegelbauer".<sup>11</sup>

## 1.2. LA MOLÉCULA DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL

La molécula de 2gb (figura 1.2) está constituida por un grupo bencimidazol (figura 1.3.a) sustituido en la posición dos por el grupo guanidino (figura

1.3.b).<sup>13,14</sup> Ambos son bases de Lewis de diferente fuerza. Por separado, el guanidino tiene un  $pK_a$  de 14.38<sup>15</sup> (14.63<sup>16</sup>) siendo una base de mucho mayor fuerza que el bencimidazol cuyo  $pK_a$  es 5.56<sup>17</sup>; en tanto que el  $pK_a$  del 2gb es 7.09.<sup>18</sup> Este valor intermedio, se interpreta como el decremento en la basicidad del grupo guanidino debido al sustituyente bencimidazol, o bien el incremento en la basicidad del grupo bencimidazol debido al sustituyente guanidino.

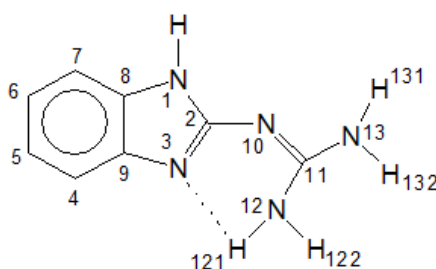


Figura 1.2. Estructura química y numeración del 2-guanidinobencimidazol (2gb).<sup>13,14</sup>

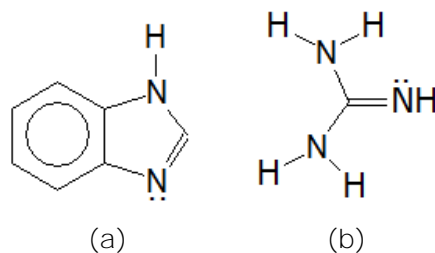


Figura 1.3. a) Grupo bencimidazol. b) Grupo guanidino.

El 2gb es una molécula nitrogenada insaturada plana que posee hidrógenos lábiles, pares electrónicos libres y un sistema deslocalizado, lo cual le confiere un comportamiento polifuncional complejo y permite representarla por diferentes contribuyentes tautoméricos (figura 1.4) y conformacionales (figura 1.5).<sup>5,18-21</sup> El tautomerismo y la isomería, hasta 1987 no habían sido mencionados en la literatura química, éstos se muestran por primera vez en el trabajo de Acerete y colaboradores (AI, BII y BVIII).<sup>18</sup> Tiempo después, en el trabajo de maestría previo esta tesis, se propuso la existencia de otros isómeros conformacionales: BI, BIII, BIV.<sup>20</sup> Posteriormente, en el grupo de investigación de la Dra. Rosalinda Contreras, mediante un estudio de espectroscopía de

resonancia magnética multinuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$ , se confirmó la formación de los isómeros BIV y BVIII, y se propusieron CI y CIV.<sup>21</sup> Estudios en estado sólido<sup>22</sup>, RMN en disolución<sup>21</sup> y cálculos teóricos<sup>5,20</sup> sugieren que el isómero AI es el contribuyente principal de la estructura molecular.

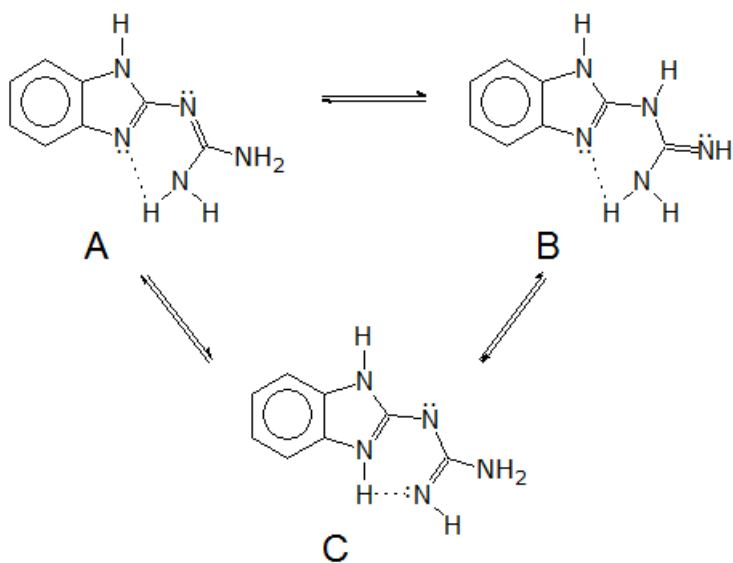


Figura 1.4. Los tautómeros A, B y C del 2gb.<sup>20,21</sup>

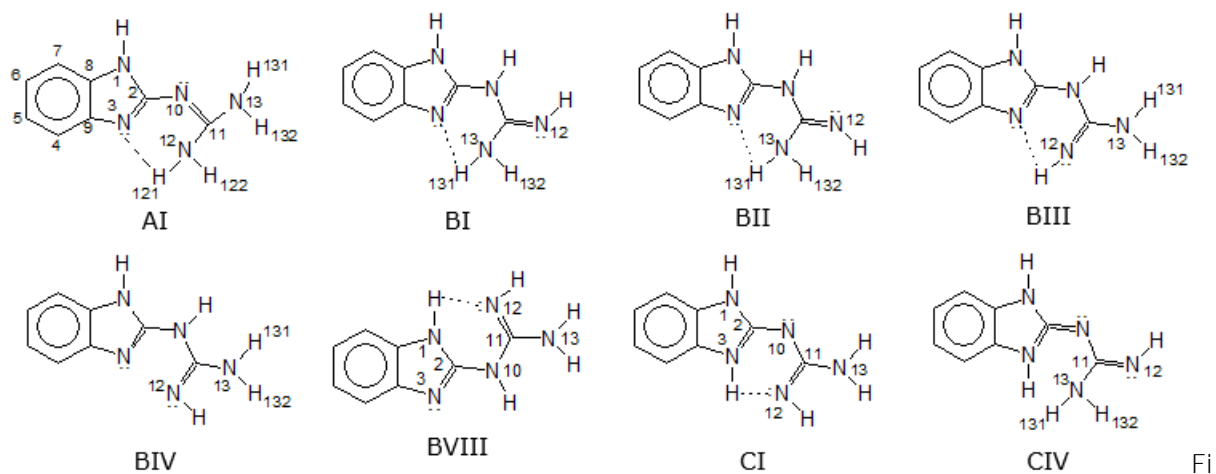


Figura 1.5. Isómeros del 2gb conocidos hasta 2003.<sup>20,\*</sup>

\* La nomenclatura utilizada para denominar a los isómeros, así como la designación de cada uno fue propuesta y concertada en el grupo de investigación de la Dra. Noráh Barba.

### 1.3. ESTRUCTURA DE RAYOS-X DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL

En 1984 dos estructuras de rayos-X fueron publicadas,<sup>23,24</sup> en ambos casos el 2gb (en su forma AI) se encuentra inmerso en un éter corona (figuras 1.6 y 1.7). Un factor que puede influir en la estabilidad de las posibles estructuras tautoméricas es la formación de varios enlaces de hidrógenos entre el compuesto corona y el 2gb.

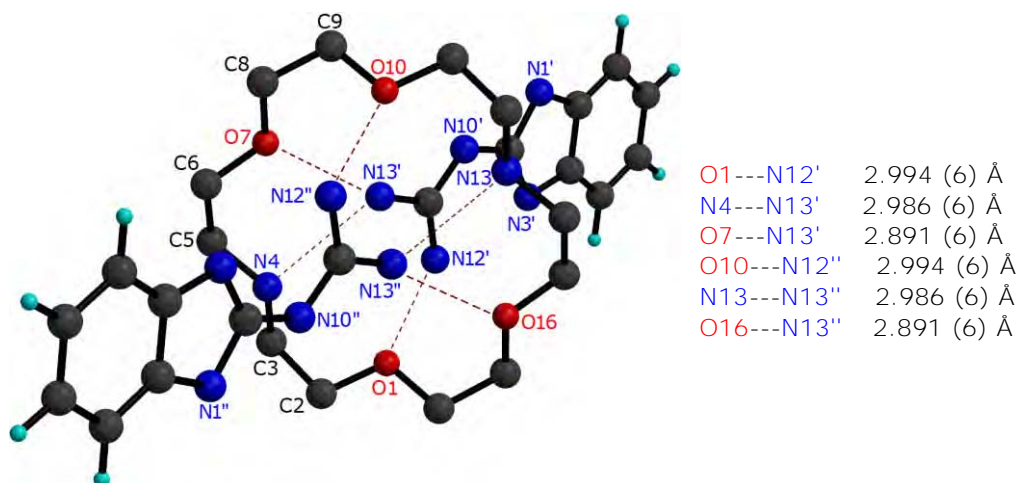


Figura 1.6. Estructura de rayos-X para el compuesto 2:1, 2-guanidinobencimidazol-diaza-18-6-corona,  $[C_{12}H_{24}O_4N_2 \cdot (2gb)_2]^{23}$

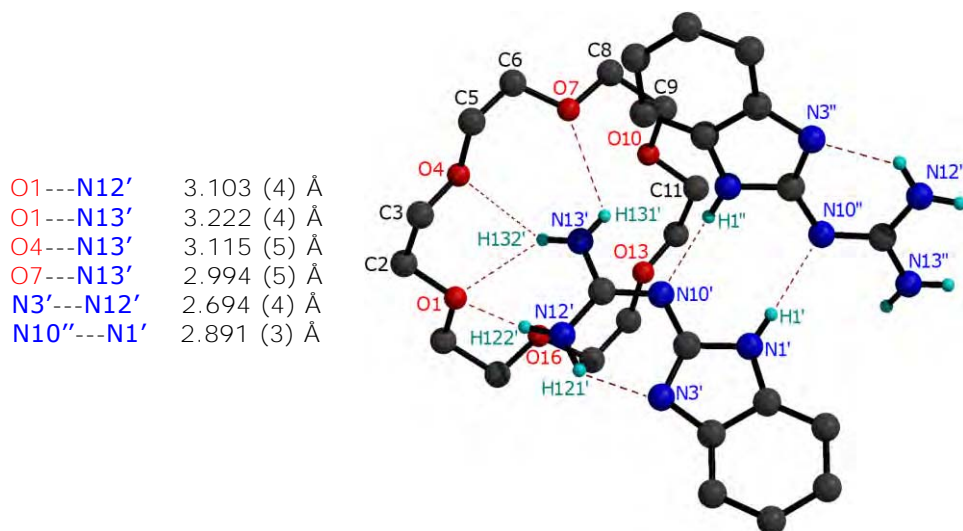


Figura 1.7. Estructura de rayos-X para el compuesto 2:1 2gb-18-6-corona,  $C_{12}H_{24}O_6 \cdot (2gb)_2$ . La estructura dimérica del 2gb se forma por las interacciones  $N10'---H1''$  y  $N10''---H1'$ .<sup>24</sup>

El análisis de la estructura de rayos-X de un monocristal del 2gb mostró que la molécula existe en el estado sólido como el isómero A1 y presenta un enlace de hidrógeno intramolecular entre el N3 imidazólico y el H121 guanidínico ( $N3\cdots N12 = 2.752 \text{ \AA}$ ), figura 1.8.<sup>22</sup> Adicionalmente, hay un complejo sistema de enlaces por puente de hidrógeno intermoleculares que conectan recíprocamente a las moléculas en una intrincada red tridimensional. El H1 de una molécula puede **interrelacionarse con el N3' de otra molécula adyacente ( $N1\cdots N3' = 3.024 \text{ \AA}$ )**, o bien mediante la interacción del H131 de una con el N10' de otra ( $N13\cdots N10' = 2.948 \text{ \AA}$ ). Dicho estudio, también revela que el grupo guanidino está inclinado respecto al plano del bencimidazol con un ángulo de  $13.8^\circ$ . Indudablemente, los enlaces de hidrógeno intermoleculares son los responsables de que la molécula íntegra no sea totalmente plana, ya que la parte del bencimidazol sí lo es.

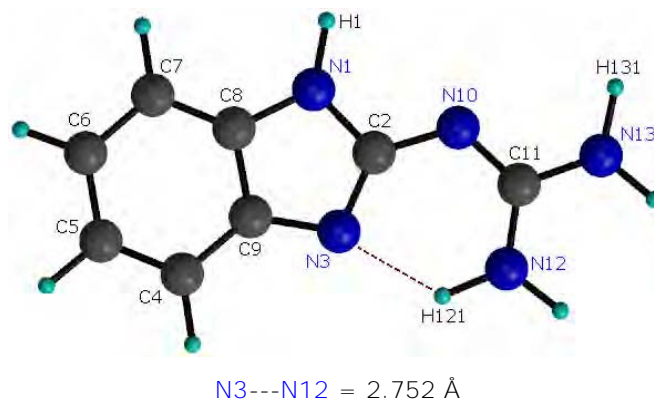


Figura 1.8. Estructura cristalina del 2gb.<sup>22</sup>

#### 1.4. COMPORTAMIENTO DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL EN DISOLUCIÓN

Un estudio en disolución por RM multinuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$ ) con resultados muy completos, mostró la gran versatilidad del 2gb<sup>9,21</sup> como una molécula con un comportamiento dinámico y complejo que involucra tres tipos de procesos: interacciones por enlace de hidrógeno, tautomería imidazólica y rotación de los enlaces C-N en la cadena guanidínica.

#### 1.4.1. INTERACCIONES POR ENLACE DE HIDRÓGENO

Las interacciones por puente de hidrógeno pueden ocurrir dentro de una misma entidad o entre moléculas adyacentes.<sup>21</sup>

Interacciones intramoleculares.<sup>21,25-29</sup> Este tipo de interacción ocurre entre el par libre del N3 y el H121 de la cadena guanidínica (figura 1.9.a), equivalente a lo observado en la estructura cristalina. Solamente se observa a baja temperatura, pues cuando ésta aumenta la interacción se rompe.

Interacciones intermoleculares.<sup>21,27-29</sup> Son de tres tipos:

i. Arreglo dimérico intermolecular. Es la interacción entre dos moléculas de 2gb, mediante el H1 imidazólico de una con el par electrónico libre del N10' de otra (figura 1.9.b).

ii. Interacción intermolecular polimérica. Es la conexión entre varias moléculas de 2gb, formando una cadena. El enlace se forma mediante el par libre del N3 imidazólico de una molécula y el H121' de una segunda molécula (figura 1.9.c) y así sucesivamente.

iii. Interacción intermolecular con el disolvente. Ésta ocurre entre los hidrógenos H121 y H132 del 2gb y los pares libres de las moléculas del disolvente (figura 1.9.d).

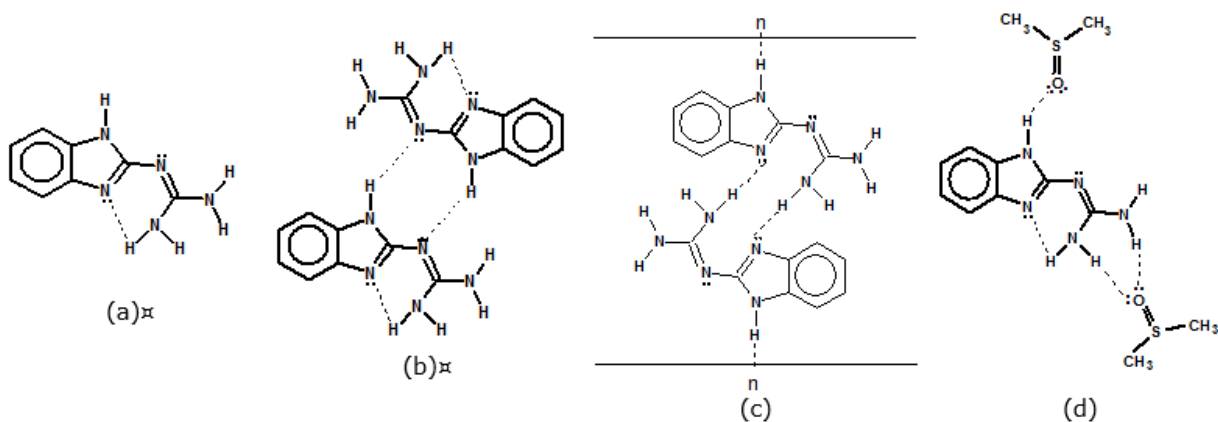


Figura 1.9. Las distintas formas de interacción por puente de hidrógeno en disolución para el 2gb.<sup>21</sup> a) Intramolecular. b) Arreglo dimérico intermolecular. c) Interacción intermolecular polimérica. d) Interacción intermolecular con el disolvente.

#### 1.4.2. TAUTOMERÍA IMIDAZÓLICA

La tautomería imidazólica es un proceso de tautomería anular y consiste en el intercambio del hidrógeno H1 (figura 1.10). Mediante un estudio de RMN de  $^1\text{H}$ , se determinó la energía de activación ( $\Delta G_c^\ddagger$ ) para el tautomerismo imidazólico en el 2gb y fue de 13.4 kcal/mol.<sup>21</sup> La velocidad de intercambio tautomérico depende de las interacciones intermoleculares diméricas, de manera que la formación de enlaces por puente de hidrógeno intramoleculares no se favorece a temperatura ambiente. Es importante notar que la cadena guanidínica, no participa en el intercambio de hidrógeno en el proceso de tautomería imidazólica.

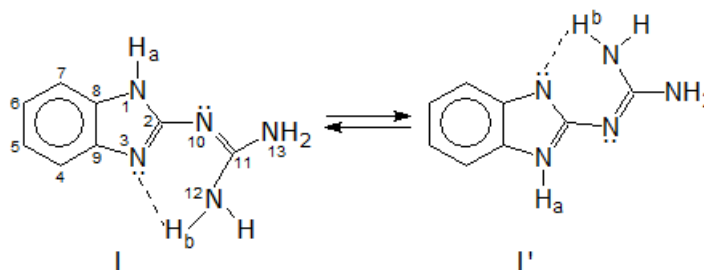


Figura 1.10. Tautomería imidazólica del 2gb.<sup>21</sup>

#### 1.4.3. ROTACIÓN SOBRE LOS ENLACES C-N DEL GRUPO GUANIDINO<sup>21</sup>

Los valores de  $\Delta G_c^\ddagger$  para la rotación de los enlaces C-N en la fracción guanidínica se muestran en la tabla 1.1. Dichas rotaciones ocurren a temperatura ambiente y la secuencia de eventos a partir de los valores de  $\Delta G_c^\ddagger$ , obtenidos experimentalmente para éstas y la tautomería imidazólica, sucede en el siguiente orden decreciente: rotación C2-N10 > rotación C11-N12 = rotación C11-N13 > rotación N10-C11 > tautomería imidazólica.

Tabla 1.1. Valores de energía de activación ( $\Delta G_c^\ddagger$ ) experimental para la rotación de los enlaces C-N, dada en kcal/mol<sup>21</sup>

Enlace	$\Delta G_c^\ddagger$
C2-N10	= 10.9
N10-C11	= 12.4
C11-N12	≈ 10.9
C11-N13	≈ 12.4



## 1.5. ESPECIES PROTONADAS DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL

El 2gb tiene dos sitios básicos preferentes, N3 y N10, que frente a ácidos de Lewis o de Brønsted pueden donar un par electrónico. Con base en ello se ha propuesto que la molécula puede ser protonada y formar una especie catiónica (figura 1.11).<sup>6,9,17,21</sup>

En disolución se determinó que el sitio más básico del 2gb es el N3.<sup>21</sup> Al adicionarse un ácido fuerte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.2-2.5 M) el 2gb es protonado en el N3 imidazólico, cat-H3, y al incrementar las condiciones a un medio ácido más fuerte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  12.1 M), ocurre la segunda protonación sobre el N10 guanidínico, cat-H3H10, (figura 1.11.a).

Acerete y colaboradores en su trabajo al nivel semiempírico INDO,<sup>18</sup> informan que cuando las formas protonadas de los tres isómeros estudiados por ellos son optimizadas, siempre se obtiene la molécula del 2gb protonada en el N10, cat-N10 (figura 1.11.b).

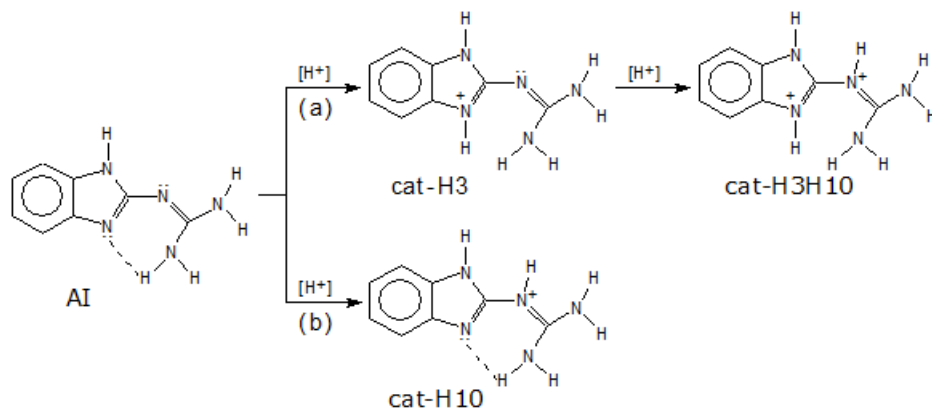


Figura 1.11. La protonación del isómero AI del 2GB. a) Por RM multinuclear se propone la protonación en el N3 imidazólico (cat-H3).<sup>21</sup> b) En un trabajo teórico con INDO<sup>18</sup> y en el estado sólido,<sup>6,9</sup> la propuesta es una protonación en el N10 guanidínico (cat-H10).

N. Barba y colaboradores obtuvieron monocristales de un compuesto representado como  $[(2\text{gb}^+)(\text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})]$  (figura 1.12).<sup>6,9</sup> El análisis de la estructura de rayos-X reveló, tanto la protonación del 2gb como la presencia de

enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares. La protonación sucede sobre el N10, al igual que lo obtenido teóricamente por Acerete.<sup>18</sup> El enlace de hidrógeno intramolecular, N3---H121 (N3---N12, 2.693 Å), ocurre en forma semejante a lo observado por Steel<sup>22</sup> para la estructura cristalina del 2gb (2.752 Å), pero con una menor longitud. También existen enlaces por puente de hidrógeno intermoleculares que conectan la molécula de 2gb<sup>+</sup> con un ion acetato (AcO<sup>-</sup>), H10---O16 (N10---O16, 2.695 Å) y H1---O17 (N1---O17, 2.806 Å) y una molécula de agua, H131---O18 (N13---O18, 3.033 Å).

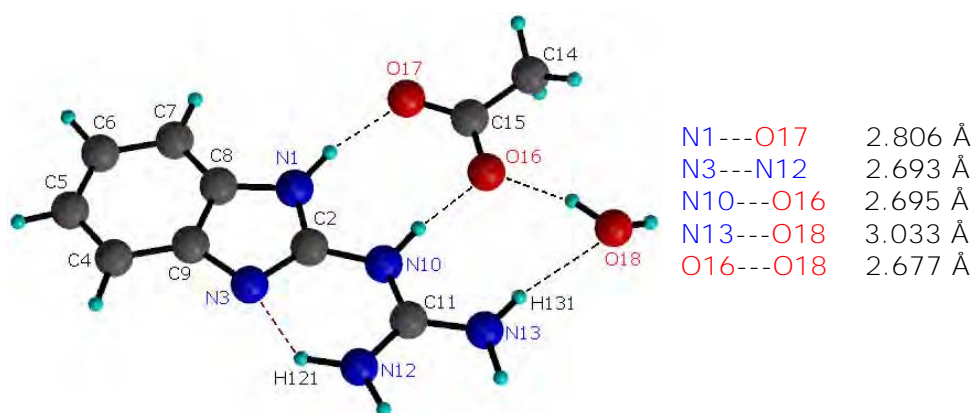


Figura 1.12. Estructura cristalina del compuesto [(2gb<sup>+</sup>)(AcO<sup>-</sup>)(H<sub>2</sub>O)].<sup>4,6</sup>

La estructura cristalina de un dímero formado entre el 2gb y una molécula de ftalamida (ftm), fue determinada por las técnicas rayos-X, de difracción de electrones<sup>30</sup> y de neutrones<sup>31</sup> (figura 1.13). Esta última revela que el 2gb se encuentra protonado en la posición N10 y que el protón es transferido desde el N14 de la ftm, con la cual se une mediante un enlace por puente de hidrógeno. Lo cual confirma lo propuesto para el compuesto [(2gb<sup>+</sup>)(AcO<sup>-</sup>)(H<sub>2</sub>O)] sobre la estabilización de una forma catiónica sobre el átomo de nitrógeno N10. El par iónico [(2gb<sup>+</sup>)(ftm<sup>-</sup>)] análogamente a [(2gb<sup>+</sup>)(AcO<sup>-</sup>)(H<sub>2</sub>O)], presenta tres enlaces por puente de hidrógeno intermoleculares que conectan la molécula de 2gb<sup>+</sup> con el ion de ftalamida, H1---O23 (1.856 Å) , H10---N14 (1.572 Å) e H132---O18 (2.132 Å). De igual forma que para la estructura de Steel,<sup>22</sup> el 2gb forma un enlace de hidrógeno intramolecular, N3---H121 (1.935 Å). La transferencia del

protón, conduce a una carga formal positiva sobre el N10 de 2gb y una carga formal negativa sobre el N14 de la ftalamida. Los autores explican que las interacciones electrostáticas entre los dos iones pueden ser la principal influencia sobre la separación entre el N10 y el N14 (2.696 Å) y de igual forma, la carga formal sobre las dos moléculas también influye en el empaquetamiento del cristal.

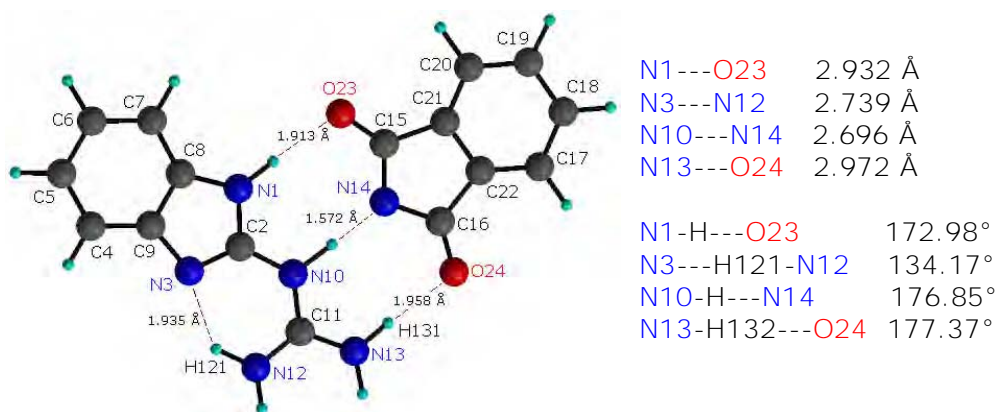


Figura 1.13. Estructura de difracción de neutrones del compuesto [(2gb<sup>+</sup>)(ftm<sup>-</sup>)].<sup>31</sup>

En la literatura se encuentran otros ejemplos del 2gb como especie protonada en estado sólido, como es el caso de un compuesto con perclorato, (2gb<sup>+</sup>)(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>).<sup>32</sup> Una publicación en 2013, analiza la estructura de una molécula formada por dos cationes de 2gb y dos aniones de 4-metilbencensulfonato (mbs), 2[(2gb<sup>+</sup>)(mbs<sup>-</sup>)] (figura 1.14), el estudio fue realizado mediante espectroscopía de rayos-X.<sup>33</sup> Se determinó que cada unidad de 2gb estabiliza un catión [2gb-N10H]<sup>+</sup>, el cual interactúa con el anión de mbs mediante la formación de dos enlaces de hidrógeno (N12-H---O1 y N13-H---O2) dando lugar a una estructura supramolecular. También se observa un apilamiento entre las moléculas de 2gb<sup>+</sup> de manera alternada, con distancias de 3.410-3.411 Å entre los anillos benzimidazólicos. Análogamente a lo propuesto en la estructura de Steel<sup>22</sup> se da la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular N3---H121 (N3---N12 = 2.686 Å) formando un anillo de seis miembros.

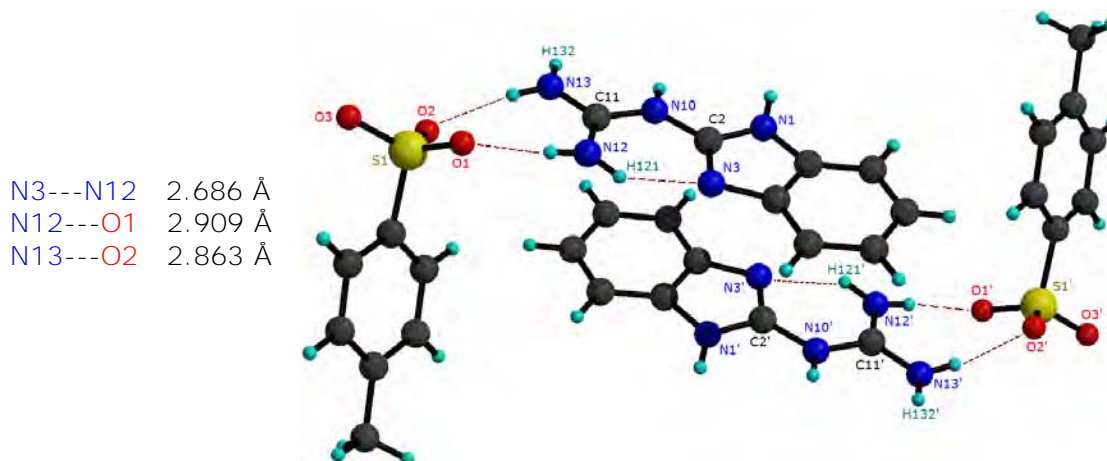


Figura 1.14. Estructura de difracción de rayos-X del compuesto  $2[(2gb^+)(mbs^-)]$ .<sup>33</sup>

#### 1.6. EL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL COMO UN RADICAL LIBRE

La molécula de 2gb, también posee la característica de estabilizar “espontáneamente” radicales libres.<sup>6</sup> Mediante la técnica de resonancia paramagnética electrónica (RPE) se obtuvo y analizó el espectro del 2gb-Al en estado sólido, y se determinó que éste correspondía a una señal de radical libre deslocalizado. Sin embargo, no se obtuvo mayor información sobre el tipo de radical que se estabiliza y se sugirió que solamente una pequeñísima parte de la población de moléculas del 2gb en la muestra se encontraba como radical.

#### 1.7. ESTUDIOS TEÓRICOS CONFORMACIONALES SOBRE EL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL

En el primer trabajo teórico, citado anteriormente, se hace un análisis del tautomerismo y la protonación del 2gb, empleando el método semiempírico INDO<sup>18</sup> y apoyándose en resultados experimentales de  $pK_a$  y RMN.<sup>18,34</sup> Los valores de energía relativa mostraron que el tautómero Al es el mayormente favorecido en fase gaseosa, mientras que los isómeros BII y BVIII son de energía comparable (tabla 1.2).

En el trabajo de maestría, precedente de este proyecto,<sup>20</sup> se realizó un

estudio conformacional del 2gb (para los cinco isómeros conocidos en aquel entonces), empleando los métodos semiempíricos CNDO, MNDO, PM3 y AM1.<sup>5,20</sup> Al comparar las energías de las diferentes configuraciones se observó que, con los cuatro métodos utilizados, la estructura del tautómero AI es la más favorecida energéticamente (tabla 1.2) y hay una tendencia decreciente: AI > BVIII > BII ≈ BIII > BIV.

Tabla 1.2. Energía relativa, en kcal/mol, calculada a nivel semiempírico, para distintos isómeros del 2gb

Isómero	INDO <sup>18</sup>	CNDO <sup>20</sup>	MNDO <sup>20</sup>	PM3 <sup>20</sup>	AM1 <sup>5</sup>
AI	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BI	-----	2.09	4.94	13.52	11.06
BII	16.00	2.04	5.39	12.76	9.15
BIII	-----	12.66	5.93	14.46	13.12
BIV	-----	15.50	10.07	18.93	19.24
BVIII	14.40	2.44	5.39	11.22	8.41

Los isómeros AI, BII, BIII y BVIII presentan un puente de hidrógeno, (figura 1.5), el cuál proporciona una estabilidad adicional a la molécula. En concordancia con los resultados experimentales, tanto en disolución<sup>21</sup> como en el estado sólido.<sup>22</sup>

Con respecto a la posible coordinación del 2gb a un ion metálico, el isómero BIV es el único de los isómeros que por la localización de los pares libres de los dos nitrógenos  $sp^2$  (N3 imidazólico y N13 guanidínico) puede coordinarse al ion metálico como ligante bidentado y por razones estereoquímicas y electrónicas, es el isómero BVIII (N3 imidazólico) el que, probablemente, puede actuar como ligante monodentado (figura 1.5).<sup>20</sup>

Un estudio sobre la importancia del enlace de hidrógeno intramolecular en el 2gb en su forma neutra, empleando la teoría de las funcionales de la densidad,<sup>35-36</sup> concluyó que los resultados geométricos y energéticos ( $E_{\text{tot}} = -584.0624$  u.a.), reproducen esencialmente los valores teóricos publicados en el artículo incluido en esta tesis e indican que al implementar la base difusa 6-31++G\* no observaron cambios estructurales significativos.

## 1.8. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON EL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL

La síntesis de compuestos metálicos con el 2gb comienza con el mismo Ziegelbauer<sup>10</sup>, quien obtuvo una sal de níquel  $(C_8H_9N_5)_2Ni$  (no cuantificó el metal) y otra de cobalto  $(C_8H_8N_5)_3Co \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ . Dado que Ziegelbauer le otorgaba al ligante todas las propiedades de una verdadera biguanida, sus resultados respecto a las sales metálicas obtenidas no fueron concluyentes. Años después, se encuentra un primer estudio de coordinación sobre el 2gb formando compuestos metálicos de cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y cinc(II), publicado por Dubský, Langer y Strand en 1938.<sup>37</sup> Estos autores mencionan que también sintetizaron compuestos de 2gb con plata(0), mercurio(II), bismuto(0) y antimonio(III), pero no dan detalles de ellos. Basándose en los trabajos de Ziegelbauer, ellos representaron a los compuestos con dos estructuras (figura 1.15). Como tales representaciones no podían ser justificadas para la composición de los compuestos de biguanida metálica anteriormente propuestos,<sup>38</sup> Banerjee y Ghosh sugirieron otra estructura química (figura 1.16).<sup>39</sup>

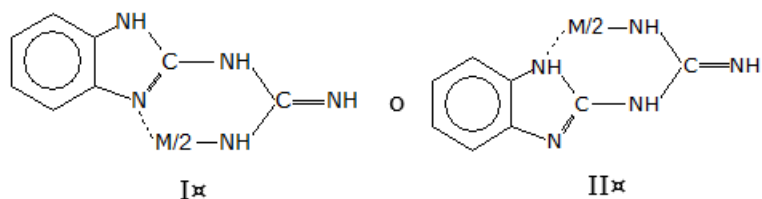


Figura 1.15. Estructuras propuestas por Dubský, Langer y Strand, para las sales metálicas de la *o*-fenilbiguanida.<sup>37</sup>

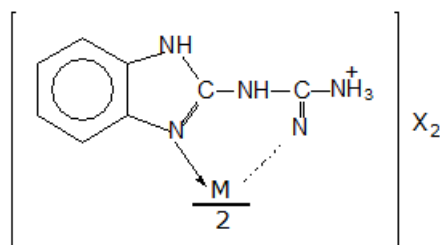
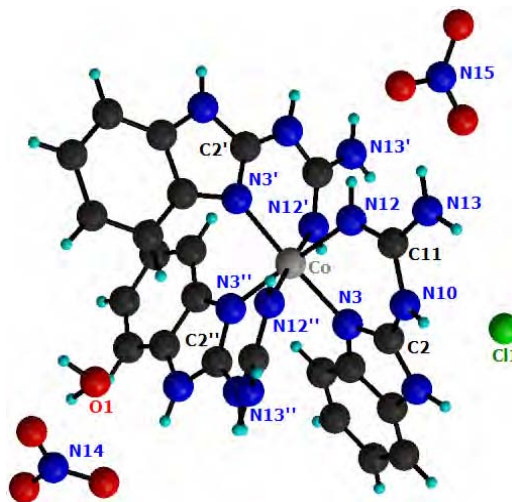


Figura 1.16. Estructura propuesta para los compuestos de 2gb con iones metálicos.<sup>12,38</sup> Donde  $M^{2+}$  es un metal bivalente, como Cu, Ni o Co, y  $X^-$  es un anión.

A partir de los años sesenta y durante tres décadas, A.K. Banerjee<sup>39-42</sup> y A. Mishra<sup>43-45</sup> efectuaron las síntesis de compuestos de coordinación de 2gb con cromo(III), cobalto(II), níquel(II) y paladio(II).<sup>39-45</sup> Para caracterizarlos emplearon análisis elemental, momento magnético, espectroscopía IR y espectroscopía de absorción electrónica. En todos estos trabajos se sugiere que los compuestos son de geometría cuadrada u octaédrica, dependiendo del ion metálico y que la coordinación del 2gb es de forma bidentada.

Castillo-Blum y colaboradores obtuvieron dos compuestos mononucleares y una especie dinuclear de cromo(III).<sup>7</sup> Los compuestos fueron caracterizados mediante técnicas analíticas y espectroscópicas. En las especies mononucleares,  $[\text{Cr}(\text{2gb})_3]\text{Cl}(\text{ZnCl}_4)\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  y  $[\text{Cr}(\text{2gb})_3]\text{Cl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , el átomo de cromo(III) tiene tres moléculas de 2gb coordinadas en forma bidentada. Mediante difracción de rayos-X, se observó que en la especie dinuclear cada cromo(III) está coordinado a dos moléculas de 2gb en su forma bidentada y éstos a su vez están unidos entre sí por dos puentes hidroxilo. También fueron sintetizados y caracterizados cuatro compuestos octaédricos de cobalto(III):  $[\text{Co}(\text{2gb})_3]\text{Cl}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{2gb})_3]\text{Cl}_2(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{2gb})_3]\text{Cl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Co}(\text{2gb})_3](\text{Cl}_3\text{CCOO})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ .<sup>8</sup> Los datos de difracción de rayos-X del compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_3]\text{Cl}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , mostraron una geometría octaédrica distorsionada para el catión  $[\text{Co}(\text{2gb})_3]^{3+}$  (figura 1.17). Es importante resaltar que en todos los casos el 2gb se encuentra coordinado en su forma de ligante bidentado (isómero BIV), mediante los nitrógenos N3 y N12.

Figura 1.17. Estructuras de rayos-X del compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_3]\text{Cl}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ .<sup>8</sup>



El trabajo más amplio realizado hasta el momento, es el del grupo de investigación de la Dra. Noráh Barba. Los compuestos sintetizados son diversos y han sido ampliamente caracterizados mediante diferentes técnicas: análisis elemental, termogravimetría, momento magnético, espectroscopía IR, espectroscopía electrónica de absorción, difracción de rayos-X (sólo en algunos casos) y RPE. Los iones metálicos empleados fueron: cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y cinc(II).<sup>4,6,20</sup> Éstos compuestos son el precedente experimental para la realización de esta tesis y son presentados con detalle a continuación.

#### 1.8.1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON COBALTO

Los compuestos de coordinación de cobalto son sólidos policristalinos. Se conocen tres compuestos de color violeta con geometría tetraédrica  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{2gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Co}(\text{2gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{AcO})_2$ , y uno púrpura  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con geometría octaédrica.<sup>4,5</sup> En los compuestos de cobalto(II) se observan las dos formas de coordinación del 2gb. Los compuestos tetraédricos tienen dos moléculas de ligante coordinadas al ion metálico, en la forma del isómero monodentado BVIII (figura 1.18); mientras que el compuesto de geometría octaédrica contiene una molécula de la especie bidentada BIV (figura 1.19).<sup>20</sup>

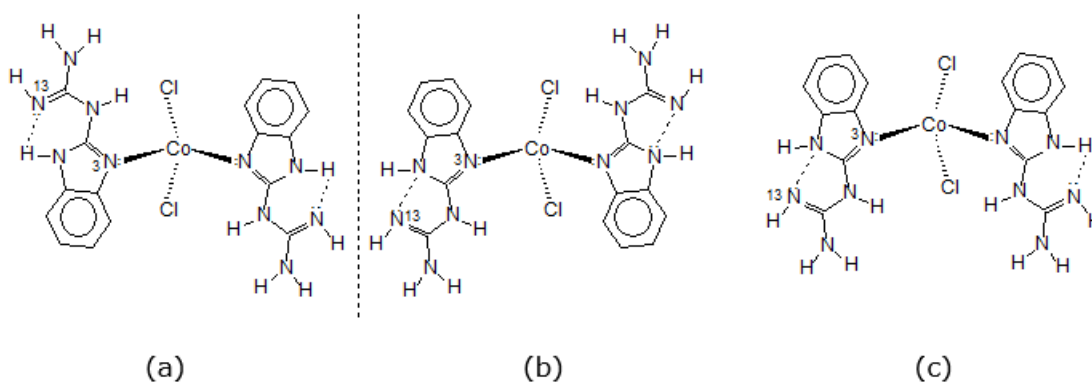


Figura 1.18. Estructuras propuestas por espectroscopía IR y electrónica para los compuestos de cobalto con geometría tetraédrica.<sup>20</sup> Tres posibles estereoisómeros para los compuestos  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{X}_2]$ , X = Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O; (a) y (b) son enantiómeros.



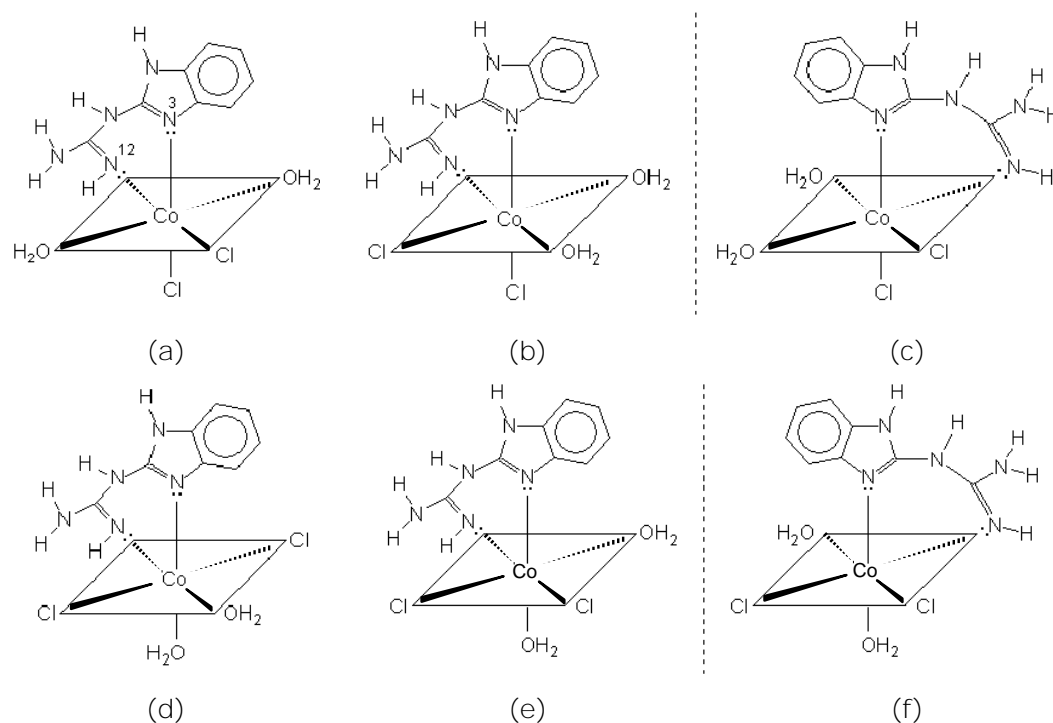


Figura 1.19. Estructuras propuestas mediante técnicas de espectroscopía IR y electrónica para los compuestos de cobalto con geometría octaédrica.<sup>20</sup> Seis posibles estereoisómeros para  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Cuatro diastereoisómeros: (a), (b), (d) y (e). Dos, (b) y (e), tienen enantiómeros.

### 1.8.2. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON NÍQUEL

Los compuestos de fórmula general  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  son cuadrado planos y el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2(\text{SCN})_2]$  es octaédrico (tabla 1.3). Todos, tienen dos moléculas de 2gb coordinadas a través de los nitrógenos N3 imidazólico y N12 guanidínico (isómero BIV).

Tabla 1.3. Lista de los compuestos de coordinación con níquel(II) y los valores experimentales del momento magnético efectivo,  $\mu_{\text{ef}}$  (M.B.), de la energía del *gap*,  $E_g$  (eV), y la geometría del centro metálico<sup>6</sup>

Compuesto		$\mu_{\text{ef}}$	$E_g$	Geometría M
$[\text{Ni}(\text{2gb})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	rojo	1.51	1.9626	plano cuadrada
$[\text{Ni}(\text{2gb})_2]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	rojo	1.52	1.9342	plano cuadrada
$[\text{Ni}(\text{2gb})_2](\text{NO}_3)_2$	cristales rojos	1.40	1.9311	plano cuadrada
$[\text{Ni}(\text{2gb})_2](\text{AcO})_2$	rojo	1.61	1.9565	plano cuadrada
$[\text{Ni}(\text{2gb})_2](\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	rojo	1.06	1.9584	plano cuadrada
$[\text{Ni}(\text{2gb})_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	azul	3.31	0.8656	octaédrica
$[\text{Ni}(\text{2gb}^-)_2](\text{CH}_3\text{OH})^*$	cristales rojos	0.00	1.7888	plano cuadrada

\* En este compuesto el 2gb está desprotonado.

Monocristales de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2](\text{NO}_3)_2$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^-)_2](\text{CH}_3\text{OH})$  fueron estudiados por difracción de rayos-X (figura 1.20).<sup>5,6</sup> El análisis mostró que el ion metálico se encuentra en un ambiente totalmente plano y existen diferencias estructurales mínimas entre ambos compuestos. Las longitudes de enlace Ni-N son ligeramente más largas en el compuesto con nitratos (tabla 1.5). También se observó que ninguno presenta interacciones intermoleculares de corto alcance entre el metal y las moléculas vecinas que pudieran generar una distorsión de la geometría.

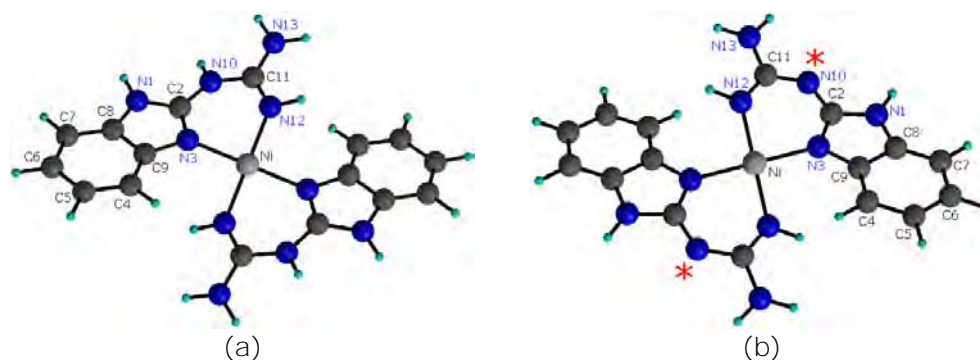


Figura 1.20. Estructuras de rayos-X de los compuestos de níquel(II).<sup>4</sup>  
a)  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2](\text{NO}_3)_2$ . b)  $[\text{Ni}(\text{2gb}^-)_2](\text{CH}_3\text{OH})$ , el asterisco indica el sitio de desprotonación en el 2gb (ver texto para la explicación).

Tabla 1.4. Longitudes de enlace Ni-N, en Å, y ángulos de enlace N-Ni-N, en (°), para los compuestos de coordinación con geometría plano cuadrada  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2](\text{NO}_3)_2$ ,<sup>5</sup>  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2](\text{CH}_3\text{OH})$ <sup>5</sup> y  $[\text{Ni}(\text{2gb-nftm})_2]$ <sup>66</sup>

	$[\text{Ni}(\text{2gb})_2](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Ni}(\text{2gb}^-)(\text{CH}_3\text{OH})]$	$[\text{Ni}(\text{2gb-nftm})_2]$	
Ni-N3	1.906	1.893	1.873	1.878
Ni-N12	1.876	1.867	1.878	1.880
N3-M-N12	88.34	88.08	89.69	89.25
N3-M-N3'	179.99	179.99	165.87	
N3-M-N12'	91.60	91.90	93.19	93.38
N12-M-N12'	179.99	179.99	157.46	

En el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb}^-)_2](\text{CH}_3\text{OH})$ , las moléculas de 2gb se encuentran desprotonadas. La estructura propuesta muestra al nitrógeno N1 imidazólico desprotonado, pero es importante señalar que para las posiciones de los hidrógenos no fueron definidos los parámetros cristalográficos.<sup>5</sup> De tal forma, la desprotonación del ligante puede proponerse tanto en el N1 imidazólico como en el N10 guanidínico.

Con excepción del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb}^-)_2](\text{CH}_3\text{OH})$ , todos son paramagnéticos.<sup>6</sup> Los compuestos cuadrados de níquel(II) son diamagnéticos ( $\mu_{\text{ef}} = 0$ ) y los tetraédricos son paramagnéticos ( $\mu_{\text{ef}} \neq 2.8\text{-}3.4$  MB).<sup>46,47</sup> El paramagnetismo en compuestos de níquel con geometría cuadrada, es una característica que genera polémica; sin embargo, en la literatura existen trabajos sobre compuestos de níquel(II) con geometría cuadrada cuyos momentos magnéticos efectivos (en estado sólido y a temperatura ambiente) son diferentes de cero y van de 0.5 a 1.8 MB.<sup>48-64</sup> Este paramagnetismo anómalo ha sido atribuido a diferentes razones: equilibrio isomérico (isómero diamagnético  $\rightleftharpoons$  isómero paramagnético),<sup>46-50</sup> formación de compuestos monoaniónicos,<sup>51-53</sup> la coordinación a ligantes que estabilizan radicales aniónicos,<sup>56-58</sup> polimerización,<sup>59</sup> la estabilización de compuestos cuadrados de Ni(II) de alto espín,<sup>60-63</sup> efectos estéricos y estructurales.<sup>64</sup> En nuestro grupo de investigación se ha propuesto que el paramagnetismo de estos compuestos de níquel se debe a la estabilización de un radical libre en la molécula del ligante, como una especie  $[\text{Ni}(\text{2gb}\bullet)_2]\text{X}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , pero también se establece que no es el único factor responsable del fenómeno. Pues se piensa que éste último es el resultado de una pequeña población de radicales libres en el 2gb.<sup>65</sup>

El grupo de Bishop ha trabajado con la molécula de 2gb y ha obtenido compuestos similares al compuesto plano cuadrado de níquel,  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2](\text{NO}_3)_2$ . Los compuestos estudiados son arreglos supramoleculares entre el níquel, el 2gb y la ftm o la 1,8-naftalimida (nftm) con las fórmulas mínimas  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2](\text{ftm})_2$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2](\text{nftm})_2$  (figura 1.21).<sup>66,67</sup> El trabajo está centrado en el estudio de los enlaces por puente de hidrógeno formados entre el 2gb y la ftm o la nftm, y la influencia de estos en la estructura supramolecular adoptada; ya que la combinación de los enlaces de hidrógeno intramoleculares y las interacciones cercanas ocurridas en cada especie, se consideran de interés químico. No se menciona nada respecto al momento magnético de los compuestos, pues no fueron estudiados bajo esa perspectiva.

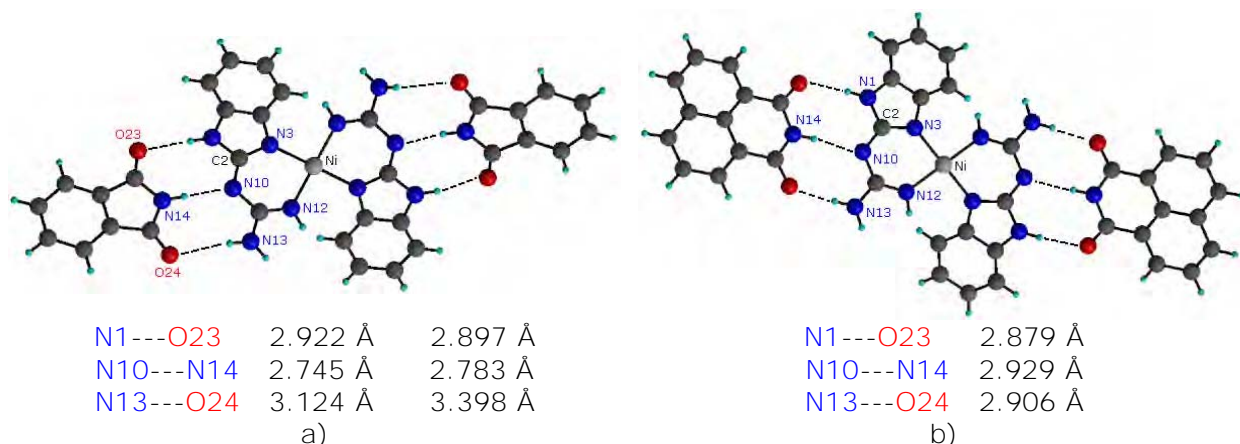


Figura 1.21. Estructuras cristalinas de los compuestos: a)  $[\text{Ni}(\text{2gb}\cdot\text{ftm})_2]$ <sup>30-31</sup> y b)  $[\text{Ni}(\text{2gb}\cdot\text{nftm})_2]$ .<sup>66</sup>

### 1.8.3. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON COBRE

Los compuestos con cobre son tetracoordinados y se encuentran listados en la tabla 1.5.<sup>6</sup> En la totalidad de los compuestos de cobre(II), el 2gb se encuentra coordinado en la forma bidentada en su configuración BIV. Con una sola molécula de 2gb coordinada, en los compuestos  $[\text{Cu}(\text{2gb})\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{2gb})\text{Br}_2]$  completan la esfera de coordinación del átomo metálico dos átomos de halógeno (cloro o bromo), dando en su conjunto una geometría tetraédrica comprimida. En tanto que en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2gb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ , dos moléculas de agua se coordinan al átomo de cobre para completar la esfera de coordinación y un anión sulfato neutraliza la carga fuera de ésta. Los compuestos  $[\text{Cu}(\text{2gb})_2]\text{Br}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{2gb})_2](\text{NO}_3)\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{2gb})_2](\text{AcO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{2gb})_2](\text{SCN})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tienen dos moléculas de 2gb coordinadas al ion metálico y moléculas aniónicas neutralizando la carga. En el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2gb}^-)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$  las dos moléculas de 2gb, en forma aniónica ( $2\text{gb}^-$ ), coordinadas al cobre(II) neutralizan la carga metálica (figura 1.22). Los compuestos de cobre presentan el comportamiento magnético esperado, con valores de momento magnético dentro del intervalo informado en la literatura ( $\mu_{\text{ef}} = 1.7\text{-}2.2 \text{ MB}$ ),<sup>68</sup> para compuestos de cobre(II) monoméricos.

Tabla 1.5. Lista de los compuestos de coordinación con cobre, los valores experimentales de la energía del *gap*,  $E_g$  (eV) y la geometría del metal<sup>6</sup>

Compuesto		$\mu_{\text{ef}}$	$E_g$	Geometría
[Cu(2gb)Cl <sub>2</sub> ]	café	2.11	0.9532	tetraédrica
[Cu(2gb)Br <sub>2</sub> ]	gris	1.88	0.8912	tetraédrica
[Cu(2gb)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub>	verde claro	1.71	1.0960	tetraédrica
[Cu(2gb) <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	verde oscuro	1.87	1.2553	plano cuadrada
[Cu(2gb) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	verde oscuro	2.16	1.1603	plano cuadrada
[Cu(2gb) <sub>2</sub> ](AcO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	verde oscuro	1.70	1.3145	plano cuadrada
[Cu(2gb) <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	verde oscuro	1.70	1.1799	plano cuadrada
[Cu(2gb) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	verde seco	1.71	1.2774	plano cuadrada

Los resultados del estudio de un monocristal del compuesto [Cu(2gb)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O empleando difracción de rayos-X a baja temperatura<sup>69</sup> (figura 1.23), son consistentes con las estructuras de los compuestos de níquel(II), [Ni(2gb)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>5</sup> y [Ni(2gb-nftm)<sub>2</sub>].<sup>66</sup> En el compuesto de Cu(II), las distancias interatómicas metal-nitrógeno son más largas que en los compuestos análogos de níquel Ni-N3 (1.976 y 1.967 Å) y Ni-N12 (1.928 y 1.924 Å), ver la tabla 1.6. En el compuesto de Cu(II) hay cierta tendencia a la geometría tetraédrica con una disminución en los ángulos *trans* N3-Ni-N3' (151.01°) y N12-Ni-N12' (149.4°), tabla 1.6.

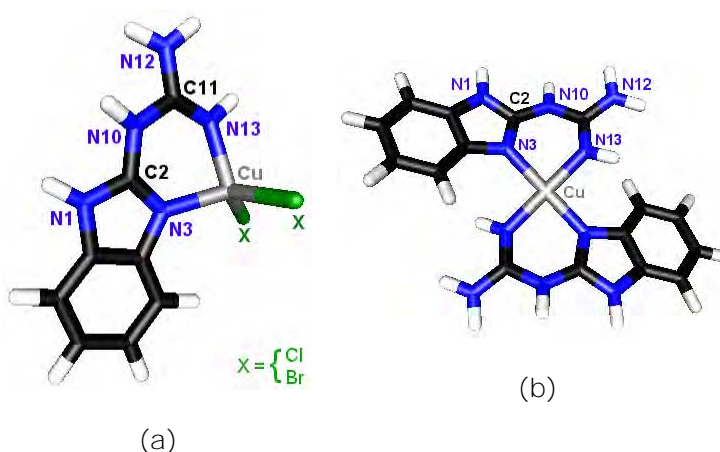


Figura 1.22. Estructuras propuestas para los compuestos de coordinación con cobre.<sup>20</sup> a) Geometría tetraédrica. b) Geometría cuadrada.

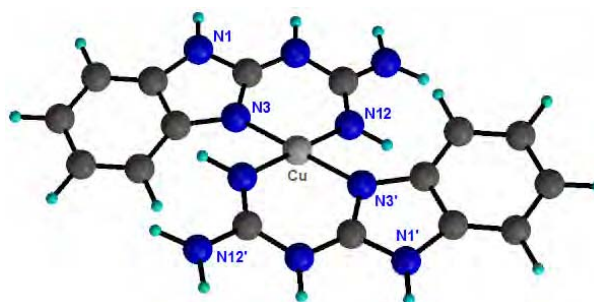


Figura 1.23. Estructura cristalina para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2gb})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>69</sup>

Tabla 1.6. Longitudes de enlace, en Å, y ángulos de enlace, en (°), para el compuesto de coordinación con geometría plano cuadrada  $[\text{Cu}(\text{2gb})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>69</sup>

	$[\text{Cu}(\text{2gb})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Ni-N3	1.976	1.967
Ni-N12	1.928	1.924
N3-M-N12	91.2	90.8
N3-M-N3'	151.01	
N3-M-N12'	96.5	96.7
N12-M-N12'	149.4	

Dos diferentes isómeros del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2gb})_2](\text{OTf})_2$  ( $\text{OTf}^-$  = anión trifluorometanosulfonato), caracterizados mediante cristalografía de rayos-X y espectroscopía IR, fueron publicados en 2006.<sup>70</sup> La diferencia entre ambos isómeros,  $\alpha$ - $[\text{Cu}(\text{2gb})_2](\text{OTf})_2$  de color púrpura y  $\beta$ - $[\text{Cu}(\text{2gb})_2](\text{OTf})_2$  de color verde, es la posición de los aniones  $\text{OTf}^-$  (figuras 1.26 y 1.27). Una distorsión hacia la geometría tetraédrica es observada en los dos compuestos, con ángulos de torsión de 37° para el isómero  $\alpha$  y de 40° para el  $\beta$ .

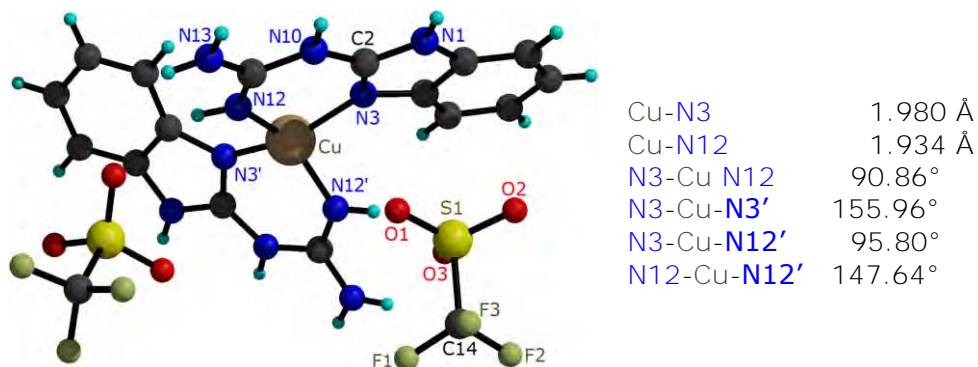


Figura 1.24. Estructura cristalina para el compuesto  $\alpha$ - $[\text{Cu}(\text{2gb})_2](\text{OTf})_2$ .<sup>70</sup>

Cu-N3	1.974 Å	1.972 Å
Cu-N12	1.946 Å	1.943 Å
N3-Cu N12	90.62°	89.65°
N3-Cu-N3'	153.62°	
N3-Cu-N12'	95.80°	99.37°
N12-Cu-N12'	145.48°	

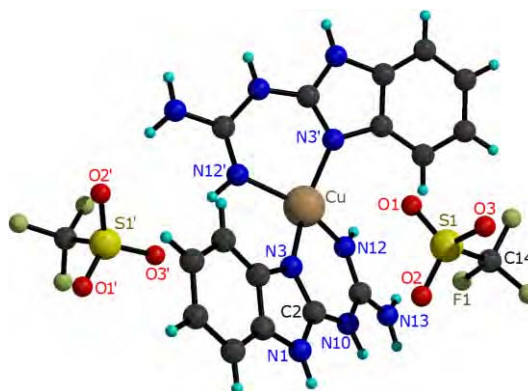


Figura 1.25. Estructura cristalina para el compuesto  $\beta$ -[Cu(2gb)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>.<sup>70</sup>

#### 1.8.4. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON CINCO

Tres compuestos de coordinación con cinc(II) fueron sintetizados. Los compuestos [Zn(2gb)Cl<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O y [Zn(2gb)Br<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (sólidos blancos) tienen una molécula de 2gb coordinada en forma bidentada (BIV), y completan la esfera de coordinación dos átomos de halógeno (cloro o bromo), en forma similar a los compuestos análogos de cobre (figura 1.22).<sup>20</sup> El compuesto [Zn(2gb)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (cristales blancos) fue estudiado por espectroscopía de rayos-X (figura 1.26) y se observó que posee dos moléculas de 2gb coordinadas al ion metálico (isómero BIV) y la carga se neutraliza por dos iones nitrato fuera de dicha esfera. Su comportamiento magnético es el predecible, son compuestos diamagnéticos. La difracción de rayos-X mostró que el ion metálico se encuentra en una geometría tetraédrica distorsionada, la cual es debida en gran parte a que el ángulo de mordida del ligante es prácticamente de 90°.

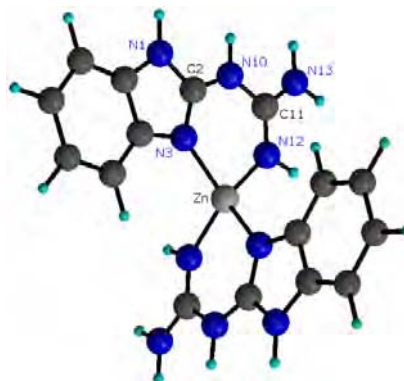


Figura 1.26. Estructura de rayos-X del compuesto [Zn(2gb)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>6</sup>

#### 1.8.5. ESTUDIOS TEÓRICOS SOBRE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DERIVADOS DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL

El primer antecedente al respecto de este trabajo teórico fue realizado durante la maestría.<sup>20</sup> El estudio consistió en la realización de cálculos de compuestos de coordinación de cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y cinc(II) con el 2gb, mediante la utilización de mecánica molecular (MMX) y el método semiempírico de Hückel extendido. Los resultados mostraron que en los compuestos de coordinación, el 2gb puede actuar coordinándose tanto de forma monodentada como bidentada.

Ligante monodentado. En la forma isomérica BVIII, coordinándose al ion metálico mediante el átomo N3 imidazólico, como en los compuestos de geometría tetraédrica,  $[\text{Co}(\text{2gb})\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Co}(\text{2gb})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (figuras 1.18 y 1.19).

Ligante bidentado. En la conformación del isómero BIV el 2gb puede coordinarse mediante los átomos N3 imidazólico y N13 guanidínico y estabilizar distintas geometrías:

- Tetraédrica:  $[\text{M}(\text{2gb})\text{X}_2]$  donde  $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ .
- Cuadrado plana:  $[\text{M}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , con  $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .
- Octaédrica:  $[\text{M}(\text{2gb})_2\text{X}_2]$ ,  $\text{M} = \text{Co}^{2+}$  y  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ .

Un cálculo de las esferas de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  (paramagnética) y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^-)_2]^{2+}$  (diamagnética) a nivel semiempírico PM3,<sup>6</sup> realizado en una etapa inicial de nuestra investigación, proporcionó resultados de la entalpía de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ), energías del HOMO y LUMO y diagramas de los orbitales frontera.

#### 1.9. HETEROCICLOS DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL CON BORO Y ESTAÑO

En el grupo de investigación de la Dra. Rosalinda Contreras, mediante un estudio de espectroscopía de RMN se mostró que el 2gb tiene la capacidad de formar compuestos con átomos de boro ácido.<sup>9,21</sup> Los heterociclos de boro formados son estables, tienen un sistema electrónico  $\pi$  deslocalizado y presentan



tautomerismo.<sup>21</sup> Las estructuras de rayos-X de tres heterociclos de boro derivados del 2gb están publicadas (figura 1.27),<sup>71</sup> y en éstas se observa que el 2gb se encuentra unido al átomo de boro por medio de los nitrógenos N3 y N12, en un ambiente tetraédrico. Las longitudes de enlace (tabla 1.7) permiten sugerir que el 2gb corresponde al isómero BIV desprotonado (2gb-BIV<sup>-</sup>), en forma similar a lo observado en el compuesto [Ni(2gb<sup>-</sup>)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>OH) (figura 1.20.b).

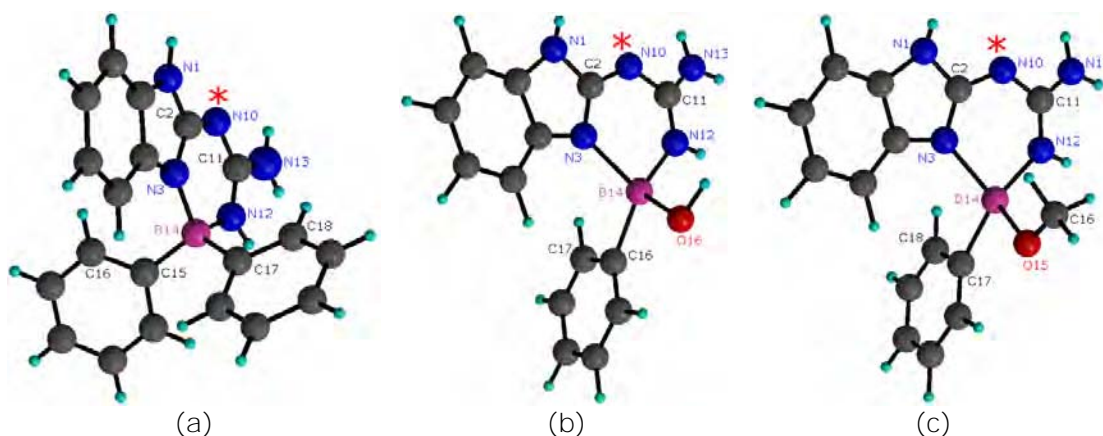


Figura 1.27. Estructuras de rayos-X para los heterociclos de boro derivados del 2gb. a) (2gb<sup>-</sup>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B. b) (2gb<sup>-</sup>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OH)B. c) (2gb<sup>-</sup>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>3</sub>)B. El asterisco muestra el sitio propuesto para la desprotonación.<sup>71</sup>

Tabla 1.7. Longitudes de enlace (Å) en los heterociclos de boro tomadas de resultados de espectroscopía de rayos-X<sup>21</sup>

Enlace	(2gb <sup>-</sup> )(ø) <sub>2</sub> B <sup>a</sup>	(2gb <sup>-</sup> )(ø)(OH)B <sup>b</sup>	(2gb <sup>-</sup> )(ø)(OCH <sub>3</sub> )B <sup>c</sup>	(2gb)(ø)(OCH <sub>3</sub> )B <sup>d</sup>
N1-C2	1.352	1.355	1.353	1.338
C2-N3	1.346	1.345	1.345	1.332
C2-N10	1.336	1.339	1.342	1.341
N10-C11	1.334	1.340	1.347	1.374
C11-N12	1.318	1.327	1.314	1.315
C11-N13	1.349	1.342	1.348	1.322
N3-B	1.568	1.571	1.568	1.604
N12-B	1.566	1.560	1.550	1.546
B-ø	1.620	1.607	1.607	1.623
B-R	1.620	1.560	1.447	1.430

<sup>a</sup> R = -ø. <sup>b</sup> R = -OH, <sup>c</sup> R = -OCH<sub>3</sub>, <sup>d</sup> R = -OCH<sub>3</sub>,

La basicidad de los heterociclos de boro del 2gb se ha estudiado,<sup>21</sup> ya que el N10 posee un par de electrones libres que no participan en la deslocalización electrónica del anillo del boro. Por lo tanto, el N10 resulta ser un sitio básico que puede reaccionar como una base de Lewis (cediendo el par electrónico libre) o de

Brönsted (aceptando un protón). La protonación del heterociclo  $(2gb^-)(C_6H_5)_2B$ , dio como resultado un borato protonado en el N10 (identificado mediante espectroscopía de RMN, IR, masa y análisis elemental) (figura 1.28). También se ha estudiado sobre la protonación del éster borónico,  $(2gb^-)(C_6H_5)(OCH_3)B$ , en presencia de ácido clorhídrico.<sup>71</sup> Los cristales obtenidos fueron estudiados mediante difracción de rayos-X (figura 1.29). Observando los valores de longitud de enlace en el 2gb (tabla 1.6), se puede establecer que se trata del isómero BIV, coordinado en forma similar a la del compuesto  $[Zn(2gb)_2](NO_3)_2$  (figura 1.26).

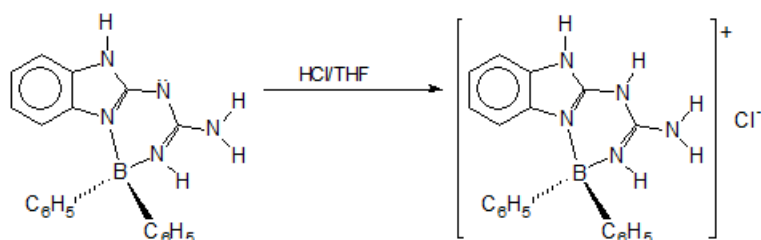


Figura 1.28. Reacción de protonación del heterociclo  $(2gb^-)(C_6H_5)_2B$ .

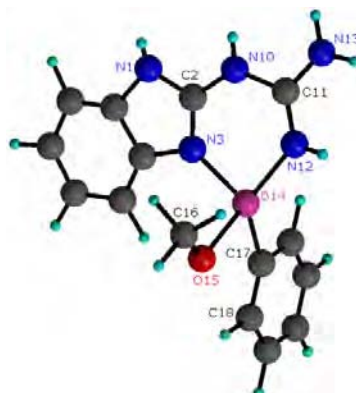


Figura 1.29. Estructura de rayos-X del heterociclo  $(2gb)(C_6H_5)(OCH_3)B$ .<sup>71</sup> Se propone la protonación sobre el N10.

Dos compuestos con estructura espiránica fueron estudiados. Un tetraaza-espiroborato, obtenido por la reacción de dos equivalentes de 2gb con uno de borano y un triaza-tioespiroborato preparado a partir del 2gb y el 1,3,2-benzotiazaborol (figura 1.30). Ambos productos son compuestos altamente inestables y solamente se observaron *in situ* en disolución.<sup>71</sup> Las estructuras fueron confirmadas por espectroscopía de RM multinuclear.<sup>21</sup>

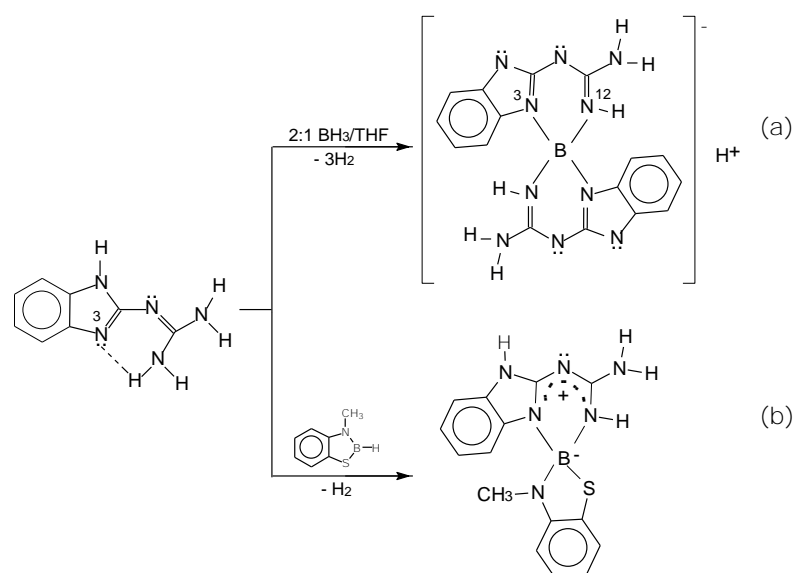


Figura 1.30. Síntesis de los espiroboratos. a) Tetraaza-espiroborato. b) Triaza-tioespiroborato.

Tres compuestos heterocíclicos de estaño derivados del 2gb fueron sintetizados y caracterizados mediante análisis elemental, RM multinuclear, espectroscopía de masas y espectroscopía IR.<sup>72</sup> Se determinó que los compuestos tienen una geometría octaédrica (figura 1.31) y presentan seis estereoisómeros distintos, análogos a los compuestos de cobalto(II) (figura 1.19), los cuales en disolución pueden interconvertirse entre sí. Sin embargo, no se logró establecer cuál es el isómero predominante en disolución o en estado sólido, ya que no se obtuvieron los cristales adecuados.

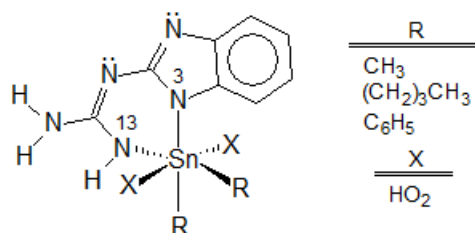


Figura 1.31. Heterociclos de estaño derivados del 2gb.

## 1.10. ESTUDIOS SOBRE LA ACTIVIDAD BIOLÓGICA DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL Y SUS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

El 2gb tiene importantes propiedades biológicas y se sabe que interactúa con el transporte de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  en la membrana apical de la piel de rana. En bajas concentraciones tiene un efecto estimulante,<sup>73-75</sup> sugiriéndose que éste se debe al grupo imidazol.<sup>73</sup> Mientras que en concentraciones elevadas actúa como un inhibidor<sup>75-76</sup> y reduce la corriente, estimulada previamente con noradrenalina.<sup>76</sup> Para explicar el decremento en la conducción y flujo de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , se ha propuesto que el grupo guanidino del 2gb probablemente se enlaza de forma electrostática a las cargas negativas de las vías celulares inhibiendo el flujo de cationes por el cambio en las condiciones electrostáticas, posiblemente en conjunción con el impedimento estérico. Hasta el momento no existe evidencia de que el 2gb se una a la superficie de las membranas lipídicas o inhiba el intercambio de  $\text{Na}/\text{H}$ , pero al igual que otros inhibidores con un mecanismo de acción estudiado, éste posee un grupo guanidino, el cual podría jugar un papel central en la afinidad a fosfolípidos y proteínas con sitios ligados por  $\text{Na}^+$ .<sup>76</sup> El efecto estimulante del 2gb sobre el flujo de  $\text{Cl}^-$  hasta el momento es meramente especulativo y no ha sido discutido ampliamente.<sup>77</sup>

Estudios en ratas mostraron que el 2gb inhibe la secreción de ácido gástrico tanto basal como estimulada con betazona<sup>78</sup> (un análogo de la histamina) en forma similar a la cimetidina<sup>79-80</sup> (figura 1.32), exhibiendo un **efecto de antagonista del receptor "H2" de la histamina.**<sup>†,81</sup> Este efecto también ha sido observado en otros bencimidazoles sustituidos en la posición 2, como 2-carbamonitrilobencimidazol y 2-uroilbencimidazol (figura 1.33). Al parecer la secuencia de átomos de nitrógeno y carbono en el grupo sustituyente tiene un papel importante en la modificación de la secreción del ácido gástrico.

---

† El receptor H2 de la histamina se encuentra en la célula parietal y es un precursor del ácido gástrico. Aumenta la disponibilidad de calcio intracelular para activar la bomba de protones responsable final de la secreción de ácido clorhídrico. La manipulación de estos receptores ha sido la base para el empleo de compuestos farmacológicos para el tratamiento de las enfermedades asociadas a la secreción alterada de ácido clorhídrico.

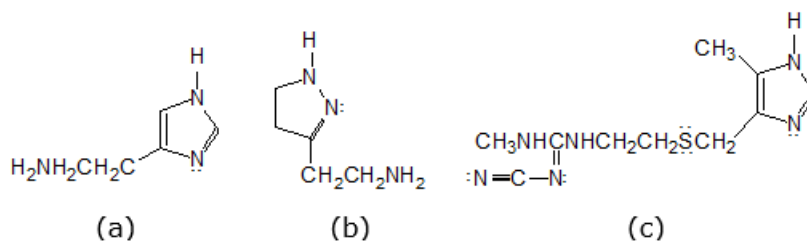


Figura 1.32. a) Histamina o ergamina. b) Betazol o ametazol. c) Cimetidina.<sup>78,79</sup>

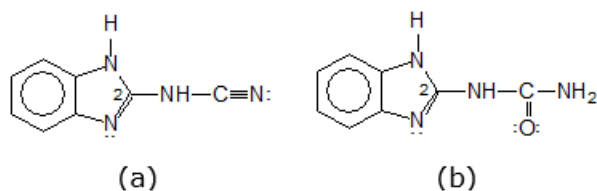


Figura 1.33. a) 2-Carbamonitribenzimidazol. b) 2-Uroilbenzimidazol.

Su actividad hipotensiva en animales es comparable a la de la aminofilina<sup>82</sup> (figura 1.34) y su actividad hipoglicemiante también ha sido estudiada.<sup>83</sup>

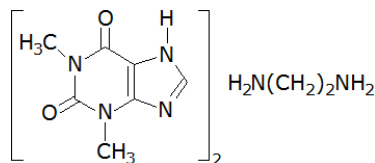


Figura 1.34. Aminofilina

Estudios bioquímicos han demostrado que tanto el 2gb como sus compuestos de coordinación, muestran actividad sobre la fotosíntesis.<sup>84-85</sup> En forma general, los compuestos actúan como desacoplantes y como inhibidores de la reacción de Hill (inhiben la síntesis de ATP y el flujo de electrones: basal, fosforilante y desacoplado). En el estudio teórico de estructura-actividad realizado en la maestría, se observó que a menor densidad de carga sobre el ion metálico, la actividad del compuesto es mayor.<sup>20</sup>

Recientemente, se ha determinado que el 2gb inhibe la conducción de protones al interactuar con la Hv1<sup>86</sup> a través de los canales de intercambio protónico. Los investigadores han identificado el sitio de fijación para el 2gb y

también han determinado la orientación más probable dentro del canal. Así mismo, ellos han establecido que una simple modificación a la estructura del 2gb elimina la condición del inhibidor para tener acceso directo al sitio intracelular del canal y obstaculizar la corriente de protones.<sup>87-89</sup> Se piensa que aquellos compuestos inhibidores de la actividad excesiva de la Hv1 pudieran lograr aplicaciones futuras como agentes neuroprotectores en casos de accidente cerebrovascular o como fármacos anticancerígenos.<sup>‡</sup>

El 2gb también ha probado ser un inhibidor de la gliceraldehído-3-fosfato deshidrogenasa<sup>§</sup> en organismos como *Leishmania mexicana*, *Trypanosoma brucei* y paracitos transfectados de *Trypanosoma cruzi*.<sup>\*\*</sup>,<sup>90-91</sup>

En el grupo de investigación la Dra. Noráh Barba se han efectuado pruebas biológicas de diferentes compuestos de cobalto(II), cobre(II) y cinc(II) con bencimidazoles substituidos en la posición 2, entre ellos el 2gb.<sup>92</sup> Los compuestos fueron caracterizados espectroscópicamente y cristalográficamente. La actividad citotóxica fue evaluada utilizando células de cáncer humanas (próstata, seno, colón, cervicouterino, pulmón y glioblastoma), mostrándose que el compuesto [Cu(2gb)Br<sub>2</sub>] tiene actividad citotóxica significativa, mientras que el análogo de cinc no.

Catorce nuevos compuestos de coordinación con antimonio(III) fueron estudiados por su actividad como fragmentadores del ADN, antimicrobianos e inhibidores de la glutatión reductasa.<sup>††</sup>,<sup>93</sup> Todos los compuestos se caracterizaron por análisis elemental, conductividad molecular y técnicas espectroscópicas de RMN (<sup>1</sup>H) e IR-TF. Dos de ellos contienen una molécula de 2gb coordinada en forma bidentada, [Sb(2gb)Cl<sub>3</sub>] y [Sb(2gb)Br<sub>3</sub>] (figura 1.34). Los cálculos teóricos

---

<sup>‡</sup> Se ha demostrado que la actividad de la Hv1 en el canal de protones exagera la muerte neuronal después de una hipoxia cerebral y promueve la formación de tumores por células de cáncer de pecho altamente metastásicas.

<sup>§</sup> La gliceraldehído-3-fosfato-deshidrogenasa (GAPDH) es la enzima implicada en una de las reacciones más importantes de la glucólisis, catalizando el paso que genera el primer intermediario de elevada energía y produciendo un par de equivalentes de reducción en forma de NADH.

<sup>\*\*</sup> La *Leishmania mexicana* es el agente causal de la leishmaniasis cutánea en México y Centroamérica. El *Trypanosoma brucei* causa la tripanosomiasis africana o enfermedad del sueño en humanos y animales en África. El *Trypanosoma cruzi* produce la enfermedad de Chagas.

<sup>††</sup> Los inhibidores de la glutatión reductasa son conocidos por tener actividad anticancerígena y antipalúdica, incrementar los efectos de la cloroquina y como fármacos sensibilizadores.

al nivel DFT/B3LYP/LANL2DZ indican que la geometría de equilibrio de éstos es de pirámide de base cuadrada. Situados en el plano se encuentran los tres átomos de halógeno y el nitrógeno imidazólico (N3), y el nitrógeno guanidínico (N12) en la posición apical. Para establecer la relación estructura-actividad, los parámetros moleculares fueron analizados con el método QSAR.<sup>‡‡</sup>

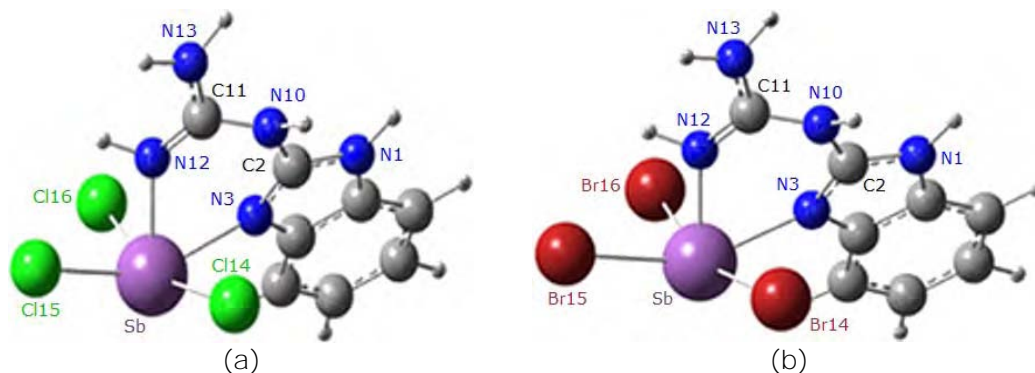


Figura 1.34. Estructuras propuestas por DFT/B3LYP para los compuestos de antimonio(III) con geometría de pirámide de base cuadrada. a)  $[Sb(2gb)_2Cl_2]$ . b)  $[Sb(2gb)_2Br_2]$ .<sup>93</sup>

### 1.11. USOS Y APLICACIONES DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL

Desde hace algunos años, algunos investigadores se han dado a la tarea de encontrar aplicaciones al 2gb aprovechando sus propiedades químicas. La más explorada hasta el momento, es como agente quelante en la extracción y determinación de diferentes metales (cinc, cobalto, níquel y plomo), dado que la cuantificación simultánea de dichos metales (especialmente en bajas concentraciones) es de especial interés en la industria minera, el manejo de residuos industriales, aguas contaminadas y otros. Los mayores avances se han hecho utilizando técnicas de espectrometría,<sup>94,95</sup> espectrofotometría<sup>96</sup> y voltamperometría.<sup>97,98</sup>

<sup>‡‡</sup> QSAR (*Quantitative structure–activity relationship*) o la relación cuantitativa estructura-actividad, es el método que correlaciona cuantitativamente la estructura química con un proceso bien definido como la actividad biológica (la unión de un fármaco con un receptor) o la reactividad química (la afinidad de una sustancia por otra para generar una reacción).

Recientemente, en la India han implementado una técnica para la determinación de mercurio empleando 2gb como cromóforo.<sup>99</sup> El 2gb reacciona con los iones de Hg(II), formando un compuesto de color blanco en un rango de pH de 4.0 a 5.0 (figura 1.35). El 2gb tiene dos picos de absorbancia a 295 nm y 294 nm, pero la absorbancia decrece con el incremento en la concentración de los iones de mercurio. Lo cual proporciona una buena estrategia analítica para detectar mercurio, con una concentración mínima de detección de 10 ng/mL.

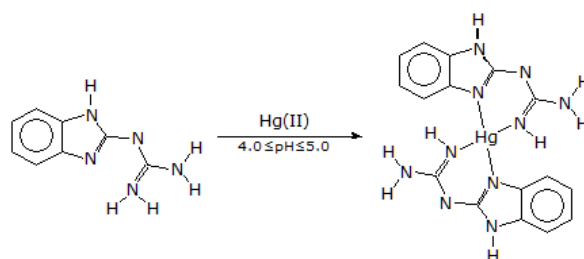


Figura 1.35. Reacción propuesta para la formación del compuesto  $[\text{Hg}(\text{2gb})_2]^{2+}$ .

El diseño de catalizadores organometálicos también es un campo con amplias expectativas de investigación sobre el 2gb. El 2gb y diversos derivados con diferentes sustituyentes en el grupo amino (-N13HR) han probado tener excelentes propiedades como catalizadores altamente enantioselectivos y donadores de enlaces de hidrógeno.<sup>100-102</sup> Distintos compuestos 2gb y derivados con rutenio y ciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo e indenilo han sido sintetizados (figura 1.36) y caracterizados cristalográficamente:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{2gb})]\text{Cl}$  (figura 1.37),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})(\text{2gb-C}_6\text{H}_{10}\text{NMe}_2)\text{Cl}$  (figura 1.38).

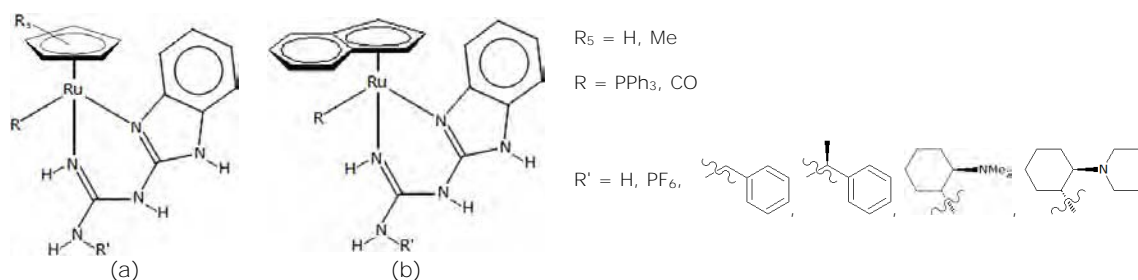


Figura 1.36. Compuestos organometálicos del 2gb con ciclopentadienilo y pentametilciclopentadienilo (a) e indenilo (b), empleados como catalizadores.<sup>100-102</sup>



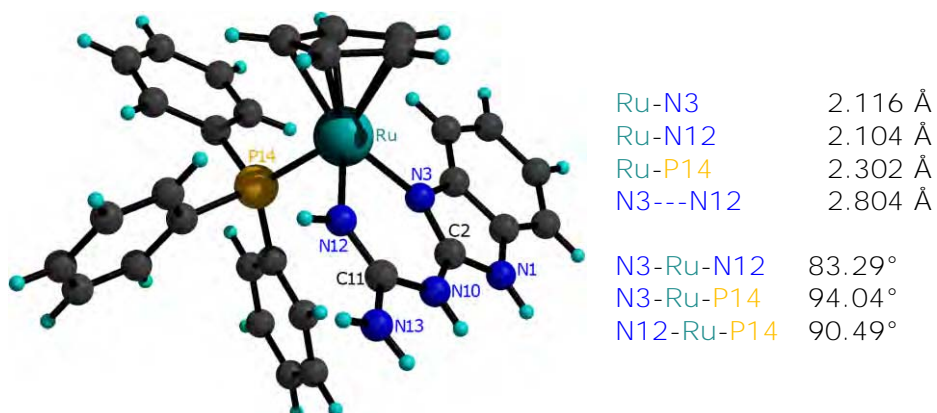


Figura 1.40. Entorno de coordinación del átomo de rutenio(II) en el compuesto  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)(2\text{gb})]\text{Cl}$ .<sup>101</sup>

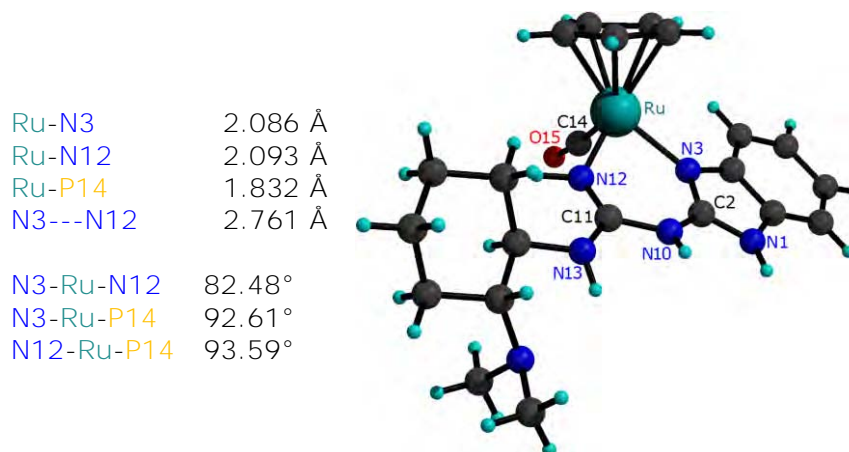


Figura 1.41. Entorno de coordinación del átomo de rutenio(II) en el compuesto  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})(2\text{gb-C}_6\text{H}_{10}\text{NMe}_2)]\text{Cl}$ .<sup>101</sup>

La versatilidad química del 2gb, lo convierte en objeto de estudio en muy variadas disciplinas, pues también se le ha estado empleando como aditivo en la solución electrolítica de algunas celdas solares.<sup>103</sup>

# OBJETIVOS

---

2

Con el interés de comprender mejor el comportamiento químico del 2-guanidinobencimidazol y sus compuestos de coordinación, se planteó realizar un estudio teórico mediante métodos cuánticos para poder complementar teóricamente los resultados experimentales existentes y explicar:

1. La estructura electrónica de:
  - a) Las especies neutras, catiónicas y aniónicas.
  - b) El radical libre en el ligante.
  - c) Los diferentes isómeros.
  - d) Los compuestos de coordinación.
2. Los efectos del disolvente.
3. Cuál método de cálculo describe de manera más adecuada al sistema estudiado.



# ELECCIÓN DE LA METODOLOGÍA

En la química, el estudio de las propiedades moleculares es fundamental y para efectuarlo se utilizan distintas teorías. El objetivo es lograr una descripción cuantitativa y precisa de la constitución y cualidades de las moléculas, desde el punto de vista de las leyes fundamentales de la física que rigen el comportamiento del núcleo atómico y los electrones, esto es, con fundamento en la teoría cuántica. Sin embargo, en la práctica, la complejidad matemática y de cálculo lo hacen un problema difícil de abordar, de tal forma que debe recurrirse a las aproximaciones. Así, una gran variedad de métodos teóricos aproximativos y diversas técnicas computacionales se han desarrollado, como ayuda en la búsqueda de la solución para la ecuación básica de la mecánica cuántica para sistemas atómicos y moleculares.

Seleccionar un modelo apropiado que vincule la teoría formal con la interpretación química de un sistema es muy importante, para lograrlo se emplean diversos métodos de aproximación (referidos como niveles de teoría), de los cuales, se han desarrollado dos enfoques, uno a partir de la mecánica clásica y otro basado en la mecánica cuántica. En la primera aproximación se encuentra la mecánica molecular (MM), mientras que en la segunda están los modelos cuánticos (métodos: *ab initio*, semiempíricos y funcionales de la densidad). Las descripciones teóricas para cada uno se encuentran documentadas en la literatura.<sup>104-109</sup> Las características más relevantes de los métodos utilizados en este trabajo se resumen en las secciones 3.2-3.5.

### 3.1. FUNDAMENTO

La ecuación central a partir de la cual se desarrolla la mecánica cuántica, es la ecuación de Schrödinger:<sup>105-107</sup>

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano (el operador diferencial que representa la energía total),  $E$  el valor numérico de la energía total del estado y  $\Psi$  la función de onda (la cual es una función de las coordenadas del núcleo y los electrones, que contiene toda la información sobre el sistema). El hamiltoniano  $\hat{H}$ , correspondiente a la energía en mecánica clásica, es la suma de las energías cinética ( $\hat{T}$ ) y potencial ( $\hat{V}$ ):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (3.2)$$

Al resolver la ecuación de Schrödinger, distintas propiedades moleculares pueden ser calculadas: la geometría molecular, la estabilidad relativa, las cargas atómicas, los momentos dipolo y el espectro vibracional, entre otras.

En apariencia, la ecuación (3.1) puede parecer simple, pero de hecho es muy compleja, pues depende de las posiciones de todas las partículas y de las interacciones entre ellas; de tal forma que para átomos con más de un electrón se vuelve complicada y no puede ser resuelta de manera exacta para sistemas atómicos y moleculares, por lo cual se deben emplear varias aproximaciones.

Aproximación de Born-Oppenheimer.<sup>110</sup> Consiste en separar los movimientos nucleares y electrónicos, ya que los electrones son mucho más ligeros que el núcleo, por lo tanto, el movimiento de los electrones en una molécula es tan rápido que al estudiar las propiedades electrónicas de las moléculas, los núcleos se pueden considerar como fijos. Así, los electrones y el núcleo se estudian por separado y se hace una aproximación razonable al suponer que la distribución electrónica depende solamente de las posiciones promedio de los núcleos y no de sus velocidades. El problema mecánico-cuántico del movimiento electrónico en el campo de un núcleo fijo, es resuelto y la ecuación de Schrödinger puede ser escrita como

$$\hat{H}^{\text{elec}} \Psi^{\text{elec}}(r, R) = E^{\text{ef}}(R) \Psi^{\text{elec}}(r, R) \quad (3.3)$$

donde  $\hat{H}^{\text{elec}}$  es el hamiltoniano electrónico independiente del tiempo,  $\Psi^{\text{elec}}(r, R)$  la función de onda (dependiente de las coordenadas electrónicas  $r$  y de las coordenadas nucleares  $R$ ), y  $E^{\text{ef}}(R)$  la energía electrónica efectiva (que depende de las coordenadas nucleares,  $R$ ). Para una molécula con  $n$  electrones de masa  $m_e$  y  $N$  núcleos, el hamiltoniano puramente electrónico y expresado en unidades atómicas,<sup>104</sup> se define como:

$$\hat{H}^{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.4)$$

Los índices de las sumatorias  $i$ ,  $\alpha$  y sus correspondientes extensiones, se refieren a los electrones y núcleos respectivamente. El primer término describe la energía cinética de los electrones, el segundo es el operador de las atracciones núcleo-electrón y el tercero el operador correspondiente a las repulsiones electrón-electrón.

Teoría de los orbitales moleculares (TOM).<sup>111,112</sup> El fundamento está en utilizar funciones monoeléctricas u orbitales para aproximar la función de onda total  $\Psi$ . Un orbital molecular,  $\psi(x,y,z)$ , es una función de las coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  y  $z$  para un solo electrón. Su cuadrado,  $\psi^2$  ( $|\psi|^2$  si  $\psi$  es compleja), es interpretado como la distribución de probabilidad del electrón en el espacio, o bien la densidad de probabilidad con la cual se encuentra el electrón en un punto.

Además, la función de onda debe cumplir con ciertas restricciones:

i. Para que la función de distribución de un electrón esté completa, debe de incluir su dependencia sobre las coordenadas del espín,  $\xi$ ,<sup>§§</sup> las cuales se describen con las funciones:  $\alpha(\xi)$  para  $\xi = +1/2$ , y  $\beta(\xi)$  para  $\xi = -1/2$ . La función de onda completa es denominada un orbital de espín y queda descrita por el producto de la función espacial (orbital atómico) y la función de espín,

$$\psi(x,y,z)\alpha(\xi) \text{ o } \psi(x,y,z)\beta(\xi), \text{ es, } \chi(x,y,z,\xi). \quad (3.5)$$

---

<sup>§§</sup> La coordenada de espín,  $\xi$ , toma uno de dos valores,  $+1/2$  o  $-1/2$ , y mide la componente del momento angular del espín a lo largo del eje  $z$ , en unidades de  $h/2\pi$ . La función de onda del espín para el espín alineado a lo largo del eje  $z$  positivo está dada como  $\alpha(\xi)$ , y a lo largo del eje  $z$  negativo como  $\beta(\xi)$ .

La forma simplificada de la función de onda apropiada para describir un sistema con  $n$  electrones puede estar en la forma de un producto de orbitales de espín,

$$\Psi_{\text{producto}} = \prod_{i=1}^n \chi_i(i) = \chi_1(1)\chi_2(2) \dots \chi_n(n) \quad (3.6)$$

donde  $\chi_i(i) = \chi_i(x, y, z, \xi)$  representa el orbital de espín del  $i$ ésimo electrón.

ii) La función de onda no es aceptable, si ésta no cumple con la propiedad de antisimetría y no satisface el principio de exclusión de Pauli.<sup>113</sup> Esto es, si las coordenadas de los electrones  $i$  y  $j$  se intercambian en la función de onda, el producto  $\chi_i(i)\chi_j(j)$  se convierte a  $\chi_j(j)\chi_i(i)$ . Asegurando la antisimetría y cumpliendo con el principio de indistinguibilidad, la función de onda polielectrónica restringida a un sistema de capa cerrada en el estado basal con un número par  $n$  de electrones y  $n/2$  orbitales doblemente ocupados, queda expresada como un determinante de Slater:

$$\Psi_{\text{det}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix}, \quad (3.7)$$

$(n!)^{-1/2}$  es el factor de normalización para la función de onda. Para formar el determinante de la función de onda, lo usual es elegir un conjunto de orbitales moleculares,  $\psi_1, \psi_2, \dots$ , y entonces asignar electrones de espín  $\alpha$  o  $\beta$  a esos orbitales. Cada orbital es posteriormente asociado con una energía y tal asignación de electrones es frecuentemente representada por un diagrama de configuración electrónica.

iii. Los orbitales moleculares individuales tienen que ser expresados como una combinación lineal de un conjunto finito de  $N$  funciones monoeléctricas, conocidas como funciones fundamentales, básicas o de base. Si las funciones de base son  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$ , entonces un orbital individual,  $\psi_i$ , puede escribirse como

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad (3.8)$$

donde los  $c_{\mu i}$  son los coeficientes de expansión del orbital molecular. Estos

coeficientes proporcionan la descripción orbital con alguna flexibilidad; pero es claro que no toman en cuenta la completa libertad, a menos que  $\phi_\mu$  defina un conjunto completo. Sin embargo, el problema de encontrar los orbitales se reduce cuando se tiene la descripción completa de la función tridimensional  $\psi_i$ , encontrándose sólo un conjunto finito de coeficientes lineales para cada orbital.

En versiones cualitativas simples de la teoría de orbitales moleculares, los orbitales atómicos son usados como funciones de base. Tales tratamientos son descritos como la teoría de la combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA).<sup>114</sup> No obstante, el tratamiento matemático es más general y cualquier conjunto de funciones definido apropiadamente puede ser usado para una expansión del conjunto de base.

Teoría de Hartree-Fock (HF).<sup>115-119</sup> Se basa en hacer una aproximación para la función de onda verdadera, expresándola como un producto antisimétrico (un determinante de Slater) de  $N$  orbitales de espín y consiste en buscar los orbitales que minimizan la energía del sistema (cada uno con su propio coeficiente y su propio exponente), para lo cual se aplica el método variacional.<sup>\*\*\*</sup> De tal modo que la ecuación (3.3) toma la forma

$$\hat{F}_i^{ef} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.9)$$

donde  $\hat{F}_i^{ef}$  es el hamiltoniano Hartree-Fock efectivo para el electrón  $i$ ,  $\psi_i$  es el orbital de espín para el electrón  $i$  y  $\epsilon_i$  es el valor propio para la energía del orbital. Pero en comparación con el hamiltoniano  $\hat{H}^{elec}$  de (3.3), el hamiltoniano Hartree-Fock efectivo contiene términos adicionales

$$\hat{F}_{\mu i}^{ef} = \hat{H}_{\mu i} + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (3.10)$$

donde  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$  corresponden a las integrales de Coulomb e intercambio, respectivamente.  $J$  describe el promedio de las interacciones entre los electrones

---

\*\*\* Principio variacional. "Dado un sistema con un operador hamiltoniano  $\hat{H}$ , entonces, si  $\Psi$  es cualquier función normalizada que se comporta bien y que satisface las condiciones límite del problema, es cierto que  $\int \Psi^* \hat{H} \Psi dt \geq E_0$

donde  $E_0$  es el valor verdadero del valor propio de la energía más bajo de  $\hat{H}$ .<sup>104</sup> Esto es, el teorema permite calcular un límite superior al estado fundamental para la energía.



y está normalizada para cada electrón y  $K$  se origina por el requerimiento de que la función de onda debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de los electrones. El operador Hartre-Fock depende de funciones propias que no son conocidas inicialmente, por lo que las ecuaciones HF, deben ser resueltas en procesos iterativos. Un cálculo HF toma en cuenta la repulsión electrónica promedio, pero no incluye la correlación electrónica instantánea; sin embargo, es el mejor cálculo que se puede efectuar con una función de onda formada por un solo determinante de Slater. <sup>†††</sup>

Ecuaciones de Roothaan-Hall.<sup>120-121</sup> La propuesta de C.C.J. Roothaan consiste en desarrollar los orbitales espaciales como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones de base tal que la expresión (3.8) requiere de un número infinito de funciones base para quedar bien definida. En la práctica se utiliza un número finito pero lo suficientemente grande y con las funciones monoeléctricas correctamente elegidas, de tal forma, que los orbitales moleculares sean representados con un error despreciable. Roothaan y Hall derivaron, independientemente, un conjunto de ecuaciones algebraicas para  $c_{\mu i}$ , (para funciones de onda de capa cerrada):

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) c_{v i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N, \quad (3.11)$$

$$S_{\mu v} = \int \phi_{\mu}^* \phi_v d\tau, \quad (3.12)$$

$$F_{\mu v} = H_{\mu v}^{\text{core}} + G_{\mu v}, \quad (3.13)$$

$$H_{\mu v}^{\text{core}} = \int \phi_{\mu v}^* \hat{H}^{\text{core}} \phi_v d\tau, \quad (3.14)$$

$$\hat{H}^{\text{core}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_A}, \quad (3.15)$$

$$G_{\mu v} = \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda \sigma} [(\mu v | \lambda \sigma) - \frac{1}{2} (\mu \lambda | v \sigma)]. \quad (3.16)$$

---

<sup>†††</sup> Un método que adiciona la correlación electrónica sin introducir las distancias interelectrónicas en forma explícita y utiliza una combinación lineal de determinantes de Slater (sí toma en cuenta la correlación electrónica), pero por desgracia incrementan en gran medida la complejidad en el cálculo y, por consiguiente, el costo computacional; a este tipo de método se le conoce como interacción de configuraciones.

En estas ecuaciones,  $\epsilon_i$  es la energía monoeléctronica del orbital molecular  $\psi_i$ ; las  $S_{\mu\nu}$  son los elementos de la matriz de traslape y las  $F_{\mu\nu}$  son los elementos de la matriz de Fock.  $H_{\mu\nu}^{core}$  son los elementos de la matriz de la energía correspondiente a un solo electrón en el campo del núcleo "desnudo" y sus elementos son (3.14) y (3.15). Donde,  $Z_A$  es el número atómico del átomo  $A$  y la sumatoria se realiza sobre todos los átomos.  $G_{\mu\nu}$  son los elementos de la matriz del potencial debido a los otros electrones de valencia y depende de los orbitales moleculares mediante la matriz de densidad electrónica (matriz de población),

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{HOMO} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} . \quad (3.17)$$

La sumatoria es solamente sobre los orbitales ocupados, el factor 2 indica que cada orbital molecular está ocupado por dos electrones y el asterisco denota el complejo conjugado, requerido según si los orbitales moleculares son o no funciones reales. Las cantidades  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  en (3.16) son las integrales de repulsión bielectrónicas,

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 . \quad (3.18)$$

La energía total  $E$ , ahora es expresada como

$$E = E^e + E^{rn} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{core}) + \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} , \quad (3.17)$$

$E^e$  es la energía electrónica,  $E^{rn}$  la energía de repulsión internuclear,  $Z_A$  y  $Z_B$ , los números atómicos de los átomos  $A$  y  $B$ , y  $R_{AB}$ , la distancia entre  $A$  y  $B$ .

Las ecuaciones de Roothaan-Hall (3.11) no son lineales, ya que la matriz de Fock,  $F_{\mu\nu}$ , depende de los coeficientes,  $c_{\mu i}$ , a través de la expresión de la matriz de densidad (3.17). Esto es la consecuencia matemática, del hecho de que el potencial experimentado por un electrón depende del número y distribución de los otros electrones en el sistema. De modo que la solución, necesariamente involucra un proceso iterativo. Puesto que los orbitales moleculares resultantes se derivan de sus propios potenciales efectivos; la teoría es frecuentemente llamada teoría del campo auto consistente (SCF, *self-consistent-field*),<sup>115,118</sup> figura 3.1.

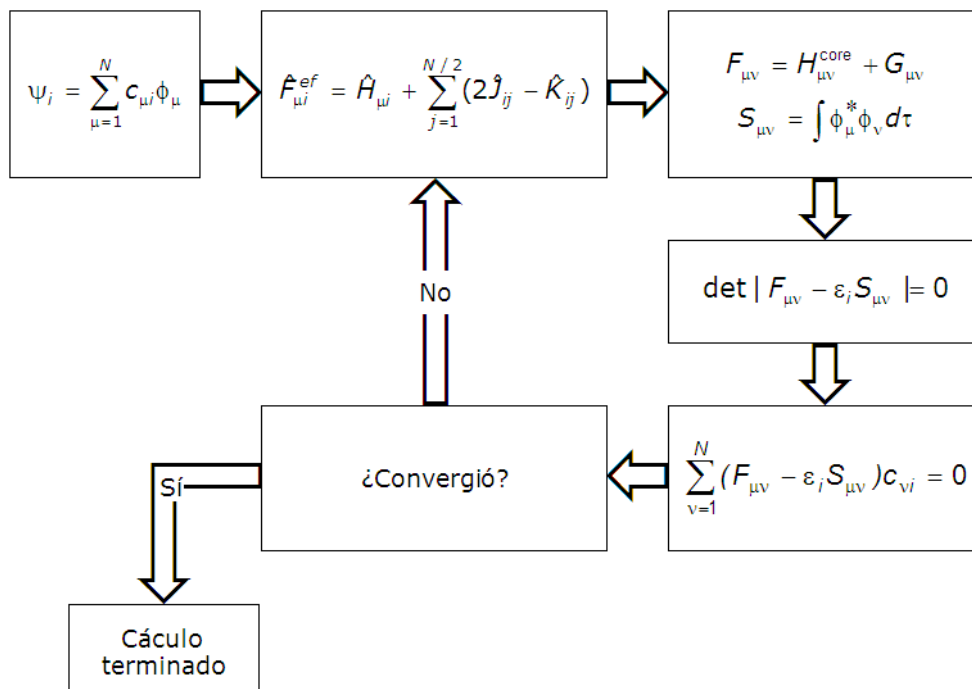


Figura 3.1. Diagrama de flujo de un cálculo SCF. Éste comienza con un conjunto inicial de orbitales "completo", dichos orbitales son utilizados para calcular el operador de Fock (3.10), este operador es introducido en las ecuaciones (3.12) y (3.13) para resolver la ecuación secular:  $\det |F_{\mu\nu} - \epsilon_j S_{\mu\nu}| = 0$ ; con el resultado se obtiene un nuevo conjunto de valores  $c_{\nu i}$ , mediante la ecuación (3.11), entonces el conjunto obtenido se emplea para lograr un nuevo conjunto de orbitales. El proceso finaliza cuando la diferencia entre dos iteraciones consecutivas es menor al límite establecido en el parámetro de convergencia.

### 3.2. MECÁNICA MOLECULAR<sup>122-125</sup>

La MM, también conocida como campo de fuerza empírico, ha sido de considerable importancia en el estudio de la química orgánica, para investigar conformaciones moleculares, propiedades termodinámicas y espectro vibracional.

La MM considera interacciones primordialmente electrostáticas, siempre de tipo clásico y es aplicable a moléculas poliatómicas relativamente grandes (~1000 átomos). La MM trata a las moléculas como un conjunto de partículas unidas por fuerzas armónicas simples que pueden ser descritas en términos de funciones de energía potencial, como la suma de la energía de repulsión nuclear y la energía electrónica, obtenida de una solución aproximada de la ecuación

electrónica de Schrödinger,<sup>107</sup> (3.1). Utiliza una función del potencial empírico,

$$V(R) = \Sigma V_e + \Sigma V_\theta + \Sigma V_\tau + \Sigma V_\omega + \Sigma V_{ne} + \Sigma V_{el} \quad (3.18)$$

donde los términos representan la energía potencial:  $V(R)$  del sistema con coordenadas  $R$ ,  $V_e$  de deformación del enlace (estiramiento o compresión),  $V_\theta$  de flexión angular,  $V_\tau$  de torsión de los ángulos diedros,  $V_\omega$  de agitación o balanceo fuera del plano,  $V_{ne}$  de distancias de no enlace y  $V_{el}$  el potencial coulombico (figura 3.2).

Muchos tratamientos de mecánica molecular incluyen adicionalmente los denominados "términos cruzados", que surgen cuando se considera que los enlaces y los ángulos pueden influir recíprocamente en el ambiente molecular. Los términos cruzados representan interacciones entre términos de enlace y términos angulares e introducen interacciones acopladas, las cuales involucran dos o más coordenadas. Dichos términos aparecen en los campos de fuerza de valencia (VFF, *valence force field*) de Ermer y Lifson,<sup>126</sup> en el de Hagler<sup>127,128</sup> (utilizado para proteínas) y juega un papel importante en los campos de fuerza empíricos MM1,<sup>129</sup> MM2<sup>130</sup> y MM3<sup>131</sup> desarrollados por Allinger y colaboradores.<sup>122-124</sup> Los términos cruzados que contribuyen de forma más significativa a la energía molecular son  $V_{ee}$  la energía potencial de las interacciones enlace-enlace,  $\Sigma V_{e\theta}$  enlace-ángulo,  $\Sigma V_{\theta\theta}$  ángulo-ángulo,  $\Sigma V_{e\tau}$  enlace-ángulo de torsión,  $\Sigma V_{\theta\theta\tau}$  ángulo-ángulo-ángulo de torsión (figura 3.3).<sup>125</sup> Al incluirlos la función del potencial empírico queda expresada como

$$V(R) = \Sigma V_e + \Sigma V_\theta + \Sigma V_\tau + \Sigma V_\chi + \Sigma V_{ne} + \Sigma V_e \\ + \Sigma V_{ee} + \Sigma V_{e\theta} + \Sigma V_{\theta\theta} + \Sigma V_{e\tau} + \Sigma V_{\theta\theta\tau}. \quad (3.19)$$

En los campos de fuerza estándares, especialmente en los utilizados en sistemas biológicos, los términos cruzados son omitidos.

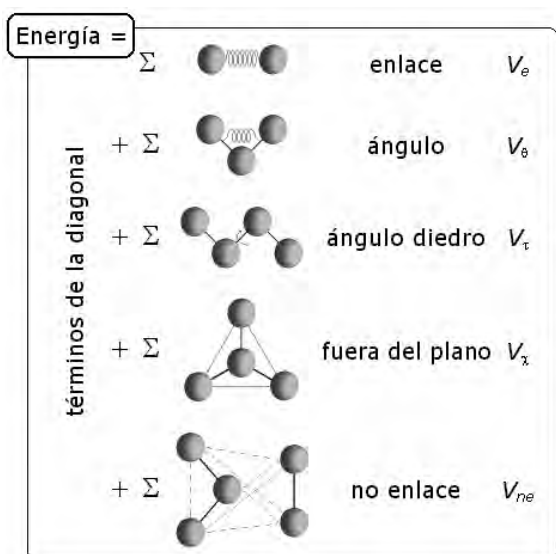


Figura 3.2. Representación esquemática de la expresión del campo de fuerza molecular. Los términos de la diagonal se refieren a las interacciones que pueden ser expresadas como una función de coordenadas internas sencillas.<sup>125</sup>

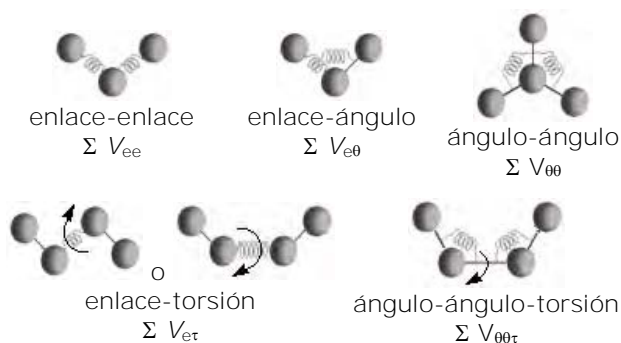


Figura 3.3. Representación esquemática de los términos cruzados identificados como más relevantes en los FFV.<sup>125</sup>

En este trabajo se empleó el programa PCMODEL de Serena Software.<sup>132</sup> PCMODEL es un programa de modelado molecular interactivo para el estudio de moléculas orgánicas e inorgánicas, simple de usar y con diferentes formas para la minimización de la energía.

PCMODEL ha sido derivado de distintas fuentes: Usa la interfase gráfica de MODEL.<sup>133,134</sup> El campo de fuerza utilizado en PCMODEL es llamado MMX y fue derivado del campo de fuerza MM2,<sup>130</sup> e incluye las rutinas  $\pi$ -VESCF (ver explicación más adelante) tomadas de MMP1.<sup>122</sup>

En MM2 se incluye un término cúbico en  $V_e$  (la energía potencial de deformación del enlace) lo cual hace al enlace anarmónico. Sin embargo, esto conduce a que la energía sea infinitamente negativa para longitudes de enlace grandes, por ejemplo, cuando se tiene una geometría inicial pobre en un problema de minimización. El efecto de los hidrógenos oblicuos es marcadamente reducido y atribuye mucha de la energía a términos de torsión de orden bajo más que a las interacciones de van der Waals.

En un sistema plano la separación  $\pi$ - $\sigma$  es una buena aproximación, la cual ha sido bien estudiada y justificada. Sin embargo cuando el sistema es deformado de la planaridad, esta aproximación se aleja de la pendiente. En la aproximación MMP1 se asume que la separación  $\pi$ - $\sigma$  es válida y las constantes de fuerza son obtenidas para sistemas planos, incluyendo que si el sistema es deformado de la planaridad la constante de fuerza no cambia, simplemente se mueve a un lugar diferente en la curva de energía potencial. Por lo tanto, los sistemas no planos también pueden ser bien tratados por este método y existe fundamento para el caso, al menos para distorsiones pequeñas o moderadas. En la aproximación MMP1, se hace la corrección para obtener resultados para sistemas planos, mediante el uso de dos relaciones lineales: i) entre el orden de enlace y la longitud natural del enlace y ii) entre el orden de enlace y las constantes de fuerza de deformación del enlace. El problema de la función del potencial de torsión,  $V_\tau$ , para un sistema conjugado es más complejo. Para cada enlace se ha definido una cantidad llamada energía de conjugación,  $E_c$ , la cual es proporcional al orden de unión para un determinado enlace,

$$E_c = 2\rho_{ij}\beta_{ij} \quad (3.20)$$

donde  $\rho_{ij}$  es el orden del enlace y  $\beta_{ij}$  la integral de resonancia entre los átomos  $i$  y  $j$ . El factor 2, resulta de la doble ocupación de los orbitales. Como hay torsión en el enlace, ambos  $\rho_{ij}$  y  $\beta_{ij}$ , en general se aproximan a cero. Por tal razón,  $E_c$  es proporcionalmente aproximada a  $\rho_{ij}^2$ . Las barreras rotacionales para el etileno, estilbeno y butadieno fueron adaptadas a esta función y una constante de proporcionalidad fue obtenida. De tal forma que esta aproximación funciona

razonablemente bien para una gran variedad de sistemas no planos. MMP1 utiliza el campo de fuerza auto-consistente de electronegatividad variable (VESCF, *variable electronegativity SCF*) calculado para sistemas  $\pi$ . Los carbonos insaturados no tienen asignado el valor atómico para el potencial de ionización para un orbital  $p$ , sino que puede ser un valor dependiente del sustituyente y también de la densidad  $\pi$  sobre el carbono. Mientras que la modificación es superior al estándar de la aproximación SCF para el cálculo del espectro electrónico, ambos métodos son esencialmente los mismos para el cálculo de las estructuras. El método MMP1 proporciona buenas geometrías, pero hasta este punto era difícil calcular calores de formación. Los cálculos fueron posibles, pero el desarrollo de los conjuntos de parámetro no fue consistente con el del estudio de moléculas conjugadas.<sup>135</sup>

En PCMODEL, las rutinas  $\pi$ -VESCF han sido modificadas para especies de capa abierta y una mejora importante para los cálculos de calor de formación fue introducida. MMX es un campo de fuerza que incluye parámetros para metales de transición<sup>\*\*\*</sup> y ha aumentado su base de datos.<sup>136</sup> Por lo tanto puede ser aplicado a un gran número de moléculas orgánicas e inorgánicas. La versión utilizada en este trabajo, reconoce más de 60 diferentes tipos de átomos incluyendo radicales, aniones, cationes y átomos en estado de transición.

En general, los cálculos con un campo de fuerza empírico proporcionan una buena aproximación con un resultado rápido y confiable de la geometría molecular. La utilización de MMX para la optimización de la geometría, a proporcionado buenos resultados en longitudes y ángulos de unión.<sup>5,20</sup> En la literatura se encuentran resultados consistentes y publicaciones en las que se evalúa a la mecánica molecular en general,<sup>137</sup> tomando en consideración que se han desarrollado diferentes campos de fuerza. En conclusión, ésta es la mejor aproximación para resolver el problema de un método que estime la energía de

---

<sup>\*\*\*</sup> Dado que la mayoría de los compuestos de coordinación están formados por constituyentes orgánicos, la tendencia ha sido adaptar los campos de fuerza orgánicos para admitir la adición de iones metálicos. De hecho todos los cálculos realizados para compuestos de coordinación han sido hechos con códigos MM orgánicos extendidos.<sup>136</sup>

un sistema molecular de manera económica, fácil y con gran aproximación a la exactitud. La utilización de las coordenadas MMX disminuye el tiempo en cálculos posteriores más sofisticados, por lo tanto el cálculo con MMX resulta muy útil para un primer acercamiento ya que puede predecir estructuras rápidamente, antes de proseguir a realizar un cálculo más costoso; o bien puede ayudar a la evaluación previa del estudio de una barrera de rotación.

### 3.3. MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS<sup>104,138-140</sup>

Los métodos semiempíricos están basados en el método de Hartree-Fock, pero consideran la separación del hamiltoniano electrónico en dos partes: *core* ( $\hat{H}^{\text{core}}$ ) y valencia ( $\hat{H}^{\text{val}}$ ), y entonces la ecuación (3.3) es escrita como

$$(\hat{H}^{\text{core}} + \hat{H}^{\text{val}})\Psi^{\text{elec}}(r, R) = E^{\text{ef}}(R)\Psi^{\text{elec}}(r, R). \quad (3.21)$$

De este modo, las integrales que involucran los orbitales de las capas internas son reemplazadas por parámetros que han sido determinados experimentalmente o mediante cálculos *ab initio*. Los núcleos y los electrones del *core* son tratados como una entidad, conocida como potencial interno. Un cálculo semiempírico toma en cuenta sólo los electrones de valencia, utilizando conjuntos de base mínima y el número mínimo de funciones necesarias para representar a los electrones. Éstos también incluyen aproximaciones específicas definidas para cada método en particular, como simplificar el número de integrales de traslape y de repulsión interelectrónica.

Los métodos semiempíricos son variados y han sido desarrollados a partir de dos consideraciones básicas distintas: a) las aproximaciones que sólo toman en cuenta los electrones  $\pi$  (método de Hückel<sup>141</sup> y método PPP<sup>142-144</sup>) y b) las que incluyen todos los electrones de la capa de valencia (CNDO,<sup>145,146</sup> INDO,<sup>147</sup> NDDO,<sup>145</sup> Hückel extendido,<sup>148</sup> MINDO/3,<sup>149,150</sup> MNDO,<sup>151</sup> AM1,<sup>152</sup> PM3,<sup>153,154</sup> SINDO1,<sup>155</sup> INDO/1<sup>156,157</sup> y ZINDO<sup>156-158</sup>).



Los métodos semiempíricos son los más apropiados en el estudio de sistemas medianos y grandes, pues el costo computacional de realizar un cálculo HF (*ab initio*) crece, a la cuarta potencia, con el número de funciones de base ( $\phi$ ).<sup>140</sup> Los métodos semiempíricos, por el contrario, minimizan este costo al reducir el número de integrales por calcular. En algunas ocasiones, para moléculas con un gran número de átomos (mayores que el hidrógeno), llegan a ser los únicos métodos mecánico-cuánticos computacionalmente prácticos. También se utilizan como un primer paso en cálculos *ab initio* de sistemas muy grandes. Por ejemplo, para obtener una mejor estructura de partida sobre una molécula con un gran número de átomos, para cálculos HF o de DFT posteriores o bien para obtener una descripción cualitativa de la misma (orbitales moleculares, cargas atómicas o modos vibracionales). Debe tenerse en cuenta que los métodos semiempíricos predicen tendencias y, únicamente, son un referencia cualitativa y no cuantitativa. Su mejor aplicación es para sistemas moleculares en estado basal para los cuales los métodos semiempíricos están muy bien parametrizados y calibrados con gran precisión en lo que se refiere a moléculas orgánicas, principalmente. Una gran limitante es que sólo pueden ser utilizados para sistemas cuyos parámetros han sido desarrollados para todos los átomos que los componen. Tampoco incluyen en buena forma las interacciones asociadas con hidrógenos y son muy pobres para describir estructuras de transición.

En este trabajo como una primera aproximación semiempírica se utilizaron los métodos PM3 y ZINDO incluidos en los paquetes MOPAC6.0<sup>159</sup> y Biosym/MSI,<sup>160</sup> respectivamente.

### 3.3.1. PM3

PM3 (*Parametric Method Number 3*) es una reparametrización realizada por Stewart,<sup>153,154</sup> de MNDO<sup>151</sup> (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*). MNDO, a su vez, proviene de la mejora de otros métodos, éste utiliza únicamente parámetros monoatómicos y ha sido aplicado con éxito. Por ejemplo, para la optimización de geometrías, restringidas y no restringidas, con y sin simetría, la localización de estados de transición por el uso de coordenadas de reacción, la

minimización de gradiente, el cálculo de frecuencias vibracionales, la predicción de polarizabilidades e hiperpolarizabilidades y a otras muchas propiedades. Sin embargo, MNDO no puede reproducir enlaces de hidrógeno. Con la finalidad de corregir el problema se asignó a cada átomo un número de gaussianas esféricas propuestas para imitar los efectos de correlación, dando así origen al método AM1 (*Austin Model 1*).<sup>152</sup> Pese a que AM1 resuelve el problema, requiere de un mayor número de parámetros, de 13 a 16 por átomo muy por arriba de los 7 originales. La obtención de los parámetros para MNDO, AM1 y métodos anteriores, requerían de una considerable intuición química y en principio debería obtenerse un aumento en la velocidad del proceso de optimización.

Basado en un método sistemático y con una parametrización independiente, PM3 emplea la primera y la segunda derivadas de todos los valores calculados para los datos de referencia a la velocidad de optimización. Los parámetros fueron optimizados utilizando una rutina de optimización automática<sup>153</sup> que utiliza un conjunto grande de datos moleculares de referencia. PM3 admite 12 elementos para ser optimizados simultáneamente.<sup>154</sup>

En PM3 se reducen sustancialmente los errores de MNDO en cálculos de calores de formación, geometría molecular y momentos dipolares; y está parametrizado para H, Be, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Ge, As, Se, Br, Sn, Te, I, Pb, Bi, Mg, Zn, Cd y Hg.<sup>159</sup> PM3 es un método semiempírico propuesto para el estudio de estructuras y reacciones químicas. El hamiltoniano semiempírico es utilizado en la parte electrónica del cálculo para obtener orbitales moleculares, calores de formación y geometrías moleculares. A partir de los cuales, PM3 puede calcular espectro vibracional, cantidades termodinámicas, radicales, iones y polímeros o estudiar reacciones químicas y estados de transición. Además, PM3 puede realizarse con interacción de configuraciones.

Se han analizado los valores calculados y experimentales para 657 moléculas que contienen únicamente hidrógeno y átomos de la primera serie (C, N y O).<sup>154</sup> Encontrándose que PM3, en promedio tienen un error de 8 kcal/mol en calores de formación, 3.9° en ángulos de enlace, 0.036 Å en longitudes de enlace, 0.38 D en momentos dipolares y de 0.5 a 0.8 eV en potenciales de ionización.

El método PM3 está desarrollado para describir sistemáticamente enlaces de hidrógeno intermoleculares en moléculas polares pequeñas. La geometría de los sistemas que contienen enlaces de hidrógeno concuerda con observaciones espectroscópicas de alta resolución, datos de difracción electrónica en gases y cálculos *ab initio*. La principal limitación de PM3 al respecto, es la subestimación de las longitudes de los enlaces de hidrógeno (0.1-0.2 Å) para algunos sistemas y la sobreestimación de las energías de dicho enlace (por aproximadamente 1 o 2 kcal/mol).<sup>161</sup> De tal forma que, tiene la habilidad de predecir enlaces de hidrógeno intermoleculares razonables en sistemas que contienen átomos de N, O y F. Sin embargo, PM3 es un método que de manera general da buenos resultados, pero en casos particulares puede presentar una inexplicable falla.

PM3 ha sido ampliamente utilizado en estudios teóricos de estructura y reactividad molecular, originalmente empleaba un conjunto básico *sp*, pero no incluían orbitales *d*. Por lo tanto, no podía ser aplicado al estudio de moléculas que contienen metales de transición o elementos hipervalentes en los cuales la importancia de los orbitales *d* está bien documentada a niveles *ab initio*. Por ello Thiel y Voityuk, realizaron una extensión del formalismo de MNDO para los orbitales *d*,<sup>162</sup> MNDO/*d*. La extensión de la parametrización en MNDO/*d* fue dada para Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Br, I, Zn, Cd y Hg.

Al comienzo de este trabajo de investigación, PM3 fue elegido para estudiar al ligante, debido al considerable tamaño de las moléculas estudiadas; además, en trabajos anteriores<sup>5,20</sup> había proporcionado buenos resultados. Sin embargo, PM3 presenta ciertos problemas en la descripción de los átomos de nitrógeno; éstos importantes en la molécula del 2gb. Respecto a la optimización de los átomos de nitrógeno, se sabe que las uniones peptídicas (-HNCO-) son casi planas y normalmente adoptan una configuración *trans* respecto a los átomos de hidrógeno y oxígeno, los cuales se orientan opuestamente sobre el enlace C-N.<sup>159</sup> Experimentalmente la barrera de interconversión de la N-metilacetamida es aproximadamente de 14 kcal/mol, pero PM3 proporciona valores mucho menores. El bajo valor de la barrera puede ser un indicio de la tendencia de los métodos semiempíricos, específicamente PM3 y MNDO, de generar nitrógenos piramidales.

### 3.3.2. ZINDO

ZINDO se originó por el esfuerzo de adecuar un modelo para el estudio de compuestos que contienen metales de transición. Desde 1979, Zerner y colaboradores,<sup>140,156,157,163-171</sup> han publicado diversos artículos que describen de manera amplia el examen de un método semiempírico de orbitales moleculares capas de producir información útil sobre la estructura electrónica de compuestos que incluyan metales de transición. Utilizando como base el modelo INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*)<sup>147</sup> e incluyendo integrales que involucren orbitales atómicos tipo *d*, han logrado describir de manera exitosa propiedades de una gran variedad de compuestos que contienen metales transicionales. De estos trabajos ha resultado un programa computacional semiempírico denominado ZINDO (*Zerner's INDO*).<sup>160</sup>

La versión de ZINDO utilizada en este trabajo, está parametrizada para los primeros 30 elementos, Br, I y los elementos hasta la segunda serie de transición; tiene un límite de 250 átomos y 1000 funciones base. ZINDO puede ser utilizado para calcular: energías totales de moléculas, energías y coeficientes de orbitales moleculares, momentos dipolo y cuadrupolo, potenciales de ionización, geometrías del estado basal y de estados de transición, cargas parciales atómicas y ordenes de enlace, polarizabilidades moleculares y espectro de absorción electrónica.

El programa semiempírico ZINDO es un método semiempírico HF para tratar metales de transición que sí está parametrizado para Co, Ni, Cu y Zn (presentes en los compuestos estudiados en este trabajo). Sin embargo, a pesar de tener un rango de parametrización mayor que PM3, ZINDO produce estructuras ligeramente inferiores pues el conjunto de parámetros aunado al hamiltoniano NDDO<sup>SSS</sup> (*neglect of diatomic overlap*)<sup>145</sup> utilizado en MOPAC son un factor de peso, ya que PM3 fue específicamente concebido para producir calores de formación y estructuras moleculares razonablemente aproximados. Las geometrías calculadas con ZINDO tienden a ser muy semejantes a las calculadas

---

<sup>SSS</sup> En NDDO todas las integrales bi-electrónicas di-céntricas que involucran nubes de carga alrededor de pares de orbitales sobre un átomo están contempladas.<sup>149</sup>

con MINDO/3. Además, ZINDO tiene la tendencia a formar redes o mallas de anillos pequeños<sup>160</sup> (ver apéndice F); característica observada ya en INDO/1,<sup>140</sup> especialmente en sistemas que contienen átomos de carbono.

Un simple cálculo SCF con ZINDO, no puede ser utilizado para predecir potenciales de ionización de moléculas que contienen metales de transición.<sup>172,173</sup> La relajación involucrada en remover un electrón de un orbital *d* localizado, es mucho mayor que la requerida para remover un electrón de un orbital molecular. Por lo tanto, las energías de los orbitales atómicos de los metales de transición son usualmente mucho menores en energía que las de los orbitales moleculares de los ligantes, aunque aquellos sean más fácilmente ionizados. En adición, las energías de los orbitales de los metales de transición con frecuencia son de capa abierta y por consiguiente corresponden a un potencial de Fock diferente al de capa cerrada. Por lo cual el negativo de la energía orbital no corresponde al potencial de ionización, a diferencia de los sistemas de capa cerrada.<sup>167</sup>

El modelo electrónico ZINDO no incluye funciones difusas, de aquí que algunos estados excitados no se reproduzcan bien. Los mejores resultados son para estados excitados con 2 eV menos en energía que el primer potencial de ionización. Similarmente, los resultados obtenidos para iones negativos pequeños no son tan buenos como aquellos para sistemas neutros. ZINDO es relativamente aproximado para iones positivos, donde no se requieren funciones difusas.

Como ZINDO utiliza solamente los electrones de valencia, aquellas propiedades químicas que dependan de los electrones de las capas internas no pueden ser calculadas. Por ejemplo, cuando se realiza un gráfico de la densidad de carga se pueden encontrar regiones cercanas a los núcleos de cada átomo pesado con una densidad electrónica con un valor de cero.

ZINDO puede utilizar una combinación de Hessianas aumentada<sup>169,171</sup> y geometría analítica. Éste es un método muy efectivo, pero el aumento de Hessianas requiere de aproximar segundas derivadas y eso genera un aumento en el tiempo de cálculo.

### 3.4. MÉTODOS AB INITIO<sup>104-108</sup>

La teoría *ab initio*<sup>\*\*\*\*</sup> describe como se resuelve la ecuación de Schrödinger<sup>104-107</sup> (3.1), emplea el hamiltoniano correcto para el sistema y tiene la finalidad de encontrar una solución a partir de los principios de la teoría cuántica (sección 3.1). Un cálculo *ab initio* es aquel que efectúa un tratamiento Hartree-Fock SCF para obtener el producto antisimétrico de las funciones monoeléctricas  $\psi_i$  que minimicen la integral  $\langle \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle$ , donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano verdadero.

Para obtener las funciones monoeléctricas óptimas se utiliza el método variacional, el cual conduce al conjunto de ecuaciones de Roothaan-Hall (3.11-3.17). Las ecuaciones de Roothaan-Hall presentadas en la sección 3.1, corresponden a los sistemas de capa cerrada, en los que cada orbital molecular está doblemente ocupado y es descrito por la teoría Hartree-Fock restringida (RHF, *spin-restricted-Hartree-Fock*),<sup>174</sup> figura 3.4. Sin embargo, para los sistemas de capa abierta, los electrones no están asignados en su totalidad por pares en los orbitales; por lo tanto las ecuaciones de Roothaan-Hall necesitan modificarse. Como ejemplo de estos sistemas están los estados doblete (radicales libres) o triplete (diradicales), en los cuales hay un exceso de electrones  $\alpha$ .

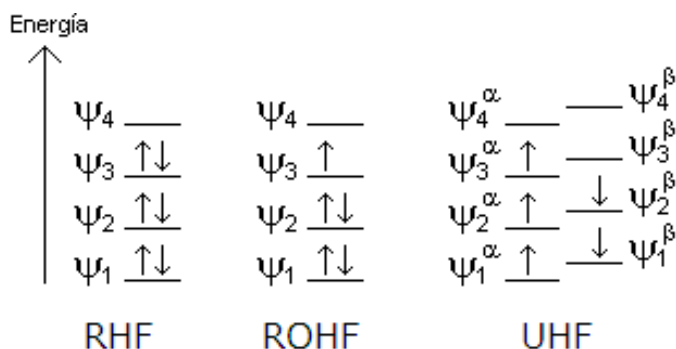


Figura 3.4. Diagramas de niveles de energía para los sistemas de capa cerrada (RHF) y capa abierta (ROHF y UHF). En cada caso la configuración electrónica es: RHF,  $(\psi_1\alpha)(\psi_1\beta)(\psi_2\alpha)(\psi_2\beta)(\psi_3\alpha)(\psi_3\beta)$ ; ROHF,  $(\psi_1\alpha)(\psi_1\beta)(\psi_2\alpha)(\psi_2\beta)(\psi_3\alpha)$ ; UHF,  $(\psi_1^\alpha\alpha)(\psi_1^\beta\beta)(\psi_2^\alpha\alpha)(\psi_2^\beta\beta)(\psi_3^\alpha\alpha)$ . Los electrones se representan con flechas,  $\uparrow = \alpha$  y  $\downarrow = \beta$ .

\*\*\*\* *Ab initio*, del latín "a partir de los primeros principios" o "a partir de los fundamentos".

La TOM sencilla puede ser extendida a sistemas de capa abierta por dos diferentes caminos: la teoría de Hartree-Fock restringida de capa abierta (ROHF, *restricted open-shell Hartree-Fock*) y la teoría de Hartree-Fock no restringida (UHF, *spin-unrestricted Hartree-Fock*).

La teoría ROHF utiliza un conjunto único de orbitales moleculares, algunos doblemente ocupados y otros ocupados por un solo electrón con espín  $\alpha$  (figura 3.4). Una función de onda ROHF para un radical, no incorpora el hecho físico de que los electrones con espín  $\alpha$  o  $\beta$  en cada orbital molecular responderán diferentemente a la presencia de un electrón  $\alpha$  desapareado en el orbital molecular ocupado por un solo electrón (SOMO, *singly occupied molecular orbital*). Los cálculos ROHF, al estar basados en un modelo físico incorrecto, requieren la construcción de operadores de energía múltiples para tratar las interacciones de los electrones dentro y entre los diferentes orbitales moleculares (sencilla y doblemente ocupados).<sup>175</sup> Los cálculos ROHF, generalmente proporcionan resultados no comparables con los experimentales, porque **frecuentemente conducen a un artificio llamado "ruptura de la simetría"**.<sup>175</sup>

La teoría UHF<sup>176</sup> es físicamente más correcta que la teoría ROHF y más fácil de implementar en el cálculo. La aproximación UHF asigna orbitales espaciales diferentes a los electrones  $\alpha$  y  $\beta$ . De este modo, hay dos grupos distintos de orbitales moleculares  $\psi_i^\alpha$  y  $\psi_i^\beta$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) (figura 3.3). Cada orbital doblemente ocupado  $\psi_i$  es reemplazado por dos orbitales distintos:  $\psi_i^\alpha$  y  $\psi_i^\beta$ . Un cálculo UHF utiliza un programa HF regular para efectuar conjuntos paralelos de cálculos HF en dos diferentes conjuntos de orbitales moleculares, uno conteniendo solamente los electrones  $\alpha$  y otro los electrones  $\beta$ . Los pares de orbitales moleculares UHF resultantes, que en un cálculo ROHF son idénticos, ahora tienen propiedades nodales similares pero difieren en el detalle espacial. Las funciones de onda UHF ofrecen distintos avances matemáticos sobre su contraparte ROHF. Por ejemplo, los códigos de derivación analíticos, los cuales son muy importantes en la optimización de la geometría, pueden ser utilizados con pocas modificaciones. Además, un grado de libertad adicional ausente en

RHOF, es construido dentro de la función de onda, los electrones de diferente espín pueden ocupar diferentes orbitales moleculares.

Como la función restringida es un caso especial de la función no restringida, entonces, del principio variacional se deduce que el valor optimizado de la energía no restringida tiene que estar por debajo del valor de la energía restringida. Por otra parte, las funciones no restringidas tienen la desventaja de que no son verdaderas funciones propias del operador de espín total; pues necesariamente son funciones de onda exactas poco probables. Las funciones de onda no restringidas que son designadas para los estados doblete (como en la figura 3.3) están contaminadas por las funciones correspondientes a los estados de multiplicidad de espín mayores (tales como los cuartetos).

En la teoría UHF, los dos conjuntos de orbitales moleculares son definidos por dos series de coeficientes,

$$\Psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \quad \text{y} \quad \Psi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i}^\beta \phi_\mu \quad (3.22)$$

Estos coeficientes son variados independientemente, lo cual conduce a las generalizaciones no restringidas de las ecuaciones de Roothaan-Hall:

$$\text{y} \quad \left. \begin{aligned} \sum_{v=1}^N (F_{\mu v}^\alpha - \epsilon_i^\alpha S_{\mu v}) c_{\mu i}^\alpha &= 0 \\ \sum_{v=1}^N (F_{\mu v}^\beta - \epsilon_i^\beta S_{\mu v}) c_{\mu i}^\beta &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad \text{para } \mu = 1, 2, \dots, N; \quad (3.23)$$

donde las matrices de Fock están definidas como

$$F_{\mu\nu}^\alpha = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N [(P_{\lambda\sigma}^\alpha + P_{\lambda\sigma}^\beta)(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^\alpha(\mu\lambda|\nu\sigma)]$$

y

$$F_{\mu\nu}^\beta = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N [(P_{\lambda\sigma}^\alpha + P_{\lambda\sigma}^\beta)(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^\beta(\mu\lambda|\nu\sigma)]. \quad (3.24)$$

Así mismo, la matriz de densidad también está definida en dos partes:



$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{\text{HOMO}_{\alpha}} c_{\mu i}^{\alpha*} c_{\nu i}^{\alpha} \quad \text{y} \quad P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_{i=1}^{\text{HOMO}_{\beta}} c_{\mu i}^{\beta*} c_{\nu i}^{\beta} \quad (3.25)$$

Las integrales  $S_{\mu\nu}$ ,  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  y  $\mu\nu|\lambda\sigma$  en (3.23) y (3.24) que aparecen en las ecuaciones UHF, son las mismas que las anteriormente definidas para las ecuaciones de Roothaan-Hall (3.12, 3.14 y 3.18) de un sistema de capa cerrada.

Las funciones de onda UHF ofrecen distintos avances matemáticos sobre su contraparte ROHF, e invariablemente los cálculos UHF resultan en menores energías totales que ROHF. Aún más importante, las funciones de onda UHF incorporan propiedades físicas que están ausentes en ROHF. Un cálculo UHF permite modelar propiedades experimentalmente observadas, como “la polarización de espín”, en moléculas de capa abierta, lo cual no puede ser reproducido con ROHF.

En la sección 3.1 se mencionó que los procedimientos HF no explican adecuadamente la correlación del movimiento electrónico, pues para resolver el problema se han creado modelos más elevados para sustituir las teorías RHF y UHF, usando un determinante de la función de onda múltiple. Estos modelos son completamente distintos y se utilizan para la mejora en el conjunto básico. Sin embargo, es importante reconocer que el uso de un conjunto básico pequeño puede limitar la fracción de la energía de correlación total obtenible al nivel de las técnicas de determinante múltiple elaboradas.<sup>177</sup> Las dos técnicas que han sido ampliamente usadas son la interacción de configuraciones (*configuration interaction*, CI)<sup>178,179</sup> y la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset.<sup>179-182</sup> La primera es variacional pero no consistente en el tamaño, mientras que la segunda es consistente en tamaño pero no variacional. Sin embargo, al igual que la elección del conjunto básico, la decisión de utilizar un método que incluya correlación electrónica es finalmente determinada por consideraciones prácticas.

Los cálculos *ab initio* se realizaron utilizando la versión PCGAMESS<sup>183</sup> del paquete GAMESS (US).<sup>184,185</sup> GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*), no es el único paquete con un programa *ab initio*, sin embargo, la facilidad de acceso fue uno de los motivos de su elección.

Es un paquete computacional de química cuántica *ab initio* desarrollado en 1980<sup>185</sup> a partir de HONDO5,<sup>186,187</sup> pero nuevas capacidades y algoritmos han sido implementados hasta la fecha; por lo que es posible una amplia variedad de cálculos químico-cuánticos. PCGAMESS es principalmente un programa *ab initio* que calcula distintas funciones de onda (SCF, RHF, UHF, ROHF), también incluye funciones de onda semiempíricas con la introducción de porciones seleccionadas de MOPAC6.0 (MNDO, AM1 o PM3), así como también hace cálculos de correlación electrónica y post-Hartree-Fock (CI, MPn y correcciones a la energía) y en las últimas versión se han introducido cálculos de DFT.

Con PCGAMESS, los cálculos *ab initio* pueden tratar todos los electrones explícitamente u omitir orbitales de las capas internas a través del uso de **potenciales del "core"** efectivos, ECPs (*effective core potentials*).<sup>188-193</sup> Las moléculas pueden contener cualquier átomo desde Z=3 (Li) hasta Z=105 (Ha). Ellos se construyen con todos los electrones o conjuntos básicos ECPs para elementos del Li al Rn, con excepción de los lantánidos. El uso de ECPs con metales de transición tiene ciertas limitaciones y su aplicación debe estar bien justificada.<sup>193,194</sup>

PCGAMESS calcula propiedades estándar para cualquier función de onda: momentos dipolo, cuadrupolo y octopolo, potencial electrostático, campo eléctrico, gradiente de campo eléctrico, densidad electrónica, densidad de espín, análisis de población de Mulliken y de Löwdin, entre otras.

Las cargas atómicas pueden ser calculadas por el método de Mulliken.<sup>195-198</sup> La población de Löwdin es obtenida por el uso de la fórmula de Mulliken después de la transformación de la función de onda a una base simétricamente ortogonal.<sup>199</sup>

El potencial electrostático molecular generado por una molécula tiene una fuerte influencia sobre las interacciones moleculares y las reacciones químicas. En particular, el potencial electrostático molecular (MEP, *molecular electrostatic potential*)<sup>200,201</sup> puede ser calculado relativamente fácil para moléculas grandes y es frecuentemente utilizado para la representación de la forma molecular y las interacciones estéricas entre regiones polares de moléculas. Para cualquier

conformación específica de una molécula, la función MEP,  $V_{MEP}(r)$ , producida en el punto  $r$  es calculada a partir de las cargas nucleares,  $Z_{ij}$ , los vectores normales de la posición nuclear,  $R_{ij}$ , y la función de densidad de carga electrónica,  $\rho(r)$ , como sigue,

$$V(r) = \sum \frac{Z_i}{|r - R_i|} - \int \left[ \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \right] dr' \quad (3.26)$$

donde la integración en el segundo término es sobre todo el espacio y  $r'$  es la variable de integración. La densidad de carga electrónica  $\rho(r)$  y el potencial  $V_{MEP}(r)$  están relacionados por la ecuación de Poisson:

$$\Delta V_{MEP}(r) = 4\pi\rho(r). \quad (3.27)$$

Con PCGAMESS se pueden hacer estudios sobre efectos del disolvente mediante diferentes modelos: potencial de fragmento efectivo, (EFP, effective fragment potential),<sup>202,203</sup> el campo de reacción autoconsistente (SCRF, *self-consistent reaction field*)<sup>204-208</sup> y el modelo del polarizado continuo (PCM, *polarizable continuum model*); en este trabajo se eligió el método continuo de PCM.<sup>209-221</sup> Para el cálculo adicional de propiedades moleculares no incluidas en PCGAMESS, éste puede interactuar con distintos paquetes y uno de ellos es el método de orbital de enlace natural (NBO, *natural bond orbital*),<sup>222-235</sup> el cual analiza las poblaciones e hibridaciones por medio de pares electrónicos localizados.

PCGAMESS puede utilizar una base arbitraria de gaussinas de tipo *spdfg* para el cálculo de la energía o del gradiente, sin embargo existen algunas restricciones, por ejemplo, las hessianas analíticas están limitadas a los conjuntos de base *spd*. El programa no puede exceder a un total de 500 átomos. El número total de capas no puede ser mayor de 1000, conteniendo no más que 5000 primitivas gaussinas de simetría única. Cada contracción no puede contener más de 30 gaussians. El máximo número de funciones de base contraídas es 2047.

### 3.4.1. POLARIZABLE CONTINUUM MODEL (PCM)<sup>209-221</sup>

Éste introduce los efectos del disolvente aplicando los principios de la mecánica cuántica y representa uno de los métodos más exactos entre las distintas teorías que utilizan una descripción continua del disolvente.<sup>209-210</sup> Conjuga simultáneamente la resolución del problema mecánico cuántico (la determinación de la función de onda del soluto) con el problema electrostático clásico (la evaluación de la energía de interacción entre soluto y disolvente). El formalismo PCM representa el campo del disolvente mediante una carga de superficie aparente aproximada y define una cavidad molecular realista formada por la unión de esferas centradas sobre cada átomo de soluto. El soluto se incluye en la cavidad al ser inmerso en el dieléctrico. PCM permite poner los efectos del disolvente dentro de la cavidad calculando de una manera completamente aproximada, mediante un tratamiento más exacto de la interacción electrostática con el medio circundante. Cuando la molécula de soluto es colocada en la cavidad rodeada por el dieléctrico polarizado infinito, el hamiltoniano molecular es modificado por la presencia del disolvente

$$\hat{H}_{sol} = \hat{H}_0 + \hat{V}_\sigma \quad (3.28)$$

$\hat{H}_0$  es el hamiltoniano del soluto aislado (incluyendo los términos de repulsión nuclear) y  $\hat{V}_\sigma$  es un operador que depende linealmente de la función de onda del soluto y está expresado en términos de las cargas de polarización aparente distribuidas sobre la superficie de la cavidad.

Las cargas distribuidas en la superficie de la cavidad, debido a la polarización del medio dieléctrico perturbado por la presencia del soluto inducen un campo de reacción. El efecto de dicho campo es modelado por un conjunto de cargas de polarización inducidas (cargas virtuales),  $\sigma(r)$ , distribuido apropiadamente sobre la superficie  $S$  del dieléctrico. La densidad de carga virtual para cada punto  $r$  localizado sobre  $S$ , es

$$\sigma(r) = \frac{1 - \epsilon}{4\pi\epsilon} \frac{\partial}{\partial n} [V_p(r) + V_\sigma(r)]_{S_-} \quad (3.29)$$

donde  $V_p(r)$  es el potencial electrostático debido a la distribución de carga del soluto y  $V_\sigma(r)$  es un potencial debido a las cargas virtuales. La suma de ambos potenciales proporciona el potencial electrostático total,  $V(r)$ , en un punto  $r$

$$V(r) = V_p(r) + V_\sigma(r). \quad (3.30)$$

La derivada es una sobreprotección normal mono evaluada sobre el sitio del soluto en la interfase (indicada por el subíndice  $S_-$ ).<sup>210-214</sup> El potencial creado por las cargas virtuales distribuidas en la superficie es

$$V_\sigma(r) = \int_S \frac{\sigma(r')}{|r - r'|} d^2S \quad (3.31)$$

donde  $r'$  es un punto sobre la superficie  $S$ . Las integrales de superficie son calculadas como sumas sobre elementos de superficie finita, llamados mosaicos de superficie (son pequeños bloques). El tamaño típico de un mosaico PCM está entre 0.1 y 0.4 Å (para elementos de pequeños a grandes) y se utiliza si es necesario. Cada mosaico o bloque  $i$  es una porción de la superficie esférica que está caracterizada por el área,  $A_i$ , y la posición del punto central.

Además de las contribuciones de los movimientos de vibración, rotación y translación del núcleo del soluto, la energía libre del soluto, ( $G_{sol}$ ), en disolución puede ser dividida en cuatro términos:

$$G_{sol} = G_{el} + G_{cav} + G_{disp} + G_{rep} \quad (3.32)$$

donde,  $G_{el}$  conjunta las contribuciones electrostáticas a la energía libre,

$$G_{el} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_0 + \frac{1}{2} \hat{V}_\sigma | \Psi \rangle \quad (3.33)$$

$\Psi$  es la función de onda normalizada del soluto. La porción electrostática de la energía libre de solvatación,  $\Delta G_S^\circ$ , queda entonces definida como:

$$\Delta G_S^\circ = \langle \Psi | \hat{H}_0 + \hat{V}_\sigma | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \int V(r) [\rho_n(r) + \rho_e(r)] d^3r - G_g^\circ \quad (3.34)$$

donde  $\rho_n$  y  $\rho_e$  son la densidad electrónica y nuclear del soluto.  $G_{cav}$ ,  $G_{disp}$  y  $G_{rep}$  solamente afectan la energía del soluto y no relacionan a la función de onda.  $G_{cav}$  representa la energía necesaria para formar la cavidad adecuada en el disolvente

y es calculada mediante una adaptación a solutos no esféricos derivada de la teoría de la esfera dura.<sup>221</sup>  $G_{cav}$ , es expresada como la suma sobre las esferas que forman la cavidad:

$$G_{cav} = \sum_i^{esferas} \frac{A_i}{4\pi R_i^2} G_i^{ES} \quad (3.35)$$

donde,  $G_i^{ES}$  es la energía de cavitación de la  $i$ -ésima esfera de radio  $R_i$  en un fluido de esferas duras de acuerdo con la expresión de Pierotti;  $A_i$ , el área de la porción de la esfera  $i$  que está expuesta al disolvente. La relación  $A_i / 4\pi R_i^2$  es una medida de la fracción de la esfera  $i$  que no está embebida dentro de otras esferas y la  $\sum_i A_i$  corresponde a la superficie de van del Waals.  $G_{disp}$  y  $G_{rep}$  representan la energía libre de dispersión soluto-disolvente y la parte de las interacciones soluto-disolvente no incluidas en la energía de cavitación, respectivamente.

En suma, por reducción de la descripción de tales efectos a un conjunto de operadores mono electrónicos, PCM puede ser fácilmente aplicado a diversos niveles de teoría, así como incluir varios conceptos y aproximaciones proporcionadas por la teoría cuántica. El procedimiento PCM ha sido extendido a dieléctricos no homogéneos y anisotrópicos,<sup>182</sup> para casos en los cuales se ha de considerar también a las cargas de polarización en el tamaño del disolvente.

#### 3.4.2. NATURAL BOND ORBITAL (NBO)<sup>222-235</sup>

El análisis NBO se originó como una técnica para estudiar los efectos de la hibridación y la covalencia en funciones de onda poliatómicas. Los orbitales de enlace natural (NBOs, *natural bond orbitals*)<sup>224</sup> fueron concebidos como un conjunto base "químico", en el cual los enlaces localizados y los pares electrónicos no enlazantes se consideran como la unidades fundamentales de la estructura molecular. El NBO para un enlace localizado entre los átomos A y B,  $\phi_{AB}$ , está formado directamente por los orbitales híbridos ortonormales  $h_A$  y  $h_B$ , llamados orbitales híbridos naturales (NHOs, *natural hybrid orbitals*)

$$\phi_{AB} = c_A h_A + c_B h_B, \quad (3.36)$$

y los híbridos naturales están compuestos de un conjunto de orbitales atómicos de la capa de valencia (NAOs, *natural atomic orbitals*)<sup>225</sup> optimizados para la función de onda elegida. Un hecho distintivo de las funciones de onda naturales **(análogas a los “orbitales clásicos” con la acepción de** deslocalización de Löwdin<sup>236</sup>), es el requerimiento simultáneo de ortonormalidad y ocupación máxima, lo cual conduce a expresiones compactas para las propiedades atómicas y de enlace. Las funciones de onda *ab initio* transformadas a la forma NBO, tienen como fundamento cumplir con los conceptos de la estructura de Lewis y con el modelo básico de hibridación de enlace y polarización de Pauling-Slater-Coulson.<sup>237-239</sup> Por lo tanto, los NBOs ocupados,  $\varphi_{AB}$ , de la estructura natural de Lewis están bien adaptados para describir los efectos de covalencia en las moléculas. Sin embargo, la transformación general de los NBOs también genera un conjunto de orbitales no ocupados en la estructura formal de Lewis; los cuales pueden ser utilizados para describir efectos no covalentes. De los orbitales desocupados, los más importantes son los antienlaces,  $\varphi^*_{AB}$

$$\varphi^*_{AB} = c_B h_A - c_A h_B, \quad (3.37)$$

provenientes del mismo conjunto de híbridos atómicos en la capa de valencia que se usan para formar las funciones de enlace  $\varphi_{AB}$  (ecuación 3.36). Las ocupaciones mínimas de estos antienlaces corresponden, en la teoría HF, a desviaciones irreducibles del modelo idealizado de Lewis, de tal forma que son pequeñas correcciones no covalentes al modelo de enlaces covalentes localizados.

La energía asociada con los antienlaces puede ser numéricamente evaluada por la omisión de estos orbitales del conjunto básico y recalculando la energía total para determinar la energía variacional mínima asociada. De este modo se obtiene una descomposición de la energía total  $E$  en sus componentes asociadas con las contribuciones covalentes ( $E_{\varphi\varphi} = E_{\text{Lewis}}$ ) y no covalentes ( $E_{\varphi\varphi^*} = E_{\text{no-Lewis}}$ ),

$$E = E_{\varphi\varphi} + E_{\varphi\varphi^*}. \quad (3.38)$$

En las ecuaciones (3.36-3.38), los símbolos " $\varphi$ " y " $\varphi^*$ " son utilizados en forma genérica para referirse a orbitales llenos y vacíos de la estructura formal de Lewis. Sin embargo, dependiendo de cada caso específico, los orbitales pueden ser:

i. Orbitales ocupados: enlaces tipo  $\sigma$  o  $\pi$  ( $\sigma$ ,  $\pi$ ), orbitales del core ( $c$ ) y orbitales no enlazantes ( $n$ ).

ii. Orbitales desocupados: antienlaces tipo  $\sigma$  o  $\pi$  ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ), orbitales no enlazante desocupados ( $n^*$ ) y orbitales de Rydberg <sup>††††</sup> de las capas de extravalencia ( $r^*$ ).

En (3.38) las contribuciones no covalente  $E_{\varphi\varphi^*}$  son típicamente mucho menores al 1% de la contribución covalente  $E_{\varphi\varphi}$ , reflejándose así el dominio de los componentes tipo Lewis de los enlaces.

En el análisis NBO, la función de onda electrónica es expresada en términos de dos conjuntos de orbitales localizados: un conjunto de Lewis fuertemente ocupado y un conjunto no-Lewis débilmente ocupado.<sup>228</sup> La interacción de un orbital de enlace,  $\varphi$ , con uno de antienlace,  $\varphi^*$ , es definida como una interacción de deslocalización (figura 3.5); para estimar dicha interacción se emplea la teoría de perturbación de segundo orden y la energía de estabilización asociada con la deslocalización,  $\Delta E_{\varphi\varphi^*}^{(2)}$ , es estimada por

$$\Delta E_{\varphi\varphi^*}^{(2)} = P_{\varphi} \frac{\langle \varphi | \hat{F}_{\varphi\varphi^*} | \varphi^* \rangle^2}{\epsilon_{\varphi^*} - \epsilon_{\varphi}}, \quad (3.39)$$

donde  $P_{\varphi}$  es la ocupación del orbital donador,  $\varphi$  y  $\varphi^*$  los NBOs de enlace y antienlace,  $\epsilon_{\varphi}$  y  $\epsilon_{\varphi^*}$  las energías de los NBOs involucrados (son elementos fuera de la diagonal) y  $\hat{F}_{\varphi\varphi^*}$  es el operador de la matriz de Fock.

---

<sup>††††</sup> El conjunto de Rydberg, consiste de los orbitales formalmente desocupados. En el ambiente molecular, las ocupaciones de los últimos orbitales no son necesariamente cero, pero estos orbitales juegan solamente un papel secundario en la descripción de las densidades electrónicas asociadas con los átomos.



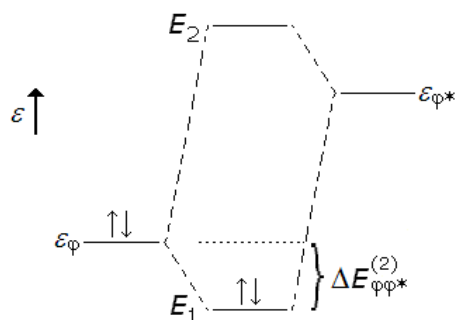


Figura 3.5. Interacción de perturbación donador-aceptor, que involucra un orbital de enlace,  $\phi$ , formalmente lleno y un orbital de antienlace,  $\phi^*$ , formalmente vacío.

Los efectos de deslocalización son identificados por la presencia de los elementos que se encuentran fuera de la diagonal, entre los dos conjuntos en la matriz de Fock (ecuación 3.39 y figura 3.5) y están asociados con las interacciones  $\phi \rightarrow \phi^*$  entre un orbital donador formalmente lleno y un orbital aceptor formalmente desocupado, y son denominadas interacciones tipo donador-aceptor, transferencias de carga o en forma general como interacciones base-ácido de Lewis. Una interacción del tipo  $\phi \rightarrow \phi^*$  es atractiva y no covalente, en tanto que una del tipo  $\phi \rightarrow \phi$  es repulsiva o covalente. Si la interacción (sea intra o intermolecular) involucra un orbital tipo  $\sigma$ ,  $\phi \rightarrow \sigma^*$ , se les refiere como hiperconjugación negativa.

Los NBOs de antienlace,  $\phi^*$ , no deben confundirse con los OMs virtuales de la TOM-SCF, ya que los OMs son estrictamente no ocupados y por lo tanto no juegan un papel importante en la función de onda u otra propiedad observable; sin embargo, los antienlaces NBO generalmente muestran ocupaciones distintas de cero y su contribución conduce a definir la minimización y los cambios en la energía de la función de onda.

El análisis NBO agrupa una secuencia de transformaciones para el conjunto básico de inicio (orbitales atómicos),  $\{\phi_i\}$ , a varios conjuntos básicos localizados naturales: orbitales atómicos (NAOs, *natural atomic orbitals*),<sup>226</sup>  $\{\Phi^{\text{NAO}}\}$ , orbitales híbridos (NHOs, *natural hybrid orbitals*),<sup>224</sup>  $\{\Phi^h\}$ , orbitales de enlace (NBOs, *natural bond orbitals*),<sup>224,228</sup>  $\{\Phi^{\text{NBO}}\}$ , y orbitales moleculares

localizados (NLMOs, *natural localized molecular orbitals*),<sup>227,240</sup>  $\{\Psi^{\text{NLMO}}\}$ ,

$$\{\phi_i\} \rightarrow \{\Phi^{\text{NAO}}\} \rightarrow \{\Phi^h\} \rightarrow \{\Phi^{\text{NBO}}\} \rightarrow \{\Psi^{\text{NLMO}}\}. \quad (3.40)$$

El NLMO asociado con un enlace localizado A-B,  $\phi^{\text{NLMO}}_{\text{AB}}$ , puede escribirse en función de los NBOs como

$$\phi^{\text{NLMO}}_{\text{AB}} \approx \phi_{\text{AB}} + \lambda\phi^*_{\text{CD}} + \dots; \quad (3.41)$$

donde  $\lambda$  es el coeficiente de contribución y corresponden a un elemento de la matriz de transformación NBO→NLMO. Subsecuentemente los conjuntos localizados pueden ser transformados a orbitales naturales deslocalizados (NOs, *delocalized natural orbitals*) u orbitales canónicos moleculares (CMO, *canonical molecular orbitals*):<sup>225</sup>

$$\{\Psi^{\text{NLMO}}\} \rightarrow \{\Psi^{\text{CMO}}\}. \quad (3.42)$$

Cada CMO,  $\psi_i^{\text{CMO}}$ , puede ser expresado en términos del conjunto ortonormal de NBOs completo  $\{\Phi^{\text{NBO}}\}$  por la ecuación:

$$\psi_i^{\text{CMO}} = \sum_{\mu=1}^{\text{NBOs}} a_{\mu i} \Phi_{\mu}^{\text{NBO}} \quad (3.43)$$

donde los  $a_{\mu i}$  son los coeficientes de contribución (los elementos de la matriz de transformación NBO→CMO) y determinan el porcentaje de contribución ( $100 \cdot |a_{\mu i}|^2$ ) de cada NBO en la expansión NBO→CMO de cada  $\psi_i^{\text{CMO}}$ . Cada coeficiente  $a_{\mu i}$  puede ser identificado con un NBO  $\phi_i$  de carácter enlazante ( $a^{\phi}_{\mu i}$ ), no enlazante ( $a^{\text{n}}_{\mu i}$ ) o antienlazante ( $a^{\phi^*}_{\mu i}$ ). Mediante la adición de los porcentajes de las contribuciones de cada tipo de NBO, se obtiene una medida conveniente de carácter total: enlazante ( $\phi$ ), no enlazante ( $\text{n}$ ) o antienlazante ( $\phi^*$ ). En su momento, éstos pueden ser descompuestos en las contribuciones de los centros atómicos individuales, conduciendo a una descripción detallada del "carácter enlazante átomo-átomo" de cada CMO.

La teoría NBO también contempla un método de análisis de población natural (NPA, *natural population analysis*)<sup>226</sup> desarrollado para calcular las cargas atómicas y la población de los orbitales de las funciones de onda moleculares en

un conjunto básico de orbitales atómicos. El análisis natural es una alternativa al análisis de población de Mulliken convencional, pues al parecer exhibe una estabilidad numérica superior y describe mejor la distribución electrónica en compuestos con carácter iónico elevado, por ejemplo en los sistemas que contienen átomos metálicos. El procedimiento NPA es más demandante en el tiempo de computadora, pero el costo adicional, comparándolo con la población de Mulliken, es relativamente menor. Las poblaciones de Löwdin son muy grandes, teniendo un valor máximo que no corresponde a la mayor diferencia de energía. Las poblaciones de Mulliken son más pequeñas, pero no obstante sobreestiman los efectos energéticos del orbital adicional. Las poblaciones de NPA son más pequeñas que las poblaciones de Mulliken, en al menos un orden de magnitud. Los cambios en la energía se reflejan en las poblaciones de los orbitales por sus cambios lineales cercanos.

El NPA genera los NAOs u orbitales atómicos naturales con una ocupación máxima y dependiendo de ésta son separados en: *i*) orbitales con ocupación alta, denominados la base mínima natural (NMB, *natural minimal basis*) y *ii*) todos los otros orbitales, llamados de base de Rydberg natural (NRB, *natural Rydberg basis*). La suma de las poblaciones atómicas sobre todos los NAOs centrados en un átomo particular, corresponde a la población atómica natural.

**Las repulsiones estéricas y el "volumen efectivo" asociado** a los átomos no enlazantes juega un papel importante en la teoría de las interacciones intra- e intermoleculares. Por lo tanto, resulta útil el concepto del análisis estérico natural (NSA, *natural steric analysis*), el cual evalúa la energía de intercambio debida a la repulsión de traslape (al intercambio estérico) con fundamento en un modelo físico bien establecido.<sup>241,242</sup> Así, la energía de intercambio debida a la repulsión,  $E_{\text{int}}^{\text{NBO}}$ , para un sistema es calculada como la suma de los cambios en la energía orbital relativa de los NBOs ortogonales individuales  $\{\Phi_i\}$ , de su contraparte de PNBOs preortogonales  $\{\Phi_i\}$ :

$$E_{\text{int}}^{\text{NBO}} = \sum_i \epsilon_i^{\text{int}}, \quad (3.44)$$

$$\varepsilon_i^{\text{int}} = F_{ii}^{\text{NBO}} - F_{ii}^{\text{PNBO}} \quad (3.45)$$

por lo tanto (3.44) queda como

$$E_{\text{int}}^{\text{NBO}} = \sum_i (F_{ii}^{\text{NBO}} - F_{ii}^{\text{PNBO}}) \quad (3.46)$$

donde  $F_{ii}^{\text{NBO}}$  (ortogonal) y  $F_{ii}^{\text{PNBO}}$  (no ortogonal) son los elementos en la diagonal de la matriz de Fock

$$F_{ii}^{\text{NBO}} = \langle \Phi_i | \hat{F} | \Phi_i \rangle \quad \text{y} \quad F_{ii}^{\text{PNBO}} = \langle \Phi_i | \hat{F} | \Phi_i \rangle. \quad (3.47)$$

La energía de intercambio estérico incluye efectos para todos los orbitales ocupados y, por lo tanto, típicamente contiene contribuciones para grupos covalentes (intra-enlaces). La aproximación de las interacciones de intercambio estérico,  $\varepsilon_{ij}^{\text{int}}$ , asociada al traslape entre dos NBOs,  $i$  y  $j$ , es determinada por

$$\varepsilon_{ij}^{\text{int}} = (F_{ii}^{\text{NBO}} - F_{ii}^{\text{PNBO}/2}) + (F_{jj}^{\text{NBO}} - F_{jj}^{\text{PNBO}/2}) \quad (3.48)$$

donde los orbitales PNBO/2 son el conjunto de los orbitales parciales  $\{\Phi\}$ , y los elementos en la diagonal de la matriz de Fock, quedan expresados como

$$F_{ii}^{\text{PNBO}/2} = \langle \Phi_i | \hat{F} | \Phi_i \rangle \quad \text{y} \quad F_{jj}^{\text{PNBO}/2} = \langle \Phi_j | \hat{F} | \Phi_j \rangle, \quad (3.49)$$

entonces la energía total de las interacciones estéricas de los pares  $ij$  queda expresada como

$$E_{\text{int}}^{ij} = \sum_{i < j} \varepsilon_{ij}^{\text{int}} \quad (3.50)$$

Por lo tanto, la energía de intercambio de la repulsión estérica entre dos átomos, enlaces o moléculas A y B es entonces

$$\Delta E_{\text{est}}^{\text{NBO}} = E_{\text{int}}^{\text{NBO}}(\text{A} - \text{B}) - [E_{\text{int}}^{\text{NBO}}(\text{A}) + E_{\text{int}}^{\text{NBO}}(\text{B})]_{\text{ref}} \quad (3.51)$$

Los valores de  $E_{\text{int}}^{\text{NBO}}$  son típicamente negativos para los NBOs de valencia y fuertemente positivos para los NBOs del *core*. La contribución neta positiva corresponde a una repulsión (energía de intercambio estérico de repulsión).

### 3.5. MÉTODOS DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD<sup>243-250</sup>

Por años, la teoría de la función de onda de Schrödinger ha sido el método de elección cuando se efectúan cálculos de estructura electrónica para un sistema químico. Sin embargo, la teoría de las funcionales de la densidad (DFT, *density functional theory*)<sup>243-250</sup> ha tenido un incremento en su popularidad, a lo que han contribuido la necesidad de incluir la correlación electrónica en cálculos para sistemas moleculares grandes y el desarrollo de aproximaciones más exactas para la funcional de la densidad de la energía de correlación.

La teoría de las funcionales de la densidad es equivalente a resolver la ecuación de Schrödinger, por lo tanto se le considera una teoría exacta para describir la estructura electrónica y las propiedades de la materia. La diferencia más importante entre DFT y la teoría de Schrödinger es el principal parámetro de interés; pues en vez de intentar conocer la función de onda ( $\Psi$ ) de un sistema y a partir de ella obtener toda la información posible sobre su estructura, utiliza la densidad electrónica ( $\rho_0$ ), la cual puede ser detectada experimentalmente, y con ella obtiene la información estructural del sistema. La ventaja es que la densidad depende únicamente de las tres coordenadas en el espacio,  $\rho_0(x,y,z)$ , mientras que la función de onda depende de las coordenadas de cada una de las  $N$  partículas del sistema. Partiendo de este principio, se puede decir que la energía del estado basal  $E_0$  es funcional (función de una función) de la densidad electrónica

$$E_0 = E_0[\rho_0(x,y,z)]. \quad (3.52)$$

Además, las cantidades de interés químico como la electronegatividad, la dureza, la blandura y los índices de reactividad, entre otras, están definidas realmente.

A pesar de ser un planteamiento antiguo, sólo en los últimos años se ha generalizado su uso. Con fundamento en el teorema de Hohenberg-Kohn<sup>243</sup> y desarrollada a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham,<sup>244</sup> la idea básica es considerar al sistema como un conjunto de  $N$  electrones sujeto a la influencia de su repulsión mutua y a la de un potencial monoeléctrico  $\hat{v}(r)$  de tal modo que,

el operador hamiltoniano del sistema es

$$\hat{H}^{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^N \frac{Z_\alpha}{|r_{i\alpha} - r_j|} + \sum_{i=1}^n v(r_i), \quad (3.53)$$

donde el potencial  $v(r_i)$ , denominado potencial externo (ya que tiene un origen externo al sistema de electrones), es la energía potencia entre el electrón  $i$  y los núcleos, y depende de las coordenadas ( $r$ ) del electrón  $i$  y de las coordenadas nucleares. Sin embargo, al utilizar un sistema con núcleos fijos, las coordenadas nucleares dejan de ser variables y la energía potencial  $v(r_i)$  depende solamente de las coordenadas electrónicas. El operador hamiltoniano (para el sistema de  $N$  electrones) queda determinado al especificar el número de electrones  $N$  y establecer el potencial externo  $v(r_i)$ , entonces se pueden determinar la función de onda y la energía del sistema al resolver la ecuación de Schrödinger, de la misma manera en que se hizo en la teoría *ab initio* (figura 3.6).

Pierre Hohenberg<sup>243</sup> y Walter Kohn<sup>244</sup> demostraron que la probabilidad de la densidad electrónica determina tanto el potencial externo como el número de electrones, y por lo tanto, la función de onda y la energía del sistema. De tal forma, que se puede decir que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir al sistema. El método más utilizado en la práctica es el de Kohn y Sham,<sup>244</sup> cuyo principio básico es la funcional de intercambio y correlación:

$$E_{IC}[\rho] = Q[\rho] - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{||r - r'||} dr dr' - T_s[\rho] \quad (3.54)$$

donde el término que sigue a  $Q[\rho]$  es la repulsión culómbica clásica. Como tanto  $Q[\rho]$ , y  $T_s[\rho]$  son funcionales de la densidad, también lo es  $E_{IC}[\rho]$ .

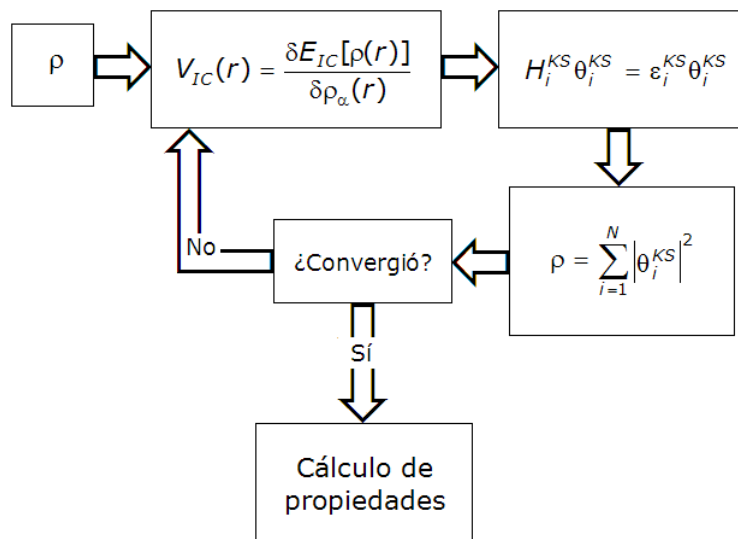


Figura 3.6. Diagrama de flujo de un cálculo DFT. Éste comienza con una densidad de partida,  $\rho$ , la cual usualmente se encuentra superponiendo las densidades calculadas de los átomos individuales en la geometría molecular. De esta  $\rho$  inicial, se estima el potencial de intercambio y correlación,  $V_{IC}(r)$ , y a partir de ahí se pueden obtener los orbitales de espín de Kohn-Sham,  $\theta_i^{KS}$ , (de la misma forma en que se hace en el método Hartree-Fock); una vez obtenidos los orbitales de KS, éstos son utilizados para encontrar una densidad electrónica, con lo que inicia un nuevo ciclo. Las iteraciones terminan cuando la diferencia en la densidad y en los orbitales es nula. Cuando el cálculo converge, se puede calcular la energía, ya que se conocen  $\rho$  y el funcional aproximado  $E_{IC}$ .

La ecuación secular es  $\sum_{s=1}^M c_{si} (H_{rs}^{KS} - \epsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0$  con  $r = 1, 2, \dots, M$ .

La teoría de DFT se desarrolló rápidamente como un procedimiento general para estudiar las propiedades físicas de las moléculas y las primeras aplicaciones se centraban en sistemas para los cuales la aproximación HF es particularmente inaplicable. La mayoría se efectuó para sistemas metálicos, dado que en tales casos la utilización de métodos *ab initio* es notoriamente compleja. Sistemas que pueden requerir un gran número de configuraciones electrónicas al ser descritos con las aproximaciones *ab initio* convencionales, pueden resultar no tan pesados ni costosos en tiempo de computadora al elegir trabajar con la densidad (DFT) y no con la función de onda (HF y post-HF); pues con DFT son descritos por una sola configuración. Los efectos de la correlación electrónica, ausentes en la aproximación HF, están también considerados en el tratamiento de las funcionales de la energía utilizadas en la teoría DFT. Por otra

parte, la reducción del problema a la solución de ecuaciones monoelectrónicas lleva a un importante avance numérico sobre los métodos *ab initio* que incorporan los efectos de la correlación.

En principio, los métodos DFT son capaces de tratar la tabla periódica completa con invariable facilidad y exactitud. No obstante, las aplicaciones en moléculas orgánicas e inorgánicas del grupo principal se popularizaron apenas en los años 90.<sup>251</sup> En la literatura científica ha habido un crecimiento sobre la comparación sistemática de las teorías DFT con los resultados experimentales y los tratamientos HF y Møller-Plesset (MP2).<sup>252-264</sup> Destaca el trabajo de Andzelm y Wimmer,<sup>252</sup> en el cual se analizan estructuras, frecuencias, energías y momentos dipolo para 45 moléculas orgánicas e inorgánicas pequeñas que contienen C, N, O, H y F. Los autores refieren que los resultados proporcionados por DFT, en muchos casos, son significativamente más cercanos a los experimentales que los obtenidos con la teoría *ab initio*: longitudes de enlace al equilibrio = 0.02 Å, ángulos de enlace y ángulos diedros = 1-2 grados, y frecuencias vibracionales = del 3%-5%. En el estudio de sistemas con centros metálicos, se han obtenido resultados tan buenos o mejores que los proporcionados por las teorías post-HF.<sup>265-268</sup>

Es importante señalar, que para sistemas con enlaces por puente de hidrógeno, los resultados DFT son invariablemente pobres y pueden conducir a descripciones cualitativamente incorrectas.<sup>251,269</sup> Lo cual debió tomarse en consideración, dado que una de las características importantes en los sistemas estudiados en este trabajo, es la formación de enlaces por puentes de hidrógeno intramolecular. Sin embargo, el desarrollo de funcionales de la energía de intercambio, la descripción de sistemas con enlaces débiles (incluyendo enlaces de hidrógeno) va mejorando significativamente.<sup>269-270</sup>

En este trabajo se empleó el programa GAUSSIAN98<sup>271</sup> para efectuar los cálculos de DFT.





# ESTUDIO TEÓRICO SOBRE EL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos mediante los cálculos mecánico-cuánticos efectuados para la molécula del 2gb en sus distintas formas isoméricas. Las especies AI, BIV, BVIII y CI son las que presentan mayor relevancia para este trabajo y se analizan en las diferentes secciones. Los resultados teóricos de geometría, orden de enlace, análisis de carga, análisis NBO y orbitales moleculares son discutidos. Los resultados de los cálculos se encuentran en el apéndice A.

## 4.1. DETALLES COMPUTACIONALES

Para el estudio del 2gb se emplearon los métodos MMX de PCMODELV.4.2 de Serena Software,<sup>132</sup> como una herramienta de primera aproximación cuando no se cuenta con datos geométricos experimentales de difracción de rayos-X. El resultado obtenido con MMX o los datos experimentales, en el caso de contar con ellos, son utilizados para efectuar los estudios: *ab initio* y DFT.

Los cálculos *ab initio* fueron efectuados utilizando la versión PCGAMESS<sup>183</sup> del paquete GAMESS(US)<sup>184,185</sup> y los de DFT con GAUSSIAN.<sup>271</sup> A través de distintos conjuntos de base:<sup>272</sup> STO-3G,<sup>273,274</sup> 3-21G,<sup>275-277</sup> 6-31G,<sup>278-279</sup> 6-31G\*,<sup>279-281</sup> 6-31G\*\*,<sup>280,281</sup> 6-311G\*<sup>281</sup> y 6-311G\*\*<sup>281,282</sup> empleados para observar la

dependencia con respecto al tamaño del conjunto, utilizando el isómero AI como molécula modelo (los conjuntos 3-21G y 6-31G fueron utilizados para efectuar los cálculos de los otros isómeros). Las optimizaciones de la geometría fueron efectuadas a varios niveles de teoría: HF,<sup>115-119</sup> MP2<sup>180</sup> y B3LYP.<sup>243</sup> Las frecuencias armónicas fueron calculadas para confirmar que las estructuras obtenidas son un mínimo verdadero. Adicionalmente las frecuencias calculadas fueron utilizadas para estimar las energías vibracionales del punto cero (ZPE, *zero-point vibrational energies*) a 298 K.

Para investigar la estabilización a través de orbitales  $\pi$ , se utilizó el análisis NBO<sup>223,235</sup> implementado en ambos paquetes, PCGAMESS y GAUSSIAN. NBO también se usó para calcular la carga atómica. La optimización de la especie de capa abierta (radical libre) fue efectuada al nivel UHF/3-21G. Los orbitales moleculares fueron generados con el programa PLTGEN.<sup>283</sup>

Las estructuras, los orbitales moleculares, el momento dipolo, el potencial electrostático y otras visualizaciones gráficas fueron realizadas con los programas GOPENMOL,<sup>284</sup> MOLEKEL,<sup>285</sup> el paquete gráfico de GAMESS<sup>286</sup> y NBOVIEW.<sup>287</sup>

## 4.2. ISOMERÍA

Como se vio en el capítulo 1, el 2gb se encuentra en ocho formas isoméricas distintas: AI,<sup>18</sup> BI,<sup>20</sup> BII,<sup>18</sup> BIII,<sup>20</sup> BIV,<sup>20</sup> BVIII,<sup>18</sup> CI,<sup>21</sup> CIV<sup>21</sup> (figura 1.5). Sin embargo, dado que el confórmero B se representa por distintas configuraciones, se observó que los tres confórmeros pueden interconvertirse mediante rotaciones de 180° sobre los enlaces sencillos C2-N10 o N10-C11 de la fracción guanidínica: AI→AII, BI→BIII, BI→BV→BVI, BII→BIV, BII→BVII→BVIII, CI→CIII y CIV→CII. Así, en este trabajo se proponen seis isómeros nuevos, dando un total de catorce formas isoméricas (figura 4.1), de las cuales a continuación se presentan los resultados del análisis de la energía para determinar cuál estructura es la más favorecida energéticamente.

En la tabla 4.1 se encuentran los resultados de energía relativa de las diferentes configuraciones a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G. En la sección 4.3 se sustenta el empleo de los conjuntos 3-21G y 6-31G, encontrándose que ambos presentan la misma tendencia.

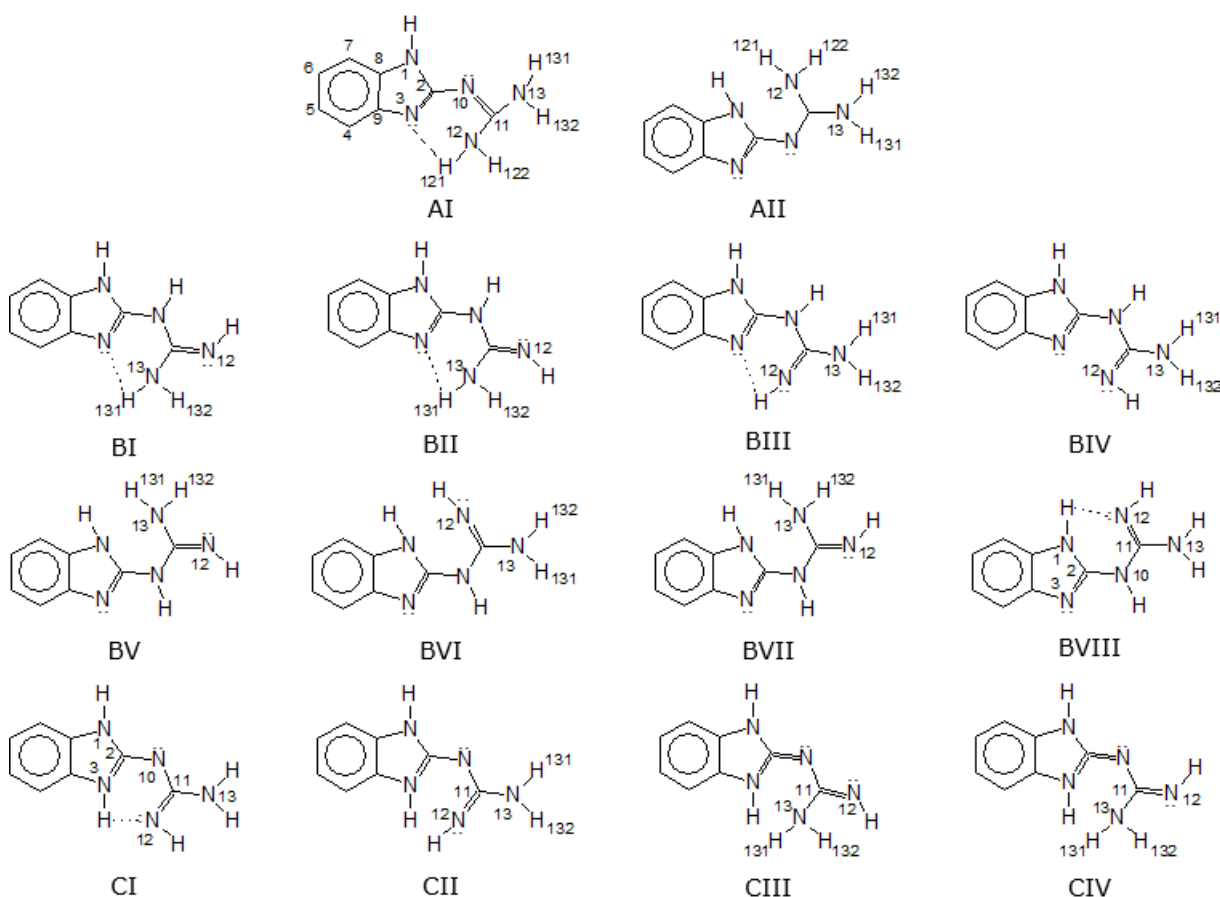


Figura 4.1. Isómeros del 2gb.

Se observa que la estructura del isómero AI es la más favorecida en energía, seguida por las estructuras que presentan la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular. Mientras que la conformación BIV, sin enlace de hidrógeno intramolecular, resulta ser de las menos favorecidas energéticamente. Incluyendo las correcciones de la ZPE, se tienen las mismas tendencias (figura 4.2).

Tabla 4.1. Energía total calculada,  $E_{\text{tot}}$  (u.a.), energía relativa,  $E_{\text{rel}}$  (kcal/mol) y energía del punto cero, ZPE (kcal/mol) a nivel RHF para los distintos isómeros

	3-21G					6-31G				
	$E_{\text{tot}}$	$E_{\text{rel}}$	ZPE	$E_{\text{rel}}(\text{ZPE})$	$\nu_i$	$E_{\text{tot}}$	$E_{\text{rel}}$	ZPE	$E_{\text{rel}}(\text{ZPE})$	$\nu_i$
AI	-577.2260	0.0	118.9	0.0	0	-580.2273	0.0	120.0	0.0	0
AII	-577.1875	24.2	117.2	22.4	2	-580.1892	23.9	118.3	22.2	1
BI	-577.2000	16.3	118.7	16.1	0	-580.2015	16.2	119.7	15.9	0
BII	-577.2071	11.8	119.0	11.9	0	-580.2083	11.9	120.0	11.9	0
BIII	-577.1906	22.2	118.0	21.3	1	-580.1964	19.4	119.0	18.4	1
BIV	-577.1761	31.3	117.2	29.5	2	-580.1775	31.2	118.3	29.5	2
BV	-577.1976	17.8	118.9	17.8	0	-580.1984	18.1	119.9	18.1	0
BVI	-577.1966	18.4	118.7	18.2	0	-580.1991	17.7	119.8	17.5	0
BVII	-577.1962	18.7	118.7	18.5	0	-580.1972	18.9	119.7	18.6	0
BVIII	-577.2085	11.0	118.6	10.7	0	-580.2102	10.7	119.7	10.4	0
CI	-577.2158	6.4	118.9	6.3	0	-580.2166	6.7	119.9	6.6	0
CII	-577.1919	21.4	118.3	20.7	1	-580.1943	20.7	119.3	20.0	1
CIII	-577.1721	33.8	117.6	32.4	1	-580.1721	34.6	118.5	33.1	1
CIV	-577.1830	26.9	117.9	25.9	1	-580.1844	26.9	118.9	25.8	1

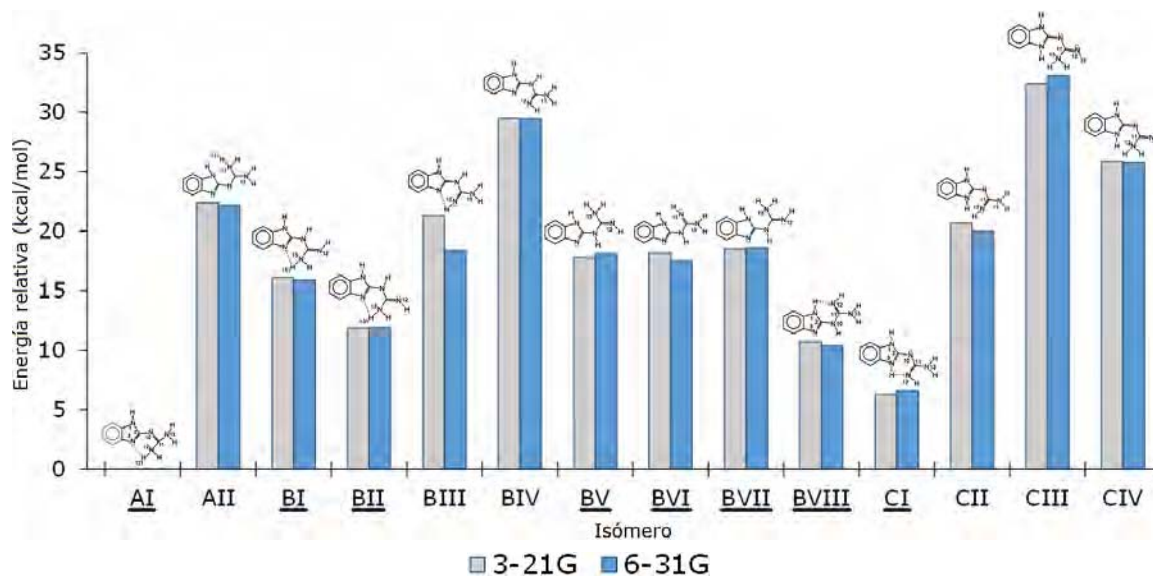
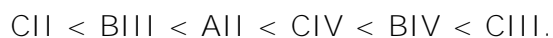


Figura 4.2. Gráfica de energía relativa, dada en kcal/mol, para los diferentes isómeros del 2gb, a los niveles RHF/3-21G RHF/6-31G. Las especies predichas como mínimos en la superficie de energía potencial se han subrayado.

Las estructuras AI, BI, BII, BV, BVI, BVII, BVIII y CI del 2gb, a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G se predicen como mínimos en la superficie de energía potencial y la tendencia energética obtenida para estos isómeros es:

$$\text{AI} < \text{CI} < \text{BVIII} < \text{BII} < \text{BI} < \text{BV} < \text{BVI} < \text{BVII}.$$

Las estructuras AII, BIII, BIV, CII, CIII y CIV presentan frecuencias imaginarias lo que las convierte en las especies intermediarias



El isómero BIV, propuesto como la especie coordinante, resultó ser una de las menos favorecidas energéticamente: 31.2 kcal/mol, RHF/6-31G, de mayor energía que AI, sin embargo se estabiliza en presencia de un fuerte aceptor electrónico como son los iones metálicos cobalto(II), níquel(II), cobre(II) o cinc(II).

#### 4.3. ISÓMEROS AI, BIV, BVIII Y CI

En esta sección se presentan los resultados teóricos de geometría, orden de enlace, análisis de carga, análisis NBO y orbitales moleculares (OMs) de los isómeros AI, BIV, BVIII y CI.

##### 4.3.1. GEOMETRÍA

Los parámetros estructurales optimizados y las energías totales para el isómero AI (figura 4.3) están dados en las tablas A.1 y A.2 del apéndice A. Las geometrías de difracción de rayos-X publicadas por M.R. Caira y colaboradores<sup>24</sup> y por P.J. Steel,<sup>22</sup> apoyan este análisis estructural (tabla A3). En la estructura de Caira,<sup>24</sup> el cristal es un compuesto 2:1 entre dos moléculas de 2gb y el 1,4,7,10,13,16-hexaciclooctadecano(18-6-corona) (figura 1.7, capítulo 1). En la estructura de Steel se trata de una molécula de 2gb en ausencia de disolvente (figura 1.8, capítulo 1). Los parámetros geométricos experimentales muestran grupos bencimidazol (biz) y guanidino (gd) esencialmente planos (átomos de carbono y nitrógeno) y un ángulo entre los dos planos (ángulo de torsión N3-C2-N10-C11) de  $-3.57^\circ$  (estructura de Caira) y  $15.30^\circ$  (geometría de Steel). Comparando ambas estructuras experimentales, la diferencia promedio de longitud de enlace fue  $-0.004 \text{ \AA}$  con una desviación estándar de  $0.009 \text{ \AA}$  y para el ángulo de enlace  $-0.08^\circ$  y  $0.59^\circ$ . Las diferencias fueron tomadas como el valor

de la estructura de Steel menos el de Cairra. La dimensión de las variaciones entre los resultados experimentales es importante para poder comparar con las variaciones en los resultados de las geometrías calculadas.

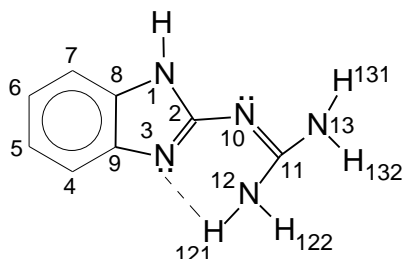
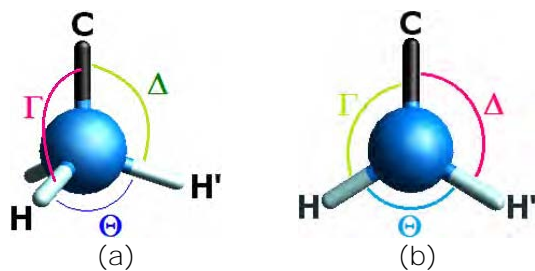


Figura 4.3. Isómero 2gb-Al.

Una pregunta fundamental es, si los grupos amino (-N12H<sub>2</sub> y -N13H<sub>2</sub>) en el fragmento gd son planos o piramidales, pero no ha sido resuelta experimentalmente ya que en las estructuras de rayos-X los parámetros para los hidrógenos no fueron definidos. Para determinar la no planaridad de los grupos amino, se ha propuesto el valor de la suma sigma ( $\Sigma$ ) que corresponde a *la suma de los tres ángulos de interés alrededor de los átomos N12 y N13*, esto es,  $\Sigma$ N12 y  $\Sigma$ N13 (figura 4.4). En el caso de una hibridación  $sp^3$  ésta es 328.5° y para un híbrido  $sp^2$  es 360°.



$$\Sigma_N = \Gamma + \Delta + \Theta$$

Figura 4.4. La suma sigma alrededor de un átomo.  
a) Hibridación  $sp^3$  (328.5°) b) Híbrido  $sp^2$  (360°).

Los resultados de la suma de tres ángulos de enlace alrededor de los átomos N12 y N13,  $\Sigma$ N12 y  $\Sigma$ N13, se encuentran en las tablas A.1-A.2. Al analizar los resultados teóricos, los conjuntos básicos 3-21G y 6-31G a ambos niveles RHF

y B3LYP predicen una geometría plana para los átomos de carbono y nitrógeno ( $\Sigma = 360^\circ$ ), y por lo tanto grupos amino planos. La inclusión de funciones de polarización tipo *d* en los átomos pesados (6-31G  $\rightarrow$  6-31G\*) así como la adición de funciones de polarización tipo *p* en los átomos de hidrógeno (6-31G\*  $\rightarrow$  6-31G\*\*), favorecen una conformación con grupos amino no planos ( $\Sigma < 355^\circ$ ). Con los conjuntos básicos polarizados grandes 6-311G\* y 6-311G\*\*, la no planaridad de los grupos amino es más pronunciada ( $\Sigma < 353^\circ$ ). El uso de funciones de polarización en DFT, (B3LYP/6-31G\*) conducen también a grupos amino no planos ( $\Sigma < 351^\circ$ ). La inclusión de correlación electrónica en HF al nivel MP2 (6-31G\*, 6-31G\*\*, 6-311G\* y 6-311G\*\*) predice grupos amino no planos ( $\Sigma < 349^\circ$ ). Por lo tanto, la no planaridad de los grupos amino depende de la inclusión de funciones de polarización y no de la correlación electrónica (MP2 y B3LYP). Una respuesta contundente al problema de la planaridad requiere cálculos a niveles mayores a los empleados en este trabajo. Con el conjunto mínimo STO-3G se observó una no planaridad grande en los grupos amino.

Los cálculos *ab initio* a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G proporcionaron geometrías razonablemente buenas (tabla A.1). Comparando con los datos experimentales de Steel,<sup>22</sup> las geometrías calculadas obtenidas a dichos niveles tienen un error promedio de  $-0.008 \text{ \AA}$  y  $0.006 \text{ \AA}$  en longitud de enlace y  $0.17^\circ$  y  $0.16^\circ$  en ángulo de enlace; con una desviación estándar de  $0.008$  y  $0.007 \text{ \AA}$  en longitud de enlace y  $0.93$  y  $0.84^\circ$  en ángulo de enlace. Los errores promedio y las desviaciones estándar en las longitudes y ángulos de enlace, entre valores calculados y experimentales, son pequeños y del mismo orden de magnitud.

El conjunto básico mínimo STO-3G proporcionó resultados inconsistentes con los datos experimentales y con los obtenidos de los cálculos con bases más flexibles. En general, RHF proporcionó longitudes de enlace más cortas comparadas con las MP2 y B3LYP. Confrontadas con los datos experimentales, las longitudes de enlace RHF fueron más cortas que las observadas en la estructura de Rayos-X, mientras que las obtenidas al nivel B3LYP fueron más largas. Los



cálculos al nivel MP2 con 6-31G\*, 6-31G\*\*, 6-311G\*\* y 6-311G\*\* dieron aproximadamente las mismas longitudes de enlace que los cálculos B3LYP/6-31G\*.

Los ángulos de enlace calculados fueron cercanos a los valores experimentales, exceptuando los obtenidos con el conjunto mínimo STO-3G. Las tendencias y los valores de los ángulos de enlace fueron prácticamente iguales para todos los conjuntos básicos y niveles de teoría, sólo los ángulos N10-C11-N12 y N12-C11-N13 presentan diferencias. El criterio de ángulo de enlace, el cual ha sido relacionado a la hibridación,<sup>288</sup> varió entre las diferentes bases.

Los parámetros geométricos no fueron necesariamente mejorados por el incremento en la base o incorporando efectos de correlación electrónica.

Los valores de errores promedio y desviaciones estándar (en longitudes y ángulos de enlace calculados y experimentales<sup>22</sup>) y las diferencias entre las dos geometrías experimentales, son pequeños y del mismo orden de magnitud (tablas A.1 y A.2). Con fundamento en dichos resultados y los de planaridad de los grupos amino, se eligió utilizar los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G para el análisis siguiente del 2gb.

En el grupo gd, el enlace imino N10-C11, es claramente más corto (1.303 Å, RHF/3-21G; 1.306 Å, RHF/6-31G) que los enlaces amino, C11-N12 y C11-N13 (1.341 y 1.351 Å, RHF/3-21G; 1.345 y 1.353 Å, RHF/6-31G) y el enlace C2-N10 (1.351 Å, RHF/3-21G; 1.358 Å, RHF/6-31G); ver figura 4.5.

El ángulo de enlace C2-N10-C11 es otro parámetro estructural importante de analizar, pues experimentalmente se observa una diferencia de  $-0.18^\circ$  entre los valores de las estructuras publicadas ( $120.54^\circ$ , Steel<sup>22</sup> y  $120.36^\circ$ , Caira y colaboradores<sup>24</sup>). Lo cual indica una cierta flexibilidad en esta fracción de la molécula. Los valores calculados fueron,  $121.48^\circ$  al nivel RHF/3-21G y  $121.95^\circ$  a RHF/6-31G. En la tabla 4.2 se encuentran los valores de error para los ángulos sobre la fracción guanidínica, observándose que los ángulos sobre el C11 también sufren cierta variación experimental. Así, se puede considerar que los valores de error para los ángulos calculados están dentro de un rango de error aceptable.

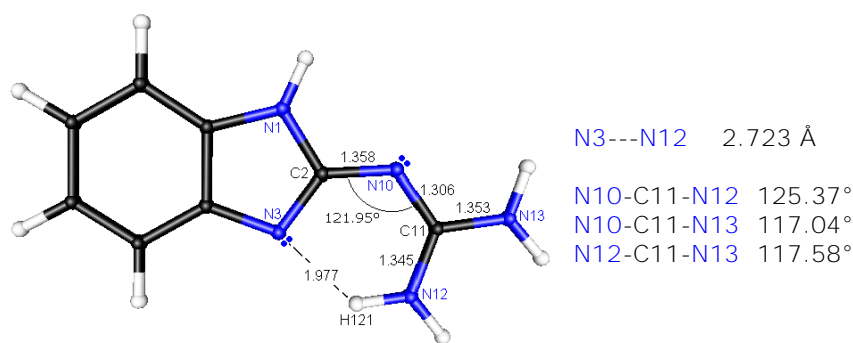


Figura 4.5. Longitudes de enlace (Å) para los enlaces C-N de la fracción guanidínica en el 2gb-Al al nivel RHF/6-31G.

Tabla 4.2. Error de ángulo de enlace (°) en la fracción guanidínica del isómero Al

Ángulo	Experimental <sup>a</sup>	3-21G <sup>b</sup>	6-31G <sup>b</sup>
C2-N10-C11	-0.18	0.94	1.41
N10-C11-N12	-0.66	-0.54	-0.02
N10-C11-N13	0.87	0.48	0.28
N12-C11-N13	-0.08	0.20	-0.13

<sup>a</sup> Error exp. = valor [ref. 23] - valor [ref. 21]. <sup>b</sup> Error = valor calculado - valor [ref. 21].

La distancia N12-H121 es más grande que la longitud N12-H122 por 0.016 y 0.012 Å a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G respectivamente. Esta diferencia en la longitud de enlace puede ser atribuida al enlace por puente de hidrógeno intramolecular H121---N3 (1.902 Å, RHF/3-21G; 1.977 Å, RHF/6-31G). La distancia interatómica N3---N12 de 2.680 Å a RHF/3-21G y 2.723 Å, RHF/6-31G, experimentalmente es 2.752 y 2.694 Å para las estructuras de Steel<sup>22</sup> y de Caira,<sup>24</sup> respectivamente.

El ángulo C2-N10-C11 anteriormente analizado y considerado como un parámetro relevante en el análisis estructural del 2gb, está intrínsecamente relacionado con la formación del enlace de hidrógeno, N3---H121 y por lo tanto con la distancia N3...N12 (2.680 Å, RHF/3-21G; 2.732 Å, RHF/6-31G). En este isómero, la distancia entre N3 y N12 es menor a la suma de los radios de van der Waals de N3 y N12 (3.000 Å [calculado], 3.100 Å [observado]); como se describe con relación a un enlace de hidrógeno en la literatura.<sup>47</sup>

La discusión anterior compara los resultados calculados (RHF/3-21G y RHF/6-31G) con los experimentales (Steel<sup>22</sup> y Caira<sup>24</sup>) para mostrar los niveles de

error entre geometrías calculadas y experimentales; pero, dado que ambos cálculos RHF/3-21G y RHF/6-31G muestran tendencias y órdenes de magnitud similares, la discusión siguiente se centra en los resultados al nivel RHF/6-31G.

Respecto a los isómeros BIV, BVIII y CI (figura 4.6), los valores de los parámetros estructurales optimizados y de la energía total se proporcionan en la tabla A.4 (apéndice A).

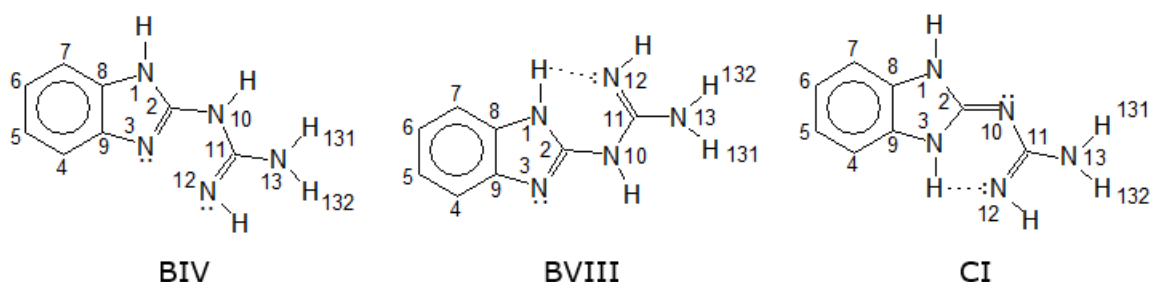


Figura 4.6. Isómeros BIV, BVIII y CI del 2gb.

Al igual que en el isómero AI, un punto fundamental es la planaridad del grupo amino ( $-N13H_2$ ) en el fragmento gd. Al analizar los resultados teóricos, los conjuntos básicos 3-21G y 6-31G al nivel RHF predicen una geometría plana para los átomos de carbono y nitrógeno. La suma del ángulo de enlace alrededor del átomo N13,  $\Sigma N13$ , para los tres isómeros, es  $360^\circ$  (tabla A.4). En BIV y BVIII otro átomo de nitrógeno trivalente, cuya planaridad es relevante, es el N10 alrededor del cual la suma  $\Sigma N10$  es  $360^\circ$  para ambos isómeros a ambos niveles de cálculo.

El análisis de los resultados muestra que en BIV y BVIII las longitudes de los enlaces C-C en el anillo bencénico y los enlaces N1-C8 y N3-C9 en el anillo imadazólico tienen valores cercanos a los obtenidos para AI (figura 4.7). Los enlaces N1-C2, N3-C2 y C11-N13 muestran cierta desviación. En BIV y BVIII, el fragmento guanidínico es estructuralmente diferente con respecto a AI, por lo tanto es congruente que las longitudes de enlace C2-N10, N10-C11 y C11-N12 sean las que presentan mayor diferencia entre estos isómeros y AI; pues en BIV y BVIII el enlace N10-C11 es de tipo amino y C11-N12 imino, en forma inversa a lo observado en AI.

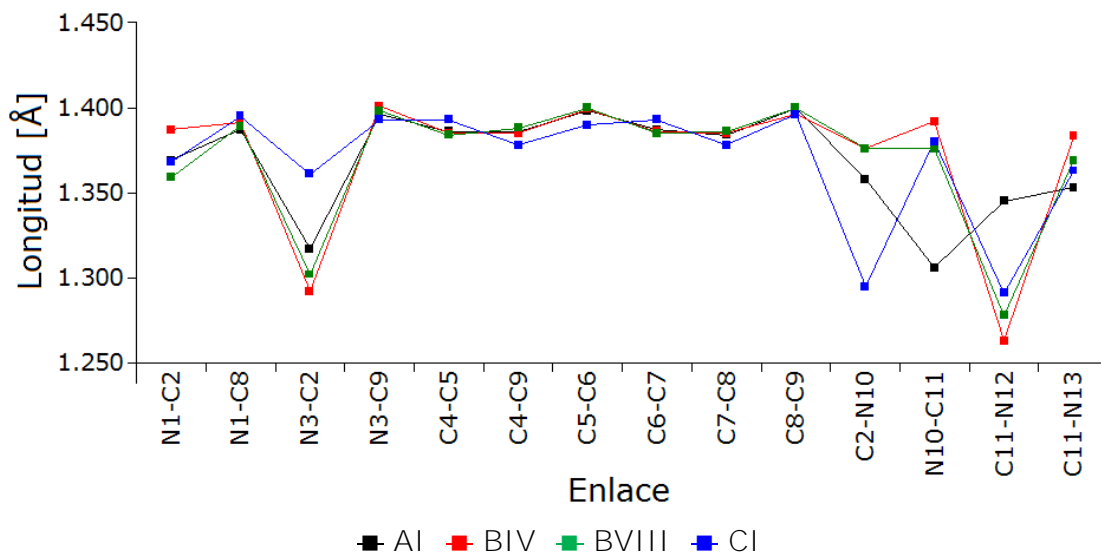


Figura 4.7. Gráfica que compara las longitudes de enlace (Å) para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI, al nivel RHF/6-31G.

Los cálculos *ab initio* de la geometría de CI muestran notables variaciones alrededor de los valores obtenidos para los otros isómeros. BIV y BVIII presentan valores muy próximos a los obtenidos para AI, pero CI muestra una ligera desviación y una tendencia diferente (figura 4.7). Tales resultados tienen explicación en el hecho de que el isómero CI es estructuralmente distinto a AI, BIV y BVIII (figura 4.5). Los nitrógenos imidazólicos N1 y N3 se encuentran enlazados a un átomo de hidrógeno, mientras que en los otros tres isómeros N3 en lugar del hidrógeno cuenta con un par electrónico libre. Los dos pares electrónicos libres en CI están situados en la fracción guanidínica (N10 y N12). Las longitudes de los enlaces C4-C5 y C6-C7 y N1-C8, se incrementan con respecto a AI en un orden de  $10^{-3}$  Å. El enlace N1-C2 muestra una ligera diferencia, en tanto que el enlace N3-C2 se alarga en 0.044 Å. Las distancias C2-N10, N10-C11, C11-N12 y C11-N13 presentan una mayor desviación: en los enlaces iminino, C2-N10 y C11-N12 disminuyen y en los enlaces amino N10-C11 y C11-N13 aumentan en un orden de  $10^{-2}$  Å. Los enlaces N10-C11, C11-N12 y C11-N13 muestran una tendencia similar a la obtenida para los isómeros BIV y BVIII, pues en los tres isómeros el ambiente químico de dichos enlaces es similar, no así en AI; por ello las diferencias con respecto a éste.

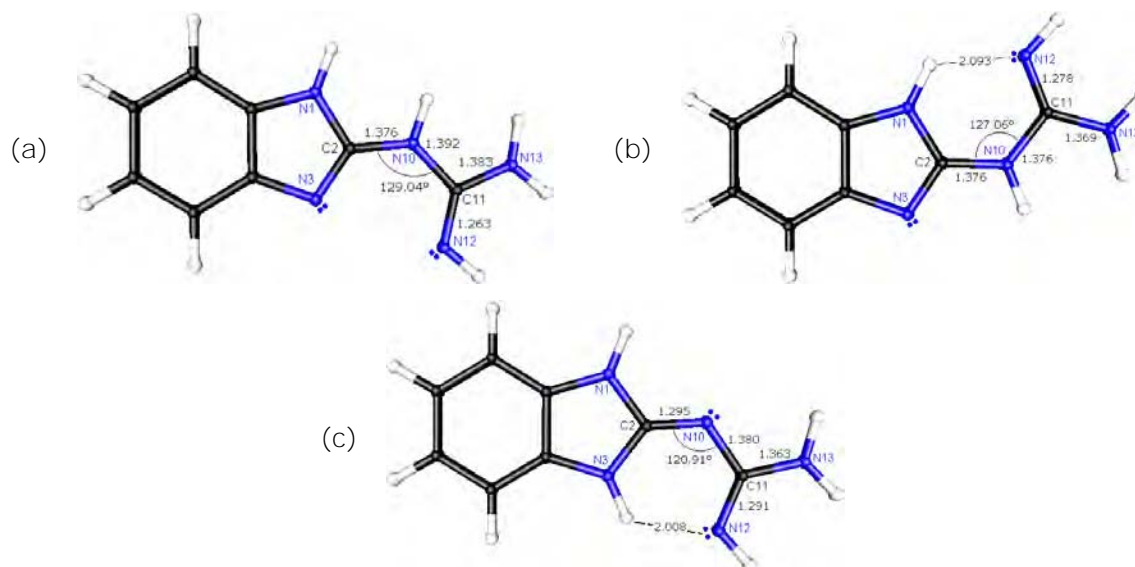
Los resultados de ángulos de enlace calculados para BIV, BVIII y CI fueron cercanos a los valores observados en AI, en su mayoría tuvieron tendencias y valores muy similares. Sin embargo, los ángulos N1-C2-N3, C2-N10-C11, N3-C2-N10, N10-C11-N12, N10-C11-N13 y N12-C11-N13 presentan diferencias (tabla 4.3). La variación en el ángulo C2-N10-C11 (parámetro estructuralmente importante) en los distintos isómeros muestra la tendencia:

$$\text{BIV} > \text{BVIII} > \text{AI} \sim \text{CI}.$$

En el isómero BVIII esta variación es explicada por la formación de un enlace por puente de hidrógeno intramolecular, N12---H1, generándose reacomodos angulares en la estructura de la fracción guanidínica (tabla 4.3, figura 4.8). En el isómero CI éste es de  $120.91^\circ$  muy similar a AI, y algo que posiblemente contribuye a que este importante parámetro sea muy similar para ambos isómeros es que en CI se observa la formación de un enlace por puente de hidrógeno N12---H3 (2.008 Å) y en AI se tiene el enlace N3---H121 (1.977 Å), tabla 4.4. Dicha propuesta la corrobora el análisis de la distancia entre los átomos N3 y N12 (CI, 2.673 Å; AI, 2.723 Å) ya que a mayor distancia N3---N12 mayor es el ángulo C2-N10-C11.

Tabla 4.3. Diferencia en el ángulo de enlace,  $\delta_z = \angle \text{Isómero} - \angle \text{AI}$ , en grados

	BIV		BVIII		CI	
$\angle \text{N1-C2-N3}$	1.22	1.11	2.63	2.33	-5.19	-5.20
$\angle \text{N1-C2-N10}$	-2.04	-1.63	4.05	5.27	4.70	4.19
$\angle \text{C2-N1-C8}$	-1.22	-1.11	-1.50	-1.45	2.37	2.43
$\angle \text{C2-N3-C9}$	-0.49	-0.48	-1.47	-1.23	4.16	4.22
$\angle \text{C2-N10-C11}$	6.46	7.09	4.83	5.11	-0.91	-1.04
$\angle \text{N3-C2-N10}$	0.82	0.52	-6.68	-7.60	0.48	1.01
$\angle \text{N3-C9-C8}$	0.58	0.68	0.11	0.09	-2.62	-2.74
$\angle \text{N10-C11-N12}$	-2.80	-3.02	-4.39	-4.90	-1.80	-2.19
$\angle \text{N10-C11-N13}$	-6.37	-5.78	-4.41	-3.76	-6.06	-5.49
$\angle \text{N12-C11-N13}$	9.16	8.81	8.80	8.67	7.36	7.69



	BIV	BVIII	CI
N3---N12	2.979	2.732	2.673
N10-C11-N12	122.35	120.47	123.18
N10-C11-N13	111.26	113.28	111.55
N12-C11-N13	126.39	126.25	125.27

Figura 4.8. Longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) en la fracción guanidínica para los isómeros BIV (a), BVIII (b) y CI (c), al nivel RHF/6-31G.

Tabla 4.4. La distancia N3...N12, en Å, y el valor del ángulo de enlace C2-N10-C11, en grados, para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI

Isómero	N3---N12		C2-N10-C11	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
AI	2.680	2.723	121.48	121.95
BIV	2.938	2.979	127.94	129.04
BVIII	2.690	2.732	126.31	127.06
CI	2.636	2.673	120.57	120.91

#### 4.3.2. ORDEN DE ENLACE

Los órdenes de enlace calculados<sup>289-292</sup> a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G se encuentran listados en la tabla A.5. Las tendencias observadas a ambos niveles son similares. Los cálculos proporcionan valores de orden de unión entre 1.314 y 1.493 (RHF/6-31G) para los seis enlaces en el anillo bencénico,

característicos de sistemas aromáticos, \*\*\*\* es en la fracción guanidínica donde se presentan diferencias entre los isómeros:  $AI \neq BIV = BVIII \neq CI$  (figura 4.9, tabla 4.5).

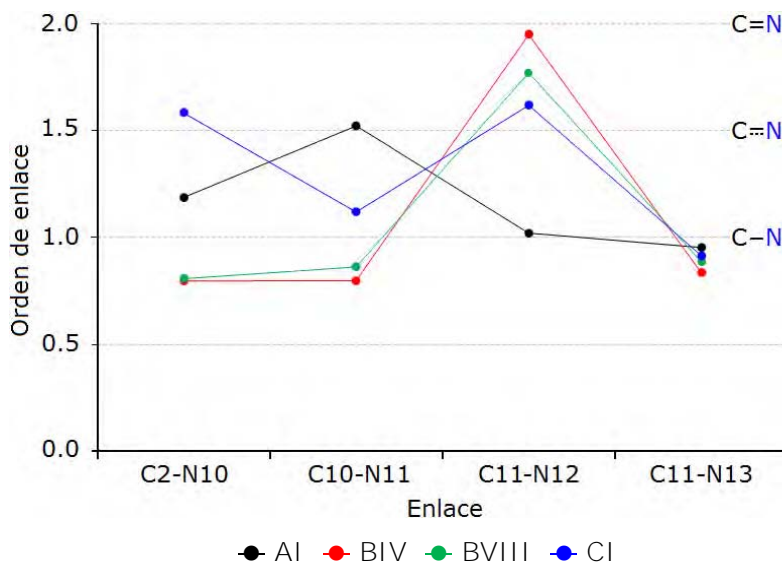


Figura 4.9. Gráfica que compara las longitudes de enlace (Å) para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI, al nivel RHF/6-31G.

Tabla 4.5. Tendencias respecto al orden de enlace según cada enlace guanidínico

Enlace	Tendencia
C2-N10	CI > AI > BVIII ~ BIV
C10-N11	AI > CI > BVIII > AI
C11-N12	BIV > BVIII > CI > AI
C11-N13	CI ~ AI ~ BVIII ~ BIV

El isómeros AI tienen un valor de orden de enlace (OE) para la unión C2-N10 mayor a 1 y por lo tanto se puede proponer que entre el sistema  $\pi$  del anillo imidazólico y el enlace N10-C11 existe una conjugación a través de éste, mientras que los OE C11-Nnn' **presentan un carácter esencialmente sencillo**. En los isómeros BIV, BVIII los valores de OE para C2-N10, N10-C11 y C11-N13 muestran un carácter de enlace sencillo, en tanto que C11-N12 es esencialmente un enlace doble (1.947 y 1.768 respectivamente). Para los enlaces C2-N10, N10-C11 y C11-N13 el carácter es esencialmente sencillo y para C11-N12 es

\*\*\*\* Benceno: 1.446, RHF/6-31G. Bencimidazol: 1.320-1.517, RHF/6-31G.

doble. Lo anterior es congruente con los resultados de longitudes de enlace, en los cuales el enlace imino (N10-C11) es más corto que los enlaces amino. Esto también corresponde al comportamiento referido para los compuestos aromáticos tipo "Y".

En el isómero AI el enlace N12-H121 tiene un OE (0.717) ligeramente menor en comparación con el enlace N12-H122 (0.838), lo que está de acuerdo con la formación del enlace de hidrógeno N3---H121. En el isómero BVIII el enlace N1-H1 tiene un OE (0.748), menor en comparación con los otros enlaces C-H y N-H ( $> 0.828$ ); lo cual corresponde a la formación del enlace de hidrógeno N12---H1.

#### 4.3.3. CARGA ATÓMICA

Las distribuciones de carga calculadas por los métodos de Mulliken<sup>195-198</sup> y NBO<sup>226</sup> para la geometría de equilibrio de los distintos isómeros, a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G, están dadas en las tablas A.6 y A.7. Ambos métodos predicen las mismas tendencias, asignando cargas parciales positivas de magnitudes similares en los átomos de hidrógeno, en tanto que existe gran diferencia en las magnitudes de las cargas parciales en los átomos de carbono y nitrógeno. Ambos métodos predicen que los átomos de hidrógeno enlazados a los átomos de nitrógenos son ácidos ( $0.3 < q < 0.5$ ). Cada isómero tiene dos sitios básicos: N3 y N10 en AI, N3 y N12 en BIV y BVIII, y N10 y N12 en CI.

Los resultados de carga atómica natural de NBO<sup>SSSS</sup> fueron utilizados para efectuar un análisis más detallado, al nivel RHF/6-31G. Encontrándose que la carga sobre los átomos del anillo bencénico, C4, C5, C6 y C7 tiene valores negativos ( $-0.276 < q < -0.216$ ), y sobre C8 y C9 toma valores positivos ( $0.110 < q < 0.156$ ). En el anillo imidazólico la carga sobre el átomo de carbono C2 es positiva y negativa en los nitrógenos N1 y N3. Sin embargo, los nitrógenos más electronegativos y el carbono más electropositivo se encuentran situados en el fragmento guanidínico (figura 4.10). Como se mencionó previamente, los

---

<sup>SSSS</sup> Las cargas atómicas naturales están descritas en términos del análisis poblacional natural NPA (*natural population analysis*).<sup>197</sup>



hidrógenos enlazados a los nitrógenos son ácidos, pero el hidrógeno involucrado en el enlace de hidrógeno, es el que tiene la mayor carga positiva (figura 4.11). En BIV y BVIII, sobre el H12 el valor de la carga (0.366 y 0.380) es inferior al observado en AI, tal descenso es atribuible a que en dichos isómeros, éste se encuentra enlazado al N12, sobre el cual hay una gran densidad de carga, debido al par electrónico libre tipo  $\sigma$ . Se observa que dicho decremento, en BVIII es mayor que en BIV, esto como una posible consecuencia de la formación del enlace por puente de hidrógeno, N12---H1. Es importante resaltar que el H1, involucrado en el enlace de hidrógeno en BVIII, es el hidrógeno con la mayor carga positiva (0.497) y en consecuencia el hidrógeno más ácido de la molécula. En AI se observa el mismo comportamiento con respecto al hidrógeno involucrado en el enlace de hidrógeno, N3---H121. Por otra parte, en el isómero CI, es el H3, que participa en el enlace por puente de hidrógeno N12---H3, el que presenta la carga más positiva (0.511).

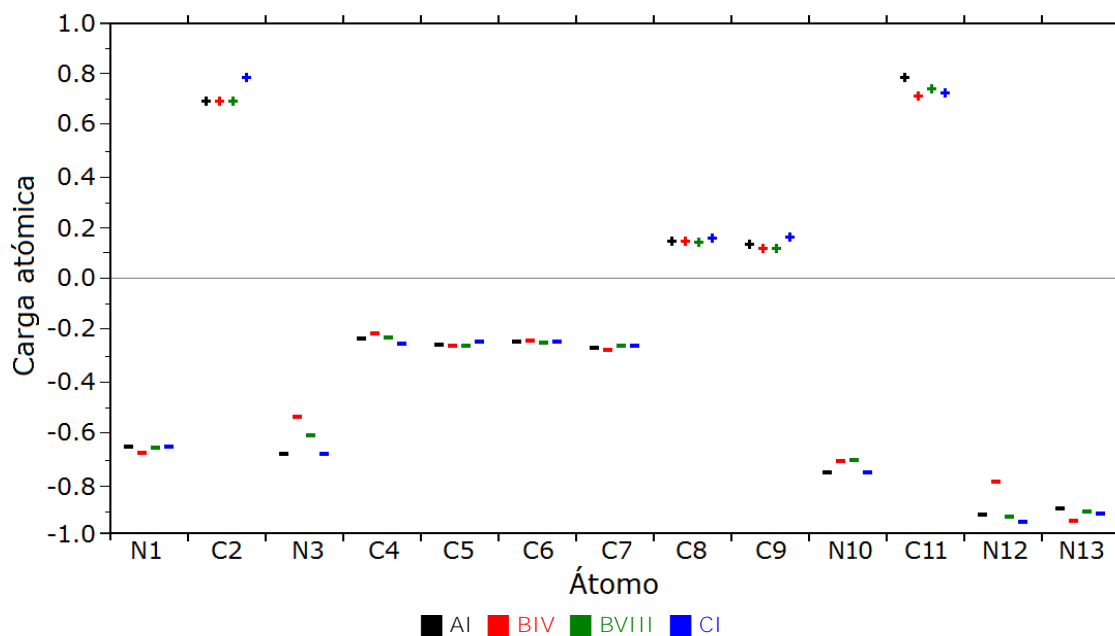


Figura 4.10. Distribución de carga sobre los átomos de carbono y nitrógeno para los cuatro isómeros, al nivel RHF/6-31G.

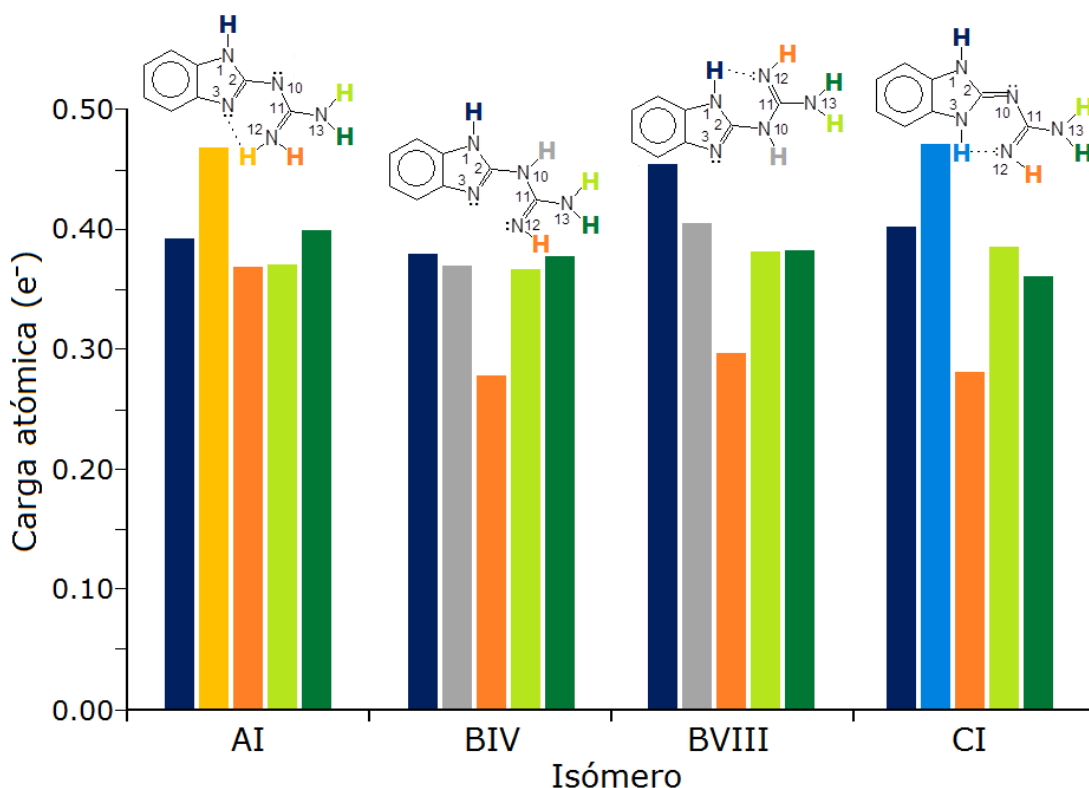


Figura 4.11. Distribución de carga sobre los átomos de hidrógeno unidos a un átomo de nitrógeno para los cuatro isómeros, al nivel RHF/6-31G.

Quando los átomos de un enlace comparten de forma desigual los electrones, la carga alrededor de éste se distribuye irregularmente y se dice que el enlace está polarizado. Análogamente, si en una molécula uno o más enlaces comparten de forma desigual los electrones, la carga sobre la molécula también se distribuye heterogéneamente, y en tal caso la molécula, como el conjunto de enlaces, se denomina como una molécula polar. Como los electrones no se comparten de igual forma, ocurre una separación de carga y cuando esto sucede la molécula posee lo que se conoce como momento dipolar eléctrico permanente. El momento dipolar eléctrico,  $\mu$ , se define por la expresión: <sup>293</sup>.

$$\mu = \sum_i^n q_i r_i \quad (4.1)$$

donde  $q$  es la carga electrónica y  $r$  el vector de posición de la carga. El momento dipolar es un vector que representa la magnitud del desplazamiento de carga con dirección hacia la carga positiva.

Los resultados de momento dipolo calculado para los cuatro isómeros se encuentran en la tabla 4.6 debye (figura 4.12) y muestran la tendencia:

$$CI \ll AI < BVIII < BIV.$$

Donde CI es la especie menos polar del grupo y BIV es la especie más polar ( $\mu_{BIV} = 8\mu_{CI}$ ).

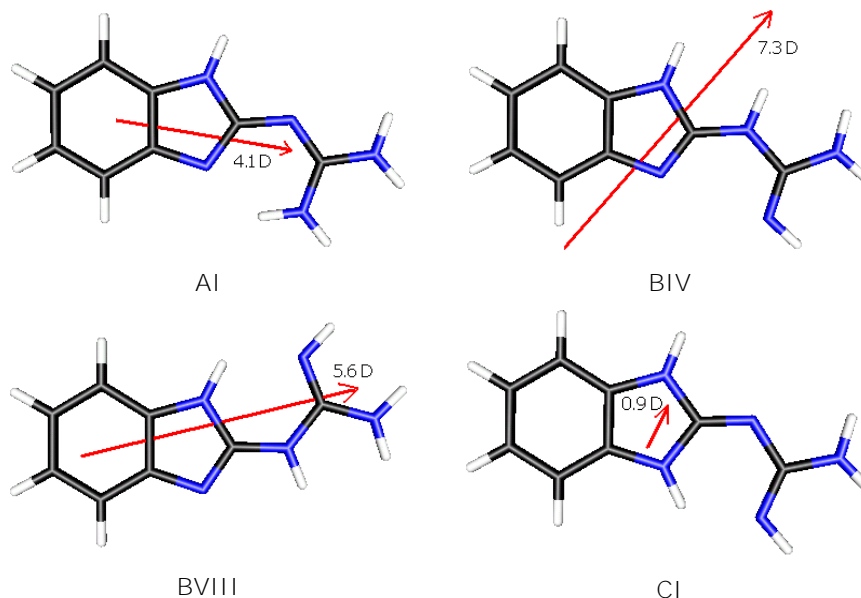


Figura 4.12. Representación gráfica del momento dipolo calculado para cada isómero al nivel RHF/6-31G.

Tabla 4.6. Momento dipolar calculado (debye, D) para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI, al nivel RHF/6-31G

Isómero	AI	BIV	BVIII	CI
Momento dipolo	4.1	7.3	5.6	0.9

#### 4.3.4. ANÁLISIS DE POBLACIÓN

Los valores de las poblaciones totales, de Mulliken y naturales (NBO), sobre cada átomo se encuentran en las tablas A.8-A.9 (apéndice A). Las tendencias son similares a ambos niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G. En general, las poblaciones naturales son menores que las poblaciones de Mulliken, en al menos una unidad para los átomos de carbono y nitrógeno. Los resultados son congruentes con la discusión efectuada en 4.3.3 para las densidades carga.

Las poblaciones atómicas naturales,  $P$ , (tabla A.6) en el anillo bencénico, carbonos C4, C5, C6 y C7, presentan valores que van de 6.124 a 6.269 electrones ( $e^-$ ), los cuales son cercanos a los obtenidos para otros sistemas aromáticos. \*\*\*\* Biz:  $6.206 < P_C < 6.273 e^-$ ; RHF/6-31G. Los carbonos C8 y C9 muestran resultados similares a los obtenidas para el biz, †††† en los isómeros AI, BIV y BVIII ( $5.857 < P < 5.890 e^-$ ). Sin embargo, en CI las poblaciones en los carbonos C8 ( $5.847 e^-$ ) y C9 ( $5.847 e^-$ ) son ligeramente inferiores a las observadas en AI y biz, principalmente en C9, dado que éste es vecino del átomo de nitrógeno N3, el cual en CI está enlazado a un átomo de hidrógeno. En los átomos de nitrógeno, las poblaciones naturales son mayores a  $7.542 e^-$ ; encontrándose que los nitrógenos imidazólicos N1 y N3 ( $7.542 < P_N < 7.686 e^-$ ) tienen valores inferiores a los obtenidos para los nitrógenos guanidínicos N10, N12 y N13 ( $7.710 < P_N < 7.952 e^-$ ).

Es importante resaltar, que en el isómero AI la población del nitrógeno N1 disminuye en  $0.008 e^-$  con respecto al átomo correspondiente en la molécula de imidazol, en tanto que en el nitrógeno N3 ésta se incrementa en  $0.158 e^-$ . Se infiere, es por la formación del enlace por puente de hidrógeno N3---H121, puesto que el N3 es el átomo más electronegativo ( $\chi_{N^{sp^2}} = 4.13$ ,  $\chi_H = 2.21$ )<sup>47</sup>. †††† y por lo tanto atrae con mayor fuerza a los electrones circundantes. Tomando el isómero AI como referencia, se encuentra que en BIV, el nitrógeno N1 incrementa su población en  $0.034 e^-$ , mientras que en el nitrógeno N3, ésta disminuye notablemente por  $0.144 e^-$ . Dicho decremento se atribuye a la diferencia estructurales entre los nitrógenos N12 de ambos isómeros, ya que en BIV el N12 es un nitrógeno de tipo imino (=NH) y por lo tanto no existe un enlace por puente de hidrógeno entre el nitrógeno imidazólico N3 y el hidrógeno del grupo amino N12H<sub>2</sub> (N3---H121) como ocurre en el isómero AI (en el cual el N12 es de tipo amino, -N12H<sub>2</sub>) y es la manera en que el nitrógeno N3 atrae una mayor densidad electrónica. El isómero BVIII, no presenta cambios notables con respecto al isómero AI en sus valores de poblaciones atómicas. Para el isómero

---

\*\*\*\* Biz:  $P_C = 6.240 e^-$ ,  $P_H = 0.760 e^-$ ; RHF/6-31G. Biz:  $6.206 < P_C < 6.273 e^-$ ; RHF/6-31G.

†††† Biz (átomos imidazólicos):  $P_{C8} = 5.856 e^-$ ,  $P_{C9} = 5.913 e^-$ ,  $P_{N1} = 7.661 e^-$ ,  $P_{N3} = 7.686 e^-$ ; RHF/6-31G.

†††† Los valores dados son electronegatividades de Paulling, tomados de la referencia [47].

CI en general los resultados de población atómica son similares a las obtenidas para AI; sin embargo, en los átomos de carbono C2 (5.223 e<sup>-</sup>) y C11 (5.280 e<sup>-</sup>) hay una ligera variación, lo cual se debe a las diferencias estructurales entre ambos isómeros.

Utilizando los resultados de poblaciones naturales, se da la configuración electrónica natural de cada átomo de nitrógeno, carbono e hidrógeno, obteniéndose configuraciones con gran proximidad a las configuraciones idealizadas (por ejemplo: N1 = [core]2s<sup>1.2</sup>2p<sup>4.5</sup>, C2 = [core]2s<sup>0.72</sup>2p<sup>2.5</sup>; tabla A.7) y son prácticamente iguales para los cuatro isómeros. El análisis de la población natural permite estudiar las ocupaciones y las energías de los orbitales atómicos para cada átomo, encontrándose que en los nitrógenos y carbonos las ocupaciones de los NAOs (*Natural atomic orbitals*) del core y de valencia son notablemente mayores que las de los orbitales de mayor energía.

Los resultados de las poblaciones de traslape de Mulliken (MAOP, *Mulliken atomic populations overlap*)<sup>195-198</sup> (tabla A.8), indican cuál es la población en cada enlace de la molécula. En este punto, para el análisis de las MAOPs,  $P^S$ , es conveniente hacer una comparación entre el isómero AI y el biz (figura 1.3). Los resultados muestran valores de MAOPs cercanos para ambas moléculas en los enlaces del anillo bencénico; pero en los enlaces N1-C8 (0.070 e<sup>-</sup>), N3-C2 (0.813 e<sup>-</sup>) y N3-C9 (0.502 e<sup>-</sup>) de la fracción imidazólica, la población de traslape es considerablemente menor en el isómero AI que en el biz (figura 4.11). Lo cual se explica porque en el 2gb, el carbono C2 se encuentra sustituido por el grupo gd y por lo tanto el traslape en los enlaces vecinos, N1-C8 y N3-C9, se ve modificado con respecto al carbono no sustituido del biz. Por otra parte, el enlace N3-C2 con la mayor diferencia de MAOP, se propone está involucrado en la formación de un enlace por puente de hidrógeno N3---H121 ( $P^S = 0.100$  e<sup>-</sup>) en AI, lo cual genera la disminución en la densidad electrónica en el sitio del traslape. Complementando esta hipótesis, se tiene que en el enlace N12-H121 ( $P^S = 0.579$  e<sup>-</sup>), la población de traslape es inferior a la de los otros enlaces N-H ( $P^S_{N-H} > 0.634$ ). En la fracción guanidínica, el enlace N10-C11 tiene mayor población:

$N10-C11 (1.192 e^-) > C2-N10 (0.846 e^-) > C11-N13 (0.470 e^-) > C11-N12 (0.459 e^-)$ , indicando un enlace de orden mayor al de los enlaces vecinos.

Al comparar los cuatro isómeros, se observa que los valores de MAOP son muy similares en los enlaces del anillo bencénico, pero se tienen importantes diferencias en los enlaces imidazólicos. En BIV la población de los enlaces N3-C2 y N3-C9 es mayor que en AI, explicable porque en AI el nitrógeno N3 se encuentra involucrado en un enlace de hidrógeno, lo cual altera la densidad electrónica de traslape en los enlaces que éste participa. La mayor diferencia se observa en la fracción guanidínica, pues la MAOP decrece en los enlaces C2-N10, N10-C11 y C11-N13, siendo una disminución considerable la observada para el enlace N10-C11 ( $\sim 1.0 e^-$ ); en la unión C11-N12 se incrementa por más de  $0.8 e^-$ . Fenómeno explicable por el orden de los enlaces en AI y BIV:  $N10=C11(AI) \neq N10-C11(BIV)$  y  $C11-N12(AI) \neq C11=N12(BIV)$ . El isómero BVIII tiene valores de MAOP muy cercanos a los observados para los isómeros AI y BIV. En el enlace imidazólico N3-C2 ( $1.211 e^-$ ) la ocupación es mayor que en AI, pues al igual que en el isómero BIV, en BVIII el nitrógeno N3 no forma enlaces por puente de hidrógeno. Sin embargo, en la fracción guanidínica, hay una marcada diferencia con las MAOPs obtenidas para el isómero AI; en BVIII es menor en los enlaces C2-N10 y N10-C11, pero es mayor en el enlace C11-N12. El decremento observado en el enlace N10-C11 ( $\sim 1 e^-$ ), así como el incremento en la unión C11-N12, están cercanamente relacionados con el orden de unión:  $N10=C11(AI) \neq N10-C11(BVIII)$  y  $C11-N12(AI) \neq C11=N12(BVIII)$  (figura 4.13). En el isómero CI los enlaces imidazólicos N3-C2 y N3-C9, la población es menor que en AI por  $0.607$  y  $0.393 e^-$ , respectivamente. La causa principal es la diferencia estructural entre ambos isómeros en la fracción imidazólica, en AI el enlace de hidrógeno es entre el nitrógeno N3 y el hidrógeno H121 (N3---H121), mientras que en CI es entre el nitrógeno N12 y el hidrógeno H3 (N12---H3); lo cual modifica la densidad electrónica en el traslape de los enlaces en los que participa N3. En la fracción guanidínica, la población de traslape en los enlaces C2-N10 y C11-N12 es mayor en CI que en AI; mientras que en N10-C11 y C11-N13 es menor en CI. Esta variación está relacionada con el carácter de los enlaces.

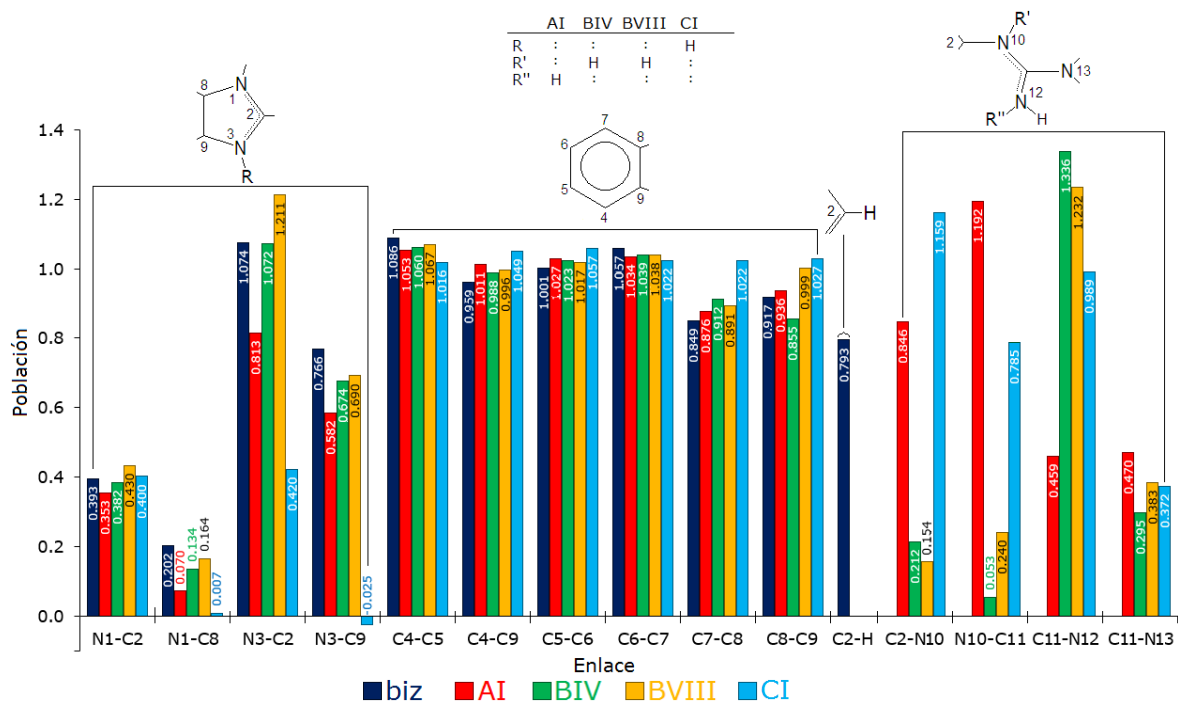


Figura 4.13. Gráfica de la población de traslape de Mulliken, MAOP, en los enlaces N-C y C-C (al nivel RHF/6-31G) para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI.

Las MAOPs pueden tener valores negativos [ $P_{N3-C9}^{S}(CI) = -0.025 e^{-}$ ], los cuales resultan muy difíciles de interpretar, pero la mayoría de las veces se trata de magnitudes muy pequeñas, y en general se les considera poco significativos para ser tomados en cuenta; en otras ocasiones son interpretados como indicadores de interacciones negativas (de antienlace).<sup>294</sup> Es importante señalar que en la literatura se informa que las poblaciones de Mulliken son inconsistentes en cuanto su estabilidad numérica y por su propia definición están basadas en suposiciones arbitrarias, de tal modo que es frecuente atender a las tendencias más que a los valores.<sup>195,196</sup>

#### 4.3.5. ANÁLISIS NBO

El método NBO es útil en el estudio de la estructura electrónica de sistemas deslocalizados, para los cuales se genera la mejor estructura de Kekulé (la de menor población de antienlace,  $P_{\phi^*}$ ), así como, las interacciones donador-aceptor y el porcentaje de carácter  $p$  en cada orbital atómico híbrido

natural (OHN,  $h$ ), relevantes para esta discusión. Es importante retomar la base del método, el cual describe la función electrónica en términos de un conjunto de orbitales de enlace naturales, OEN (NBO *Natural bond orbitals*), subdividido en dos grupos: los orbitales localizados fuertemente ocupados tipo Lewis (orbitales del core,  $c$ , orbitales no compartidos,  $n$ , y enlaces,  $\sigma$  y  $\pi$ ) y los orbitales débilmente ocupados tipo no Lewis (antienlaces,  $\sigma^*$  y  $\pi^*$ , orbitales no enlazantes desocupados,  $n^*$ , y orbitales de extravalencia,  $r^*$ ), pues en este concepto fundamental se sustenta la siguiente discusión (ver sección 3.4.2).

A continuación se analizan los resultados del cálculo NBO a los niveles HF/3-21G y HF/6-31G, obtenidos para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI (tablas A.12-A.18, apéndice A). Los valores obtenidos muestran tendencias similares a ambos niveles de cálculo. En los cuatro isómeros el conjunto de OEN está compuesto de:

1. Orbitales tipo Lewis:

- i. Sistema  $\sigma$ , suficientemente bien localizado y constituido por: a) los enlaces C-C,  $\sigma_{CC}$ , y C-N,  $\sigma_{NC}$ ; b) dos pares electrónicos no compartidos,  $n_N$ , (figura 4.14); c) los enlaces C-H,  $\sigma_{CH}$ , y N-H,  $\sigma_{NH}$ .
- ii. Sistema  $\pi$ , formado por: a) los enlaces C-C,  $\pi_{CC}$ , y C-N,  $\pi_{NC}$ , (figura 4.15) y b) los pares electrónicos no enlazantes,  $n^\pi$  (figura 4.15).

2. Orbitales no Lewis:

- i. Sistema  $\sigma^*$ , orbitales débilmente ocupados, los antienlaces C-C,  $\sigma^*_{CC}$ , y C-N,  $\sigma^*_{NC}$ .
- ii. Sistema  $\pi^*$ : los antienlaces C-C,  $\pi^*_{CC}$ , y C-N,  $\pi^*_{NC}$ .

El sistema  $\sigma$  enlazante C-C y N-C se localiza sobre cada uno de los enlaces de la estructura molecular y tiene poca relevancia en este análisis. Los pares electrónicos no compartidos tipo  $\sigma$  se localizan sobre dos átomos de nitrógeno, en el caso de los isómeros AI, BIV y BVIII se trata de uno imidazólico y otro guanidínico, y en CI corresponden a dos nitrógenos guanidínicos (tabla 4.7, figura 4.14). Los enlaces N-H serán retomados posteriormente.



Tabla 4.7. Átomos sobre los cuales se localizan los OEN  $\sigma$  de no enlace,  $\pi$  de enlace,  $\pi$  de no enlace y  $\pi$  de antienlace en cada uno de los isómeros

	AI	BIV	BVIII	CI
$n^\sigma$	N3, N10	N3, N12	N3, N12	N10, N12
$\pi_{CC}$	C4-C5, C6-C7, C8-C9	C4-C5, C6-C7, C8-C9	C4-C5, C6-C7, C8-C9	C4-C9, C5-C6, C7-C8
$n^\pi$	N1, N12, N13	N1, N10, N13	N1, N10, N13	N1, N3, N13
$\pi_{NC}$	C2-N3, N10-C11	C2-N3, C11-N12	C2-N3, C11-N12	C2-N10, C11-N12
$\pi^*_{CC}$	C4-C5, C6-C7, C8-C9	C4-C5, C6-C7, C8-C9	C4-C5, C6-C7, C8-C9	C4-C5, C6-C7, C8-C9
$\pi^*_{NC}$	C2-N3, N10-C11	C2-N3, C11-N12	C2-N3, C11-N12	C2-N10, C11-N12

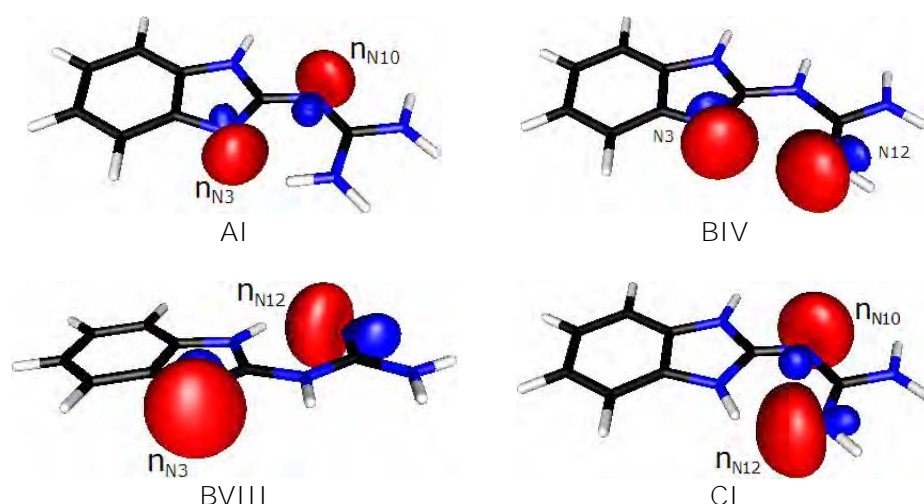


Figura 4.14. Orbitales no compartidos tipo  $\sigma$  correspondientes a los cuatro isómeros, obtenidos mediante el cálculo NBO al nivel RHF/6-31G.

El sistema  $\pi$  localizado en la región bencénica se encuentra situado sobre los mismos enlaces en AI, BIV y BVIII, en tanto que en las regiones imidazólica y guanidínica se distribuye de diferentes formas según la estructura química del isómero (tabla 4.7, figuras 4.15), en CI es diferente. Los pares electrónicos no enlazantes se localizan sobre tres átomos de nitrógeno distintos, dependiendo de cada isómero. Los átomos N1,  $n^\pi_{N1}$ , y N13,  $n^\pi_{N13}$ , son estándar en los cuatro isómeros, el tercer átomo de nitrógeno es el que varía según la estructura química de cada uno.

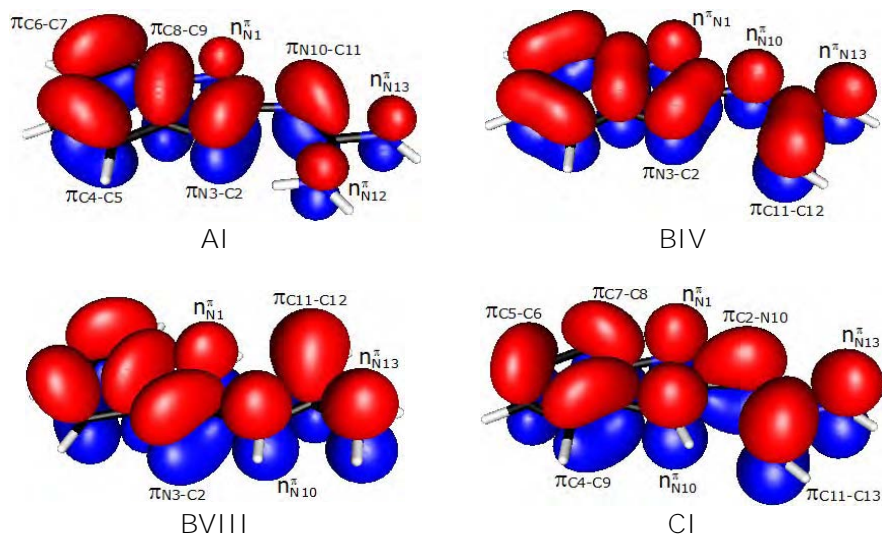


Figura 4.15. Sistema  $\pi$  para los cuatro isómeros, obtenidos mediante el cálculo NBO al nivel RHF/6-31G.

Se ha informado que las estructuras "ordinarias" o de Lewis (no resonantes) tienen una población total en los OEN ocupados,  $\varphi$ , (población de Lewis,  $P_T^{LW}$ ), que comúnmente excede el 99.9% del total de la densidad electrónica.<sup>228</sup> Para los casos de estructuras deslocalizadas, la población total no Lewis es mayor a un electrón; ésta es llamada *población de resonancia*,  $P^*$ , y se determina por la diferencia entre la población total y la población de Lewis:

$$P^* = P_T - P_T^{LW}. \quad (4.2)$$

Otro parámetro para determinar la deslocalización de una estructura, es cuando la ocupación individual de los OEN de antienlace ( $\varphi^*$ ),  $P_{\varphi^*}$ , excede a  $0.10 e^-$ .

Los resultados proporcionaron, para los cuatro isómeros, un conjunto de 46 OEN fuertemente ocupados, en los cuales se concentra, más del 97% del total de los electrones en la molécula (tabla A.12), con un remanente de aproximadamente 2-3% deslocalizado en los OEN no Lewis; hecho que contribuye a la descripción del modelo de sistema deslocalizado para el 2gb.

Un análisis más detallado (tablas A.13-A.14) muestra que los enlaces tipo  $\sigma$  tienen ocupaciones mayores a  $1.965 e^-$  y los antienlaces correspondientes, poblaciones muy pobres ( $P_{\sigma^*} < 0.050 e^-$ ). En tanto que en el sistema  $\pi$ , éstas se encuentran disminuidas en los enlaces y exceden el valor de  $0.1 e^-$  (del criterio

NBO) en los antienlaces. Por ejemplo, los enlaces C-C del anillo bencénico tienen poblaciones fuertemente disminuidas ( $1.606 e^-$ ,  $< P_\pi < 1.728 e^-$ ) y los respectivos antienlaces tienen una alta población electrónica ( $0.302 e^-$ ,  $< P_{\pi^*} < 0.443 e^-$ ). Valores que son cercanos a los obtenidos para el benceno:  $P_{\pi_{CC}} = 1.666 e^-$ ,  $P_{\pi^*_{CC}} = 0.333 e^-$  (RHF/6-31G). Es importante señalar que en los cuatro isómeros, la deslocalización más importante se encuentra sobre el anillo bencimidazólico. Sin embargo, BIV presenta una menor deslocalización sobre la fracción guanidínica, lo cual está relacionado con la formación de un enlace de hidrógeno en los otros isómeros. Ya que la formación del anillo de seis miembros entre el biz y el gd constituye un importante componente estructural cuya contribución a la deslocalización es fundamental para el sistema. De cualquier manera, los resultados indican que los cuatro isómeros muestran todas las características de un compuesto deslocalizado, pues los resultados de la población de resonancia muestran un comportamiento característico de los sistemas aromáticos.<sup>§§§§§</sup>

En suma, los valores de ocupación total de los OEN tipo  $\pi$  (Lewis) y  $\pi^*$  (no Lewis), indican que AI es el isómero con una mayor población de antienlace:  $P_{\pi^*}(\text{AI}) > P_{\pi^*}(\text{CI}) > P_{\pi^*}(\text{BVIII}) > P_{\pi^*}(\text{BIV})$  (tabla 4.8). Los resultados de deslocalización poblacional para los cuatro isómeros AI, BIV, BVIII y CI serán retomados y discutidos posteriormente en la sección 4.7 (sobre la aromaticidad).

Tabla 4.8. Ocupación total tipo Lewis,  $P_T^{Lw}$ , y no Lewis,  $P^*$ , del conjunto de OEN tipo  $\pi$  ( $e^-$ ) al nivel RHF/6-31G

	AI	BIV	BVIII	CI
$P_T^{Lw}$	14.122	14.349	14.262	14.181
$P^*$	1.860	1.631	1.719	1.801

#### INTERACCIONES DONADOR-ACEPTOR

Los resultados de las energías de estabilización indican la presencia de interacciones, las cuales conducen a un pequeño intercambio en la ocupación de OEN localizados de la estructura de Lewis idealizada hacia los orbitales no Lewis

<sup>§§§§§</sup> La supresión de los enlaces no Lewis conduce a un cambio de 1.6071 u.a. (1008.493 kcal/mol) en la energía, lo que corresponde a aproximadamente el 0.29% del total de la energía (sección 4.7).

desocupados.<sup>228</sup> En la tabla 4.9 se proporcionan los valores de las contribuciones energéticas más notable al sistema resonante en los cuatro isómeros (en el apéndice A, tablas A.15-A.16, se da un listado completo de interacciones donador-aceptor y los valores de energía de perturbación de segundo orden).

Tabla 4.9. Energía de las interacciones donador-aceptor,  $\Delta E^{(2)}$ , (kcal/mol), RHF/3-21G

	AI	BIV	BVIII	CI
$\rho_{N1} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$	83.2	67.7	92.7	
$\rho_{N1} \rightarrow \pi^*_{C2-N10}$				84.8
$\rho_{N3} \rightarrow \pi^*_{C2-N10}$				102.6
$\rho_{N10} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$		61.8	60.4	
$\rho_{N10} \rightarrow \pi^*_{C11-N12}$		59.8	74.2	
$\rho_{N12} \rightarrow \pi^*_{N10-C11}$	100.3			
$\rho_{N13} \rightarrow \pi^*_{N10-C11}$	81.9			
$\rho_{N13} \rightarrow \pi^*_{C11-N12}$		63.0	73.7	79.1

Los valores de las interacciones donador-aceptor muestran que en los isómeros AI, BVIII y CI la contribución más importante al sistema fuertemente resonante tiene un valor de 90-103 kcal/mol y está estrechamente relacionada con el enlace de hidrógeno. Pues en los tres casos se da a partir del par electrónico no enlazante,  $n^\pi$ , localizado sobre el nitrógeno al cual está unido el hidrógeno involucrado en dicho enlace (figura 4.16).

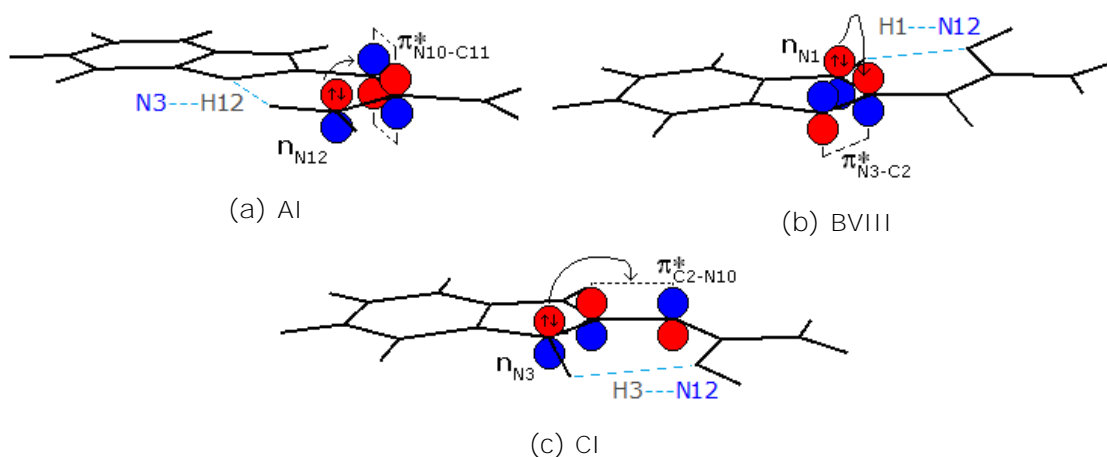


Figura 4.16. Interacciones donador-aceptor. a) Interacción  $n_{N12} \rightarrow \pi^*_{N10-C11}$  (100.3 kcal/mol). b) Interacción  $n_{N1} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$  (92.7 kcal/mol). c) Interacción  $n_{N3} \rightarrow \pi^*_{C2-N10}$  (102.6 kcal/mol).

Complementando lo anterior y fortaleciendo el modelo deslocalizado del 2gb, en los tres isómeros tiene lugar una interacción que favorece importantemente la deslocalización, la ocurrida desde el orbital del par libre no enlazante  $n^\sigma$  o átomo donador,  $D$ , (localizado sobre N3 en AI, y N12 en BVIII y CI) hacia el orbital remoto de antienlace  $\sigma^*_{NH}$  o aceptor,  $A$ , con una energía de estabilización asociada a la deslocalización de 9-14 kcal/mol (figura 4.17, tabla 4.10). La interacción da lugar a un enlace de hidrógeno intramolecular N---H, generando así la formación de un anillo de seis miembros que contribuye a la interacción donador-aceptor remota.\*\*\*\*\* La interacción  $D-A$ ,  $n_D \rightarrow \sigma^*_A$ , implica un traslape importante,  $S_{DA}$ : 0.316, AI; 0.316, BVIII; 0.307, CI (tabla 4.8) y como resultado de ésta hay una repulsión entre orbital donador y el orbital ocupado  $\sigma$ ,  $n_D \rightarrow \sigma$ , ( $P_\sigma > 1.985 e^-$ ), la cual tiene una energía de intercambio de repulsión estérica (ecuación 3.48),  $\epsilon_{ij}^{int}$ , de 11.0 kcal/mol, AI; 11.0 kcal/mol, BVIII; y 11.68 kcal/mol, CI. La interacción  $n_D \rightarrow \sigma^*_A$  es atractiva, en tanto que  $n_D \rightarrow \sigma$  es repulsiva.

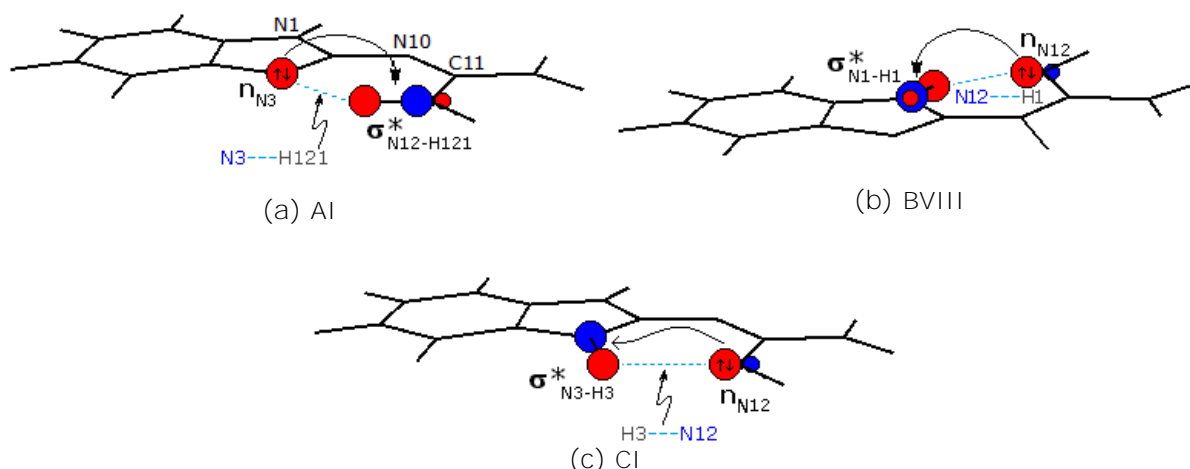


Figura 4.17. Interacción donador-aceptor hiperconjugativa observada en los isómeros AI, BVIII y CI. a)  $n_{N3} \rightarrow \sigma^*_{N12-H121}$  (13.9 kcal/mol). b)  $n_{N12} \rightarrow \sigma^*_{N1-H1}$  (9.3 kcal/mol). c)  $n_{N12} \rightarrow \sigma^*_{N3-H3}$  (13.9 kcal/mol).

\*\*\*\*\* Este tipo de interacción se conoce como una *interacción donador-aceptor hiperconjugativa* y para que ésta suceda, es importante la forma de los OEN involucrados, pues de ello depende la eficiencia del traslape entre los orbitales. Por regla general, los mejores donadores son los orbitales no enlazantes tipo  $\sigma$ ,  $n^\sigma$ , y los mejores aceptores los orbitales de antienlace,  $\sigma^*$  [228].

Tabla 4.10. Distancia interatómica,  $d_{ij}$ , ocupación en cada OEN,  $P_{\phi}$ , energía del orbital,  $\varepsilon_i$ , energía de segundo orden,  $\Delta E^{(2)}_{D \rightarrow A}$ , energía de intercambio estérico  $D-A$ ,  $\varepsilon_{DA}^{int}$ , integral del traslape,  $S_{DA}$ , energía de intercambio estérico total,  $E_{int(T)}$ , y energía de intercambio total  $D-A$ ,  $E_{int}^{ij}$ , para las interacciones  $n_D \rightarrow \sigma^*_A$  y  $n_D \rightarrow \sigma$

	AI		BVIII		CI	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$d(D \cdots NH)$	2.680	2.723	2.690	2.732	2.636	2.673
$d(D \cdots H)$	1.902	1.977	2.020	2.093	1.932	2.008
$P_{\phi}$						
n: = $D$	1.912	1.929	1.908	1.926	1.905	1.927
$\sigma_{NH}$	1.987	1.987	1.988	1.987	1.985	1.985
$\sigma^*_{NH} = A$	0.039	0.023	0.034	0.023	0.044	0.028
$\varepsilon_i$						
n: = $D$	-13.576	-13.779	-14.067	-14.157	-13.373	-13.430
$\sigma_{NH}$	-23.660	-23.886	-24.180	-24.244	-23.918	-24.052
$\sigma^*_{NH} = A$	10.002	21.763	19.247	21.963	18.817	21.696
$\Delta E^{(2)}_{D \rightarrow A}$	22.6	13.6	15.6	9.3	22.5	13.5
$\varepsilon_{DA}^{int}$	10.1	11.0	8.0	11.0	10.5	11.68
$S_{DA}$						
n: $\sigma_{NH}$	-0.168	-0.202	-0.168	-0.202	-0.172	-0.209
n: $\sigma^*_{NH}$	0.329	0.316	0.329	0.316	0.319	0.307
$E_{int(T)}$	1519.0	1614.8	1519.0	1614.8	1491.3	1590.3
$E_{int}^{ij}$	527.9	560.7	527.9	560.7	491.00	521.58

Longitudes de enlace (Å), ocupación (e<sup>-</sup>), energías (kcal/mol),  $\varepsilon_i$  (eV).

En la figura 4.18 se muestra el diagrama de energía de la interacción perturbativa donador-aceptor,  $n_{N3} \rightarrow \sigma^*_{N12-H121}$ , ocurrida en el isómero AI y se puede observar el descenso en la energía del OEN  $n_{N3}$  por la estabilización del mismo. El diagramas de contorno del traslape donador-aceptor ( $D,A$ ) está integrado a la gráfica. La interacción  $D \rightarrow A$  contribuye a la deslocalización y consiste en la transferencia electrónica del donador hacia un orbital de antienlace remoto. La donación ocurre del nitrógeno imidazólico hacia el antienlace guanidínico e igual sucede en el isómero BVIII, pero en el isómero CI tal donación sucede del nitrógeno guanidínico a la región imidazólica.

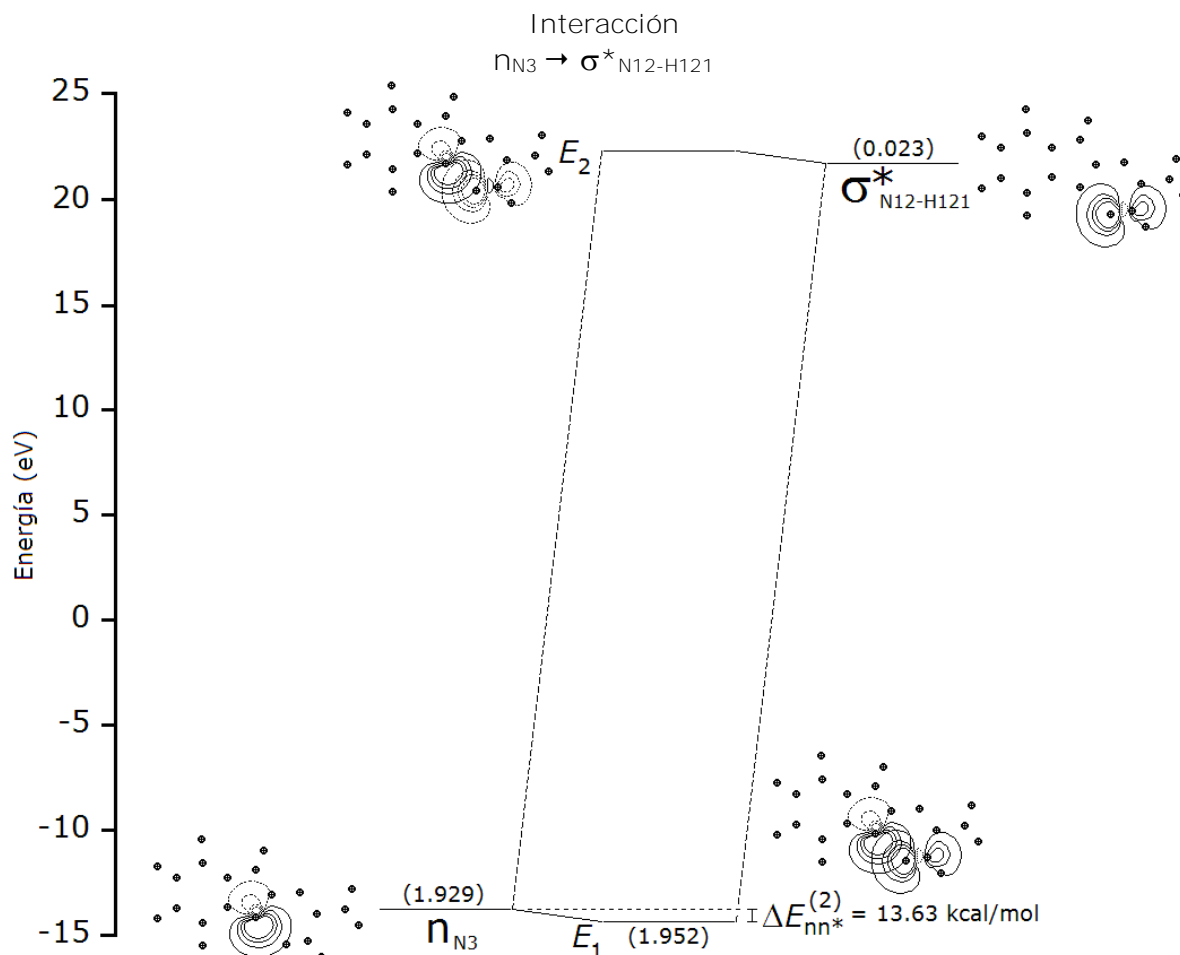


Figura 4.18. Diagrama de energía de la interacción donador-aceptor  $n_{N3} \rightarrow \sigma^*_{N12-H121}$  para el isómero AI. En ésta se involucran un orbital no enlazante tipo  $\sigma$ ,  $n^\sigma$ , formalmente lleno y un orbital de antienlace,  $\sigma^*$ , formalmente vacío. La energía de los orbitales está dada en eV, los NBO se representan con diagramas de contorno y los núcleos, sobre el plano, por  $\bullet$ . La energía de estabilización de segundo orden,  $\Delta E_{nn^*}^{(2)}$ , está asociada con la deslocalización del sistema.

En el isómero BIV las interacciones donador-aceptor tienen valores de energía inferiores a los observados en los otros isómeros,  $\Delta E_{nn^*}^{(2)} < 68 \text{ kcal/mol}$  (tabla 4.9). Hecho atribuible a que en éste no hay la formación de un enlace de hidrógeno; sin embargo, también se da un intercambio en la ocupación de los orbitales localizados de la estructura de Lewis idealizada hacia los orbitales no Lewis desocupados. La interacción  $n_{N1} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$  es la contribución más importante al sistema fuertemente resonante con 67.7 kcal/mol (figura 4.19, tabla 4.11).

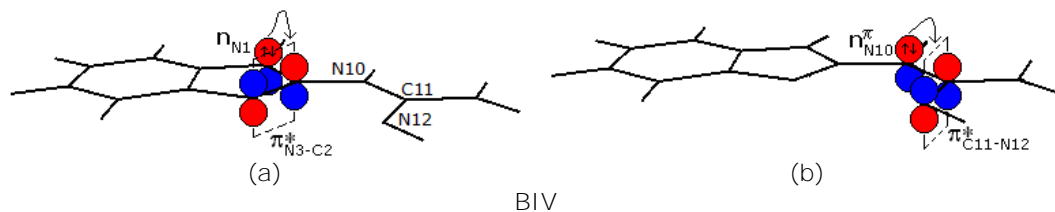


Figura 4.19. Interacciones donador-aceptor. a)  $n_{N1} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$ , 67.7 kcal/mol. b)  $n_{N10} \rightarrow \pi^*_{C11-N12}$ , 59.8 kcal/mol.

En BIV, es importante analizar la repulsión que se da entre los OEN de los pares electrónicos no compartidos (figura 4.20), localizados en los nitrógenos N3 ( $n_{N3}$ ) y N12 ( $n_{N12}$ ) (tabla 4.6), para lo cual se emplea el análisis estérico natural encontrándose que la repulsión de intercambio total,  $E_{int(T)}$ , dada por la ecuación (3.44) es de 1,143.7 kcal/mol (RHF/6-31G). La interacción de intercambio estérico entre los pares electrónicos no enlazantes,  $n_{N3}$  y  $n_{N12}$ , tiene una contribución energética positiva,  $\epsilon_{ij}^{int} = 2.1$  kcal/mol (ecuación 3.48), indicando que se trata de una interacción de tipo repulsivo. La integral de traslape,  $S_{ij}$ , está dada por la expresión

$$S_{ij} = \langle n_{N3}^{\sigma} | n_{N12}^{\sigma} \rangle = 0.091. \quad (4.3)$$

Si bien se trata de una repulsión, el traslape es mínimo dado que los pares electrónicos no compartidos no se encuentran alineados, y por otra parte las características estructurales de la molécula le permiten adoptar una geometría, en la cual los pares electrónicos se alejan lo más posible, pues el ángulo C2-N10-C11 presenta cierta flexibilidad.

Figura 4.20. Diagrama de contorno para el traslape ( $n_{N3}, n_{N12}$ ). Ambos orbitales no enlazantes están ocupados y generan una repulsión.  $P(n_{N3}) = 1.936 e^-$ ,  $P(n_{N12}) = 1.928 e^-$ .

Las posiciones de los átomos se han situado sobre el plano del papel y están dadas por  $\oplus$ . El intervalo de contorno es 0.0316 u.a.

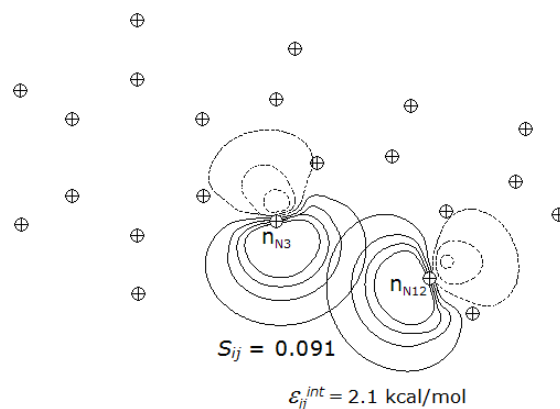




Tabla 4.11. Distancia interatómica,  $d_{ij}$ , ángulo de enlace  $\angle ABC$ , ocupación del orbital,  $P_{\phi}$ , energía del orbital,  $\varepsilon_i$ , energía de intercambio estérico del orbital,  $\varepsilon_i^{int}$ , energía de intercambio estérico n-n,  $\varepsilon_{ij}^{int}$ , integral de traslape,  $S_{ij}$ , energía de intercambio estérico total,  $E_{int}^{ij}$ , y energía de intercambio total n-n,  $E_{int}^{ij}$ , para la interacción  $n_{N3} \leftrightarrow n_{N12}$ , ocurrida en el isómero BIV

	RHF/3-21G	RHF/6-31G
$d(N3---N12)$	2.938	2.979
$\angle C2-N10-C11$	127.94	129.04
$P_{\phi}$		
$n_{N3}$	1.932	1.936
$n_{N12}$	1.918	1.928
$\varepsilon_i$		
$n_{N3}$	-13.295	-13.409
$n_{N12}$	-13.071	-13.147
$\varepsilon_i^{int}$		
$n_{N3}$	-13.5	1.3
$n_{N12}$	-25.9	-11.5
$\varepsilon_{ij}^{int}(n_{N3}, \sigma_{N12})$	1.5	2.1
$S(n_{N3}, \sigma_{N12})$	0.062	0.091
$E_{nt}(T)$	1009.6	1143.7
$E_{int}^{ij}$	460.4	497.2

Longitudes de enlace (Å), ángulos de enlace ( $^{\circ}$ ), ocupación ( $e^{-}$ ), energías (kcal/mol),  $\varepsilon_i$  (eV).

Otra interacción donador→aceptor que, por su valor energético, se considera contribuyente importante a la deslocalización del sistema (tabla 4.8), tiene un donador común en los cuatro isómeros y se da a partir del orbital no enlazante  $n_{N13}$  (figura 4.21). En el isómero AI el aceptor es  $\pi^*_{N10-C11}$  y en los otros tres se trata de  $\pi^*_{C11-N12}$ .

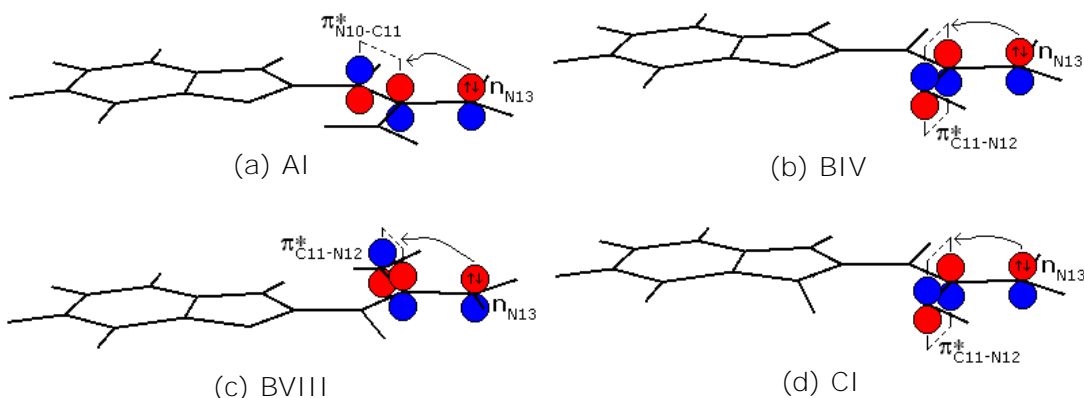


Figura 4.21. Interacciones donador-aceptor,  $n_{N13} \rightarrow \pi^*_A$ . Interacción  $n_{N13} \rightarrow \pi^*_{N10-C11}$ , 81.9 kcal/mol (a). Interacción  $n_{N13} \rightarrow \pi^*_{C11-N12}$ : 63.0 kcal/mol (b), 73.7 kcal/mol (c), 79.1 kcal/mol (c).

Anteriormente, en las figuras 4.16 y 4.17, se presentaron las interacciones  $D \rightarrow A$  que involucran al enlace de hidrógeno intramolecular y por lo tanto dan referencia de una deslocalización entre la región bencimidazólica y guanidínica, en los isómeros AI, BVIII y CI. Sin embargo, no es la única señal de este vínculo, pues se observan otras interacciones de considerable valor energético que reafirman dicha relación, las cuales no involucran un enlace de hidrógeno intramolecular (figura 4.22, tabla 4.9), en los isómeros BIV, BVIII y CI. La donación parte del orbital no enlazante localizado sobre nitrógeno imidazólico N10, hacia el orbital vecino  $\pi^*_{N3-C2}$ , en BIV y BVIII, mientras que en CI se sucede de la región imidazólica ( $n_{N1}$ ) a la guanidínica ( $\pi^*_{C2-N10}$ ).

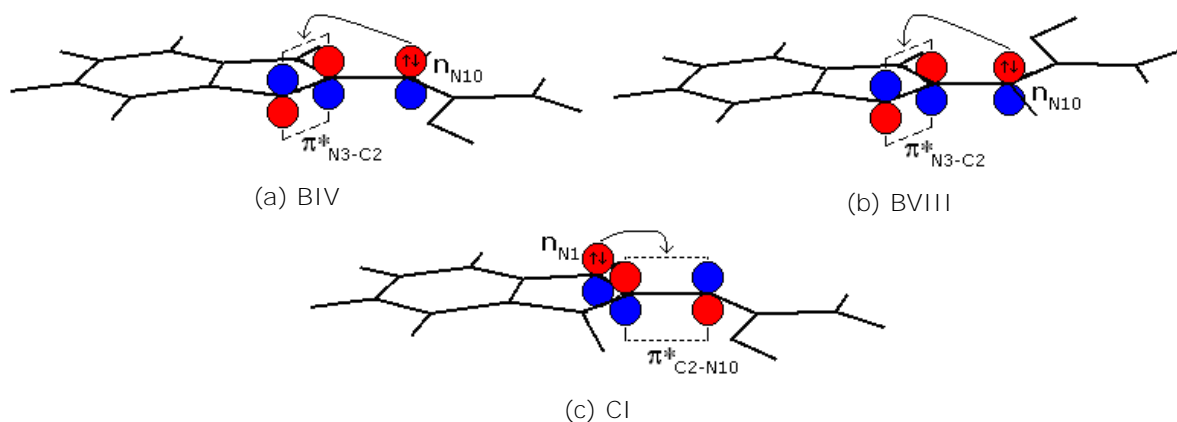


Figura 4.22. Interacciones donador-aceptor. a) Interacción  $n_{N10} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$ , 61.8 kcal/mol. d) Interacción  $n_{N10} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$ , 60.4 kcal/mol. c) Interacción  $n_{N1} \rightarrow \pi^*_{C2-N10}$ , 84.8 kcal/mol.

En resumen, los resultados de energía de estabilización mostraron un sistema deslocalizado. En la región bencénica las interacciones  $D \rightarrow A$  tienen valores promedio de energías de estabilización de 39 kcal/mol, intermedio a lo observado entre el benceno (43 kcal/mol) y el bencimidazol (37 kcal/mol). En el anillo imidazólico el promedio es de 44 kcal/mol para AI, BIV y BVIII, cercano a lo obtenido para el imidazol (49 kcal/mol) y de 62 kcal/mol para CI. En la fracción guanidínica el valor promedio es de 77 kcal/mol y de 70 kcal/mol en la molécula de guanidino.

## HIBRIDACIÓN DE ENLACE

Un orbital híbrido  $sp^2$  tiene un carácter  $p$  del 66.7%. El concepto de **hibridación es un "artificio" químico que ayuda a explicar las propiedades de los enlaces**, pero nada se ha establecido sobre cuánto debe variar o alejarse del valor ideal para considerar que un orbital tiene cierta hibridación. Por lo tanto, en este **trabajo se ha propuesto una "variación razonable de la hibridación"** cuando el valor de ésta está dentro de un intervalo entre 58 y 71% de carácter  $p$  (figura 4.23).<sup>+++++</sup> Para determinar los intervalos del porcentaje de carácter  $p$ ,  $P_+^{\%}$ , se emplearon las relaciones:

$$P_+^{\%} = P^n + \frac{1}{2}(P^{n+1} - P^n) \quad (4.4)$$

$$P_-^{\%} = P^n - \frac{1}{2}(P^n - P^{n-1}) \quad (4.5)$$

donde  $P_+^{\%}$  y  $P_-^{\%}$  son los límites superior e inferior del intervalo,  $P^n$ ,  $P^{n+1}$  y  $P^{n-1}$  corresponden al valor de carácter  $p$  del modelo idealizado expresados como fracciones decimales, y  $n = 1, 2, 3$ , según sea el valor idealizado de  $p$ .

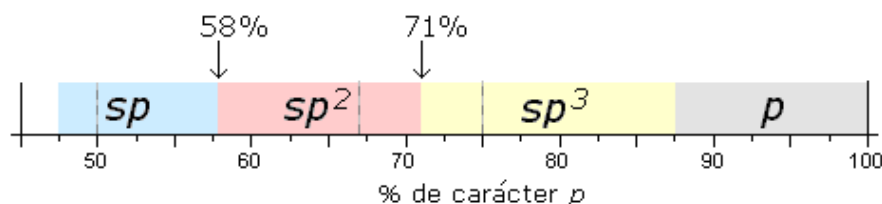


Figura 4.23. Intervalos propuestos para el porcentaje de carácter  $p$  en un orbital atómico híbrido. En el modelo idealizado el porcentaje del carácter es:  $sp = 50.0\%$ ,  $sp^2 = 66.7\%$  y  $sp^3 = 75.0\%$ . La zona comprendida entre 58 y 71% (□), corresponde a la región propuesta como zona de hibridación  $sp^2$ .

El porcentaje del carácter  $p$  en cada OEN<sup>224</sup> tipo  $\sigma$ , está dado en las tablas A.17-A19 (figuras 4.24-4.26). Los resultados muestran, a los niveles HF/3-21G y HF/6-31G, variaciones razonables dentro del intervalo de valores propuesto. En el anillo bencénico, los enlaces  $\sigma_{C-C}$  son formados por orbitales híbridos de carbono

<sup>+++++</sup> Los cálculos para un compuesto típicamente aromático como el benceno, proporcionan un resultado de porcentaje de carácter  $p$  de 65 % para los enlaces  $\sigma_{C-C}$  y 70 % para  $\sigma_{CH}$ , a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G.

con un carácter  $p$  ligeramente menor al valor ideal. Al nivel RHF/6-31G, el carácter  $p$  de C4, C5, C6 y C7 está entre 64-66%. Sobre los átomos C8 y C9 (enlaces C7-C8 y C4-C9), el carácter  $p$  se reduce a un 60 y 61% respectivamente. En el anillo imidazólico, los híbridos sobre C8 y C9 muestran una fuerte desviación, aumentando su carácter  $p$  a un 71-74%. Los híbridos de nitrógeno en el anillo presentan una ligera reducción (64-66%, AI; 63-68%, BIV; 64-68%, BVIII; 65-68%, CI). Tales tendencias son observadas en los cuatro isómeros; sin embargo, en CI (figura 4.26) el porcentaje del enlace N3-C2 incrementa sobre N1 y C2 al 68%. Dicho aumento en el carácter es la consecuencia del enlace N3-H, no presente en los otros isómeros, y está en estrecha relación con la elongación del enlace y la disminución en el carácter (doble a sencillo) (tabla 4.12).

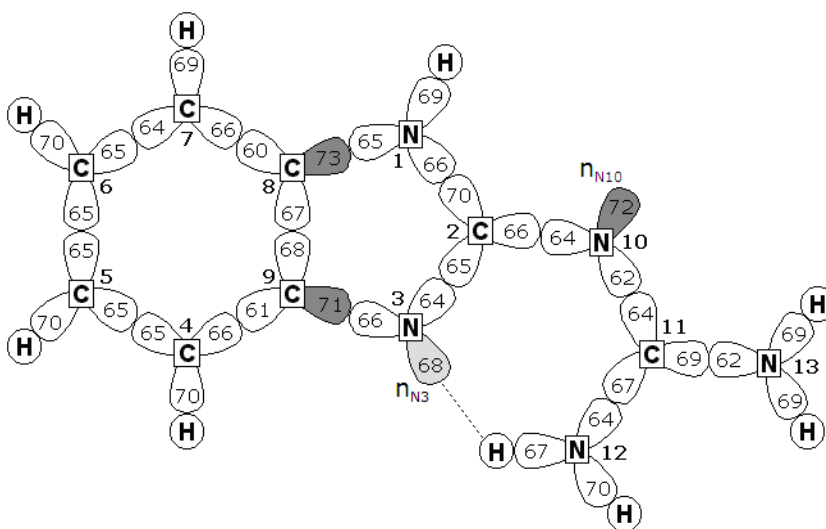


Figura 4.24. Porcentaje del carácter  $p$  para AI en cada OEN al nivel RHF/6-31G. ■ Orbitales con una mayor tensión. ■ Orbitales no enlazantes.

Tabla 4.12. Longitudes de enlace,  $d_{ij}$ , diferencia ( $\Delta d = d[\text{CI}^a] - d[\text{Isómero}]$ ) (Å), orden de enlace,  $p_{(ij)}$ , para N3-C2 y porcentaje de carácter  $p$ , %  $p$ , sobre los átomo N3 y C2

	AI		BIV		BVIII		CI	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$d_{ij}$	1.316	1.317	1.288	1.292	1.298	1.302	1.364	1.361
$\Delta d$	0.024	0.044	0.076	0.069	0.066	0.059		
$p_{(ij)}$	1.354	1.364	1.522	1.584	1.518	1.603	0.968	0.969
% $p$ N	63.2	64.3	61.8	63.3	62.8	64.2	67.9	67.9
% $p$ C	74.1	73.0	74.6	73.5	74.2	73.1	68.1	68.0

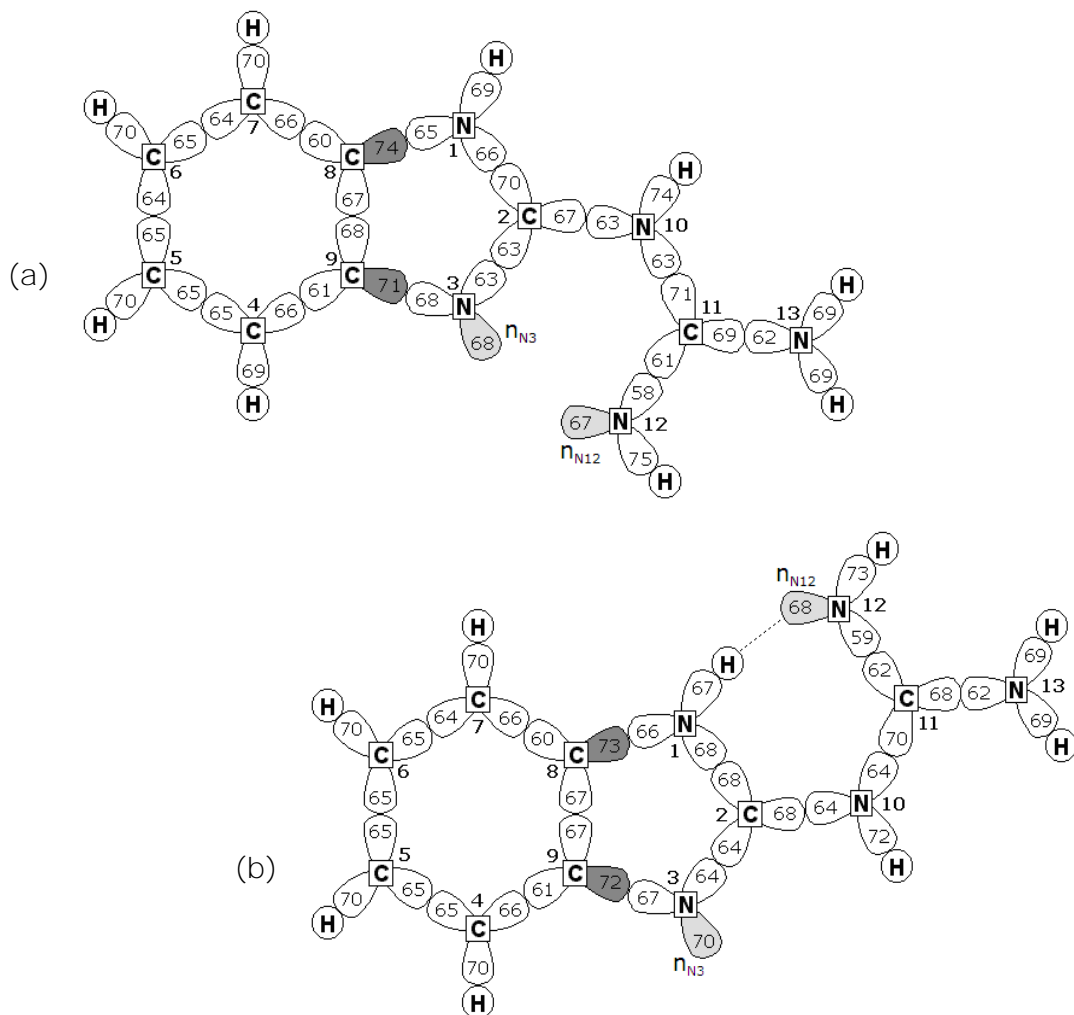


Figura 4.25. Porcentaje del carácter  $p$  para los isómeros BIV (a) y BVIII (b) en cada OEN al nivel HF/6-31G. ■ Orbitales con una mayor tensión. ■ Orbitales no enlazantes.

Streitwieser y colaboradores,<sup>295</sup> determinaron que en sistemas cíclicos una mayor tensión en el anillo conduce a un mayor carácter  $p$  y en consecuencia los sistemas con anillos tensionados son mucho más reactivos en las posiciones vecinas para las reacciones que comprenden la pérdida de un hidrógeno positivo. La tensión en un anillo da como resultado un mayor carácter  $p$  en los enlaces involucrados, con el correspondiente decremento de dicho carácter en el átomo vecino, lo cual produce una mayor electronegatividad en este último, una carga

positiva inducida y por lo tanto una mayor acidez en el átomo de hidrógeno.

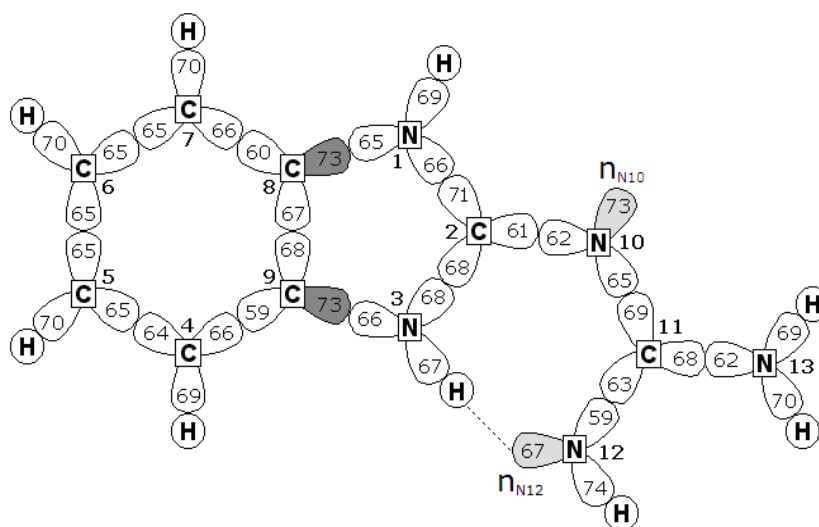


Figura 4.26. Porcentaje del carácter  $p$  para el isómero CI en cada OEN, al nivel HF/6-31G. ■ Orbitales con una mayor tensión. ■ Orbitales no enlazantes.

En los isómeros AI, BIV y BVIII (figuras 4.24-4.25), la tensión en el anillo imidazólico da como resultado un mayor carácter  $p$  en el átomo de carbono C8 (enlace N1-C8). El correspondiente decremento en el carácter  $p$  del nitrógeno N1 le produce a éste una mayor electronegatividad, induciendo una carga positiva y una mayor acidez en el H1; con lo cual se propone al N1 como el sitio de desprotonación preferido. Por otra parte, en el isómero CI (figura 4.26) la tensión en el anillo imidazólico genera un mayor carácter  $p$  en los átomos de carbono C8 y C9, ocasionando un decremento en el carácter de los átomos vecinos, N1 y N3. Son así, éstos los sitios más ácidos de la molécula y por lo tanto los sitios de desprotonación preferidos. El nitrógeno N3 parece ser el nitrógeno más ácido; sin embargo, es importante decir que éste se encuentra involucrado en la formación del enlace por puente hidrógeno N3-H3---N12.

El carácter  $p$  en los átomos de nitrógeno de la fracción guanidínica, es mayor en los enlaces amino (N-C) que en los imino (N=C) en congruencia con lo esperado y con los resultados de longitud de enlace. Los átomos de nitrógeno en enlaces amino muestran un porcentaje de carácter  $p$  en un intervalo de 62-63%, y en el enlace imino éste desciende al 58-62%; pues el porcentaje de carácter  $p$

tiene relación directa con el tipo de enlace: imino < amino.

El porcentaje de carácter  $p$  en los híbridos de carbono en los enlaces C-H varía de 69-70%. En los de nitrógeno en los enlaces N-H de 69-75%, exceptuando el híbrido involucrado en el enlace de hidrógeno que es inferior y con un valor igual al 67% (N12-H121, AI; N12-H12, BVIII; N3-H3, CI).

Es importante que el traslape de los orbitales  $s$  y  $p$  puros es relativamente ineficiente en comparación con los orbitales híbridos. El traslape relativo de los orbitales híbridos decrece en el orden  $sp > sp^2 > sp^3 \gg p$ ; por lo tanto, cuando los enlaces tienen un menor carácter  $p$  hay un traslape más eficiente, el enlace es más corto y su fuerza es mayor. Los resultados para el 2gb confirman que el modelo empleado de enlace e hibridación es adecuado.

La hibridación de un orbital afecta la electronegatividad, pues un orbital híbrido tiene menor energía y el mayor poder de atracción de los electrones que poseen los orbitales  $s$ . Así, aquellos orbitales que tienen un mayor carácter  $p$ , atraen con menor fuerza sus electrones, poseen una menor electronegatividad (figura 4.27) y en consecuencia su basicidad es mayor.<sup>296-299</sup> Por lo tanto, el porcentaje de carácter  $p$ , de los orbitales que ocupan los pares electrónicos libres tipo  $\sigma$ , es una buena herramienta para determinar cuál de éstos es el sitio más básico.

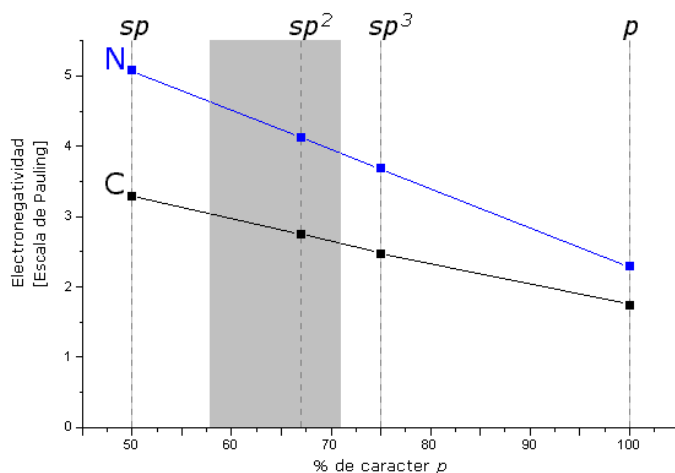


Figura 4.27. Gráfica de la electronegatividad de Pauling en función del carácter  $p$  para los átomos de C (■), N (■) y zona  $sp^2$  (■).<sup>296</sup>

El porcentaje de carácter  $p$  de los orbitales no enlazantes,  $n^\sigma$ , (tabla 4.13), en los isómeros AI, BVIII y CI indica diferencia entre el N involucrado en el enlace de hidrógeno y el que no lo está. El par electrónico libre tipo  $\sigma$  involucrado en la formación del enlace de hidrógeno intramolecular, ocupa el orbital con un menor porcentaje de carácter  $p$  (67-68%). El par electrónico no compartido que no está involucrado en ningún tipo de interacción, se aloja en el orbital con mayor carácter  $p$  (70-73%). Así, el sitio más básico de la molécula es: N10 en AI (72%), N3 en BVIII (70%) y N10 en CI (73%).

Tabla 4.13. Porcentaje de carácter  $p$  en los orbitales no enlazantes,  $n^\sigma$ , para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI al nivel RHF/6-31G

	AI	BIV	BVIII	CI	biz	iz
N3	68	68	70		69	69
N10	72			73		
N12		67	68	67		

En BIV, los pares electrónicos libres tipo  $\sigma$  ocupan orbitales híbridos con un porcentaje de carácter  $p$  del 68% en el N3 y 67% en el N12; así con un valor de carácter  $p$  muy próximo, los nitrógenos N3 y N12 son los sitios básicos de la molécula. La diferencia de basicidad entre ambos orbitales es del 1%, inferior a la observada en los otros isómeros. Este resultado de porcentaje de carácter  $p$  es congruente con el resultado de densidad de carga (N3=-0.542, N12=-0.796), pues a mayor carácter  $p$ , menor es la densidad electrónica.

#### 4.3.6. ORBITALES MOLECULARES

Los resultados de orbitales moleculares (OMs), a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G muestran las mismas tendencias y los valores que proporcionan son del mismo orden de magnitud. El cálculo para cada estructura del 2gb, isómeros AI, BIV, BVIII y CI, genera 46 orbitales ocupados y 46 orbitales virtuales, de los cuales se presentan los considerados relevantes para la siguiente discusión. Dado que la molécula estudiada ha mostrado ser un sistema altamente deslocalizado,



son analizados los orbitales situados en el sistema  $\pi$  y aquellos del sistema  $\sigma$  que resultan de interés para explicar las propiedades del 2gb.

Los OMs de los cuatro isómeros son muy similares en energía y características espaciales (tablas A.20-A.21).

En términos de la teoría de grupos,<sup>300</sup> los OMs que constituyen el conjunto  $\pi$  son 13 y muestran las características generales de los sistemas cíclicos:

- a) El número de nodos se incrementa conforme la energía del orbital es mayor (*nodos*: ( $\Pi 1$ ) = 0, ( $\Pi 2$ ) = 1, ( $\Pi 3$ ) = 2, etcétera).
- b) El orbital de menor energía no tiene nodos.
- c) El orbital de menor energía es no degenerado.

Los OMs del sistema pueden ser expresados tanto en función de las perturbaciones de los OMs de los fragmentos moleculares que lo conforman, bencimidazol = biz y guanidino = gd (apéndice B), o bien desde la perspectiva NBO en la cual los distintos OMs son descritos en función del conjunto de OEN (tabla 4.7), ver el recuadro 4.1.

Los OMs<sup>\*\*\*\*\*</sup>  $\Pi 1$ - $\Pi 3$  muestran un sistema  $\pi$  altamente deslocalizado. El orbital de menor energía,  $\Pi 1$ , está ampliamente deslocalizado por el sistema y su función de onda no presenta nodos.  $\Pi 2$  está constituido como  $\Pi 1$ , pero en una combinación diferente y un nodo en la función de onda (figura 4.28.a). El OM  $\Pi 3$ , con dos nodos, se encuentra deslocalizado sobre el anillo bencénico, el anillo imidazólico y la región guanidínica (figura 4.28.b). Los OMs  $\Pi 4$ ,  $\Pi 5$ ,  $\Pi 6$  y  $\Pi 7$  están conformados por diferentes combinaciones y el número de nodos aumenta conforme la energía se incrementa. Los orbitales frontera  $\Pi 8$  (HOMO) y  $\Pi 9^*$  (LUMO) se generan a partir de los homólogos de las fracciones moleculares constitutivas (figura 4.29). Los OMs  $\Pi 10^*$ ,  $\Pi 11^*$ ,  $\Pi 12^*$  y  $\Pi 13^*$  son de carácter predominantemente antienlazantes, tienen energías,  $\epsilon_{\Pi i^*}$ , mayores a 4 eV, y sus funciones de onda presentan un número de *nodos*  $\geq 9$  (tabla A.21).

---

<sup>\*\*\*\*\*</sup> Simplificando la nomenclatura, los OMs,  $\psi_i$ , son denominados como  $\Pi i$  y  $\Sigma i$ , según su tipo. Al referirse a la función de onda se utilizan:  $\psi_{\Pi i}$  y  $\psi_{\Sigma i}$ . Las energías de los orbitales son nombradas:  $\epsilon_{\Pi i}$  y  $\epsilon_{\Sigma i}$  o simplemente  $\epsilon_i$ .

Recuadro 4.1

Orbitales moleculares en función del biz y el gd

Los OMs son descritos como combinaciones lineales de los OMs del biz y del gd y sus funciones de onda pueden expresarse de manera general como:

$$\psi_i = a\psi_i^{\text{biz}} \pm b\psi_i^{\text{gd}} \quad (4.6)$$

donde las constantes  $a$  y  $b$  son las contribuciones de los OMs del biz y el gd al OM del 2gb.

Orbitales moleculares en función de los OEN

Los OMs son abordados en función del conjunto de OEN del sistema y sus funciones de onda están definidas por los enlaces ( $\sigma_{\text{CC}}$ ,  $\sigma_{\text{CN}}$ ,  $\sigma_{\text{CH}}$ ,  $\sigma_{\text{NH}}$ ,  $\pi_{\text{CC}}$ ,  $\pi_{\text{CN}}$ ), antienlaces correspondiente y pares electrónicos no compartidos ( $n^\sigma$  y  $n^\pi$ ). Para el sistema estudiado, los OMs presentados,  $\Pi_i$ ,  $\Pi_i^*$ ,  $\Sigma_i^n$ , se describen por:

$$\psi_{\Pi_i} = \Sigma\pi_{\text{CC}} \pm \Sigma\pi_{\text{NC}} \pm \Sigma n^\pi \quad (4.7)$$

$$\psi_{\Pi_i^*} = \Sigma\pi^*_{\text{CC}} \pm \Sigma\pi^*_{\text{NC}} \quad (4.8)$$

$$\psi_{\Sigma_i} = \Sigma n^\sigma \quad (4.9)$$

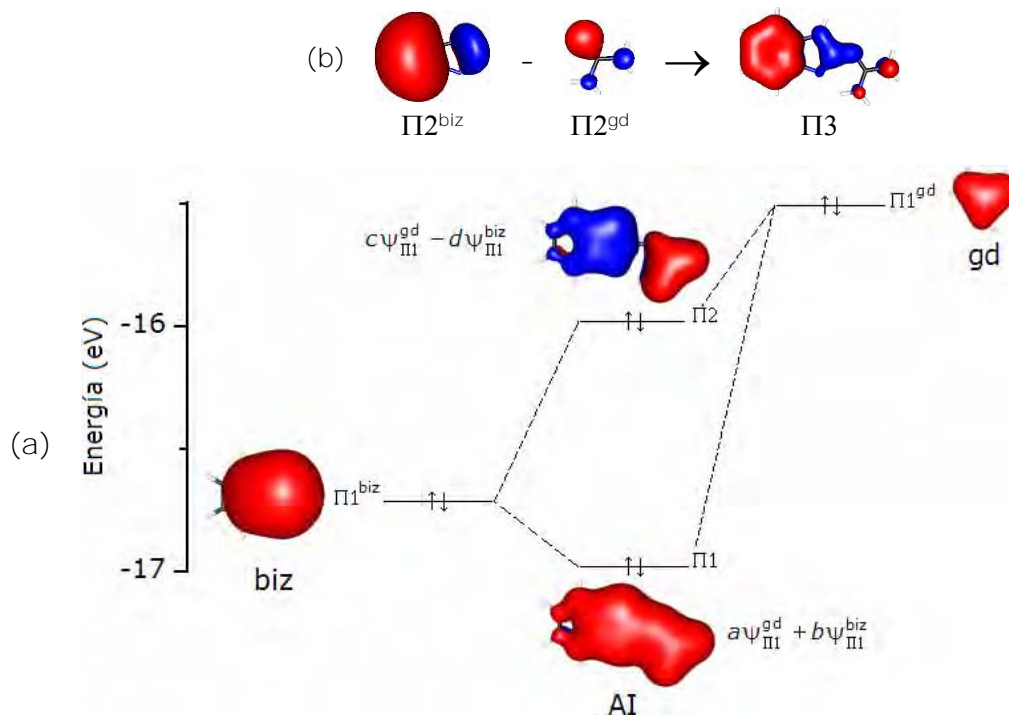


Figura 4.28. Generación de orbitales moleculares para el isómero Al. a)  $\Pi_1$  y  $\Pi_2$  ( $\epsilon_{\Pi_1} = -16.979$  eV,  $\epsilon_{\Pi_2} = -15.798$  eV). b)  $\Pi_3$  ( $\epsilon_{\Pi_3} = -12.908$  eV).

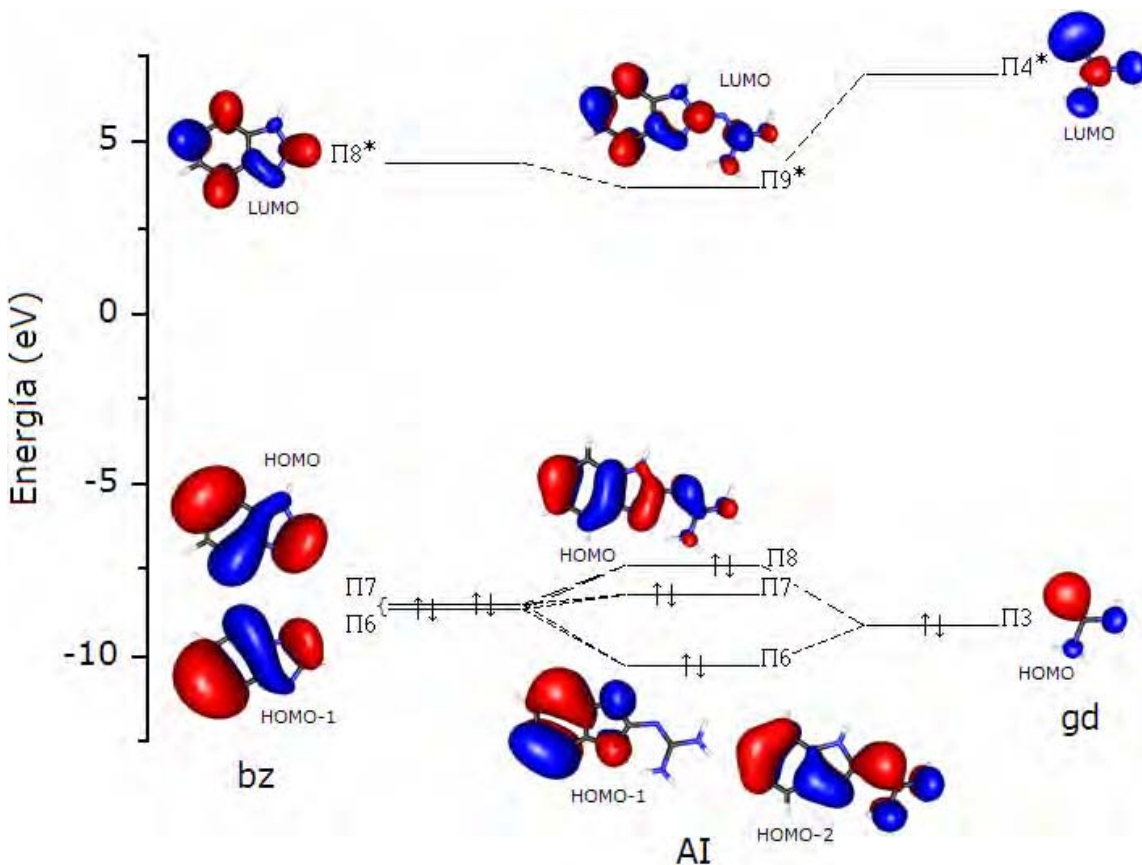


Figura 4.29. Orbitales a la frontera para el isómero AI. HOMO =  $\Pi 8$  (-7.336 eV) y LUMO =  $\Pi 9^*$  (3.706 eV).

Dos OMs que contribuyen de manera importante a la descripción del sistema, son los denominados  $\Sigma 1$  y  $\Sigma 2$ . De carácter no enlazante, éstos tienen características generales análogas, pero particularidades específicas dependiendo del isómero. En la tabla 4.14, se encuentran las expresiones para las funciones de onda tipo  $\sigma$ , en las cuales se puede observar que los OM están fuertemente localizados sobre los nitrógenos que cuentan con un par electrónico no enlazante: N10, N3 en AI; N3, N12 en BIV y BVIII; y N10, N12 en CI. En los isómeros que estabilizan un enlace de hidrógeno, se observa la interacción de repulsión entre los OEN involucrados en el enlace por puente de hidrógeno, analizado en la sección 4.3.5 (figura 4.30).

Tabla 4.14. Composición de los orbitales moleculares tipo  $\sigma$  para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI, al nivel RHF/6-31G

$\Psi_{\Sigma(i)}$		
AI		
$\Psi_{\Sigma 1}$	$\approx 0.895n_{N10}$	(4.10)
$\Psi_{\Sigma 2}$	$\approx 0.833n_{N3} + 0.127\sigma_{N12-H121} - 0.088\sigma^*_{N12-H121}$	(4.11)
BIV		
$\Psi_{\Sigma 1}$	$\approx 0.634n_{N3} + 0.606n_{N12}$	(4.12)
$\Psi_{\Sigma 2}$	$\approx -0.588n_{N3} + 0.675n_{N12}$	(4.13)
BVIII		
$\Psi_{\Sigma 1}$	$\approx -0.142\sigma_{N1-H1} + 0.183n_{N3} + 0.876n_{N12}$	(4.14)
$\Psi_{\Sigma 2}$	$\approx 0.832n_{N3} - 0.141n_{N12}$	(4.15)
CI		
$\Psi_{\Sigma 1}$	$\approx 0.743n_{N3} - 0.507n_{N12}$	(4.16)
$\Psi_{\Sigma 2}$	$\approx 0.116\sigma_{N3-H3} + 0.506n_{N10} + 0.728n_{N12}$	(4.17)

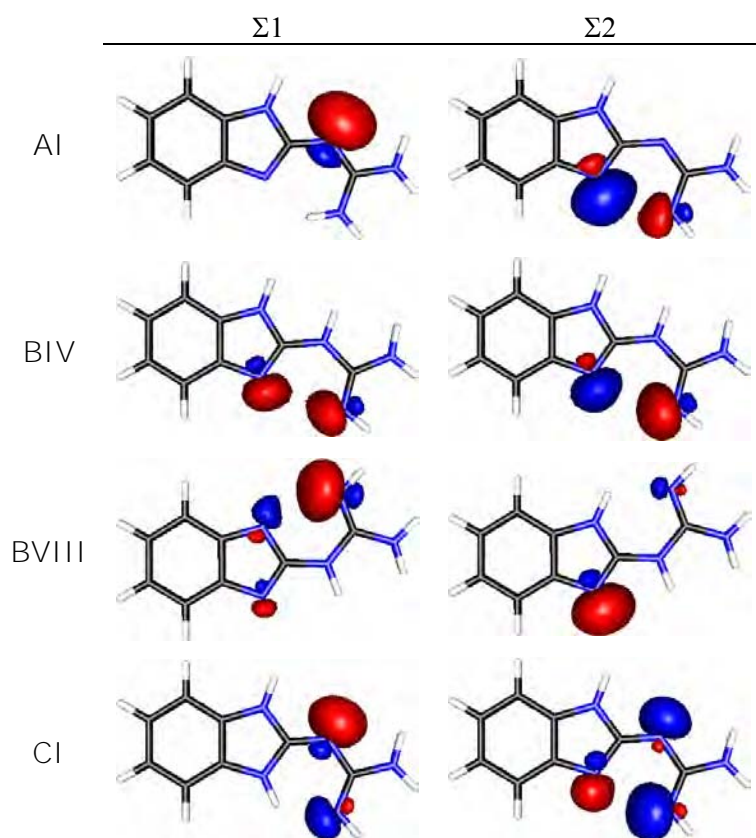
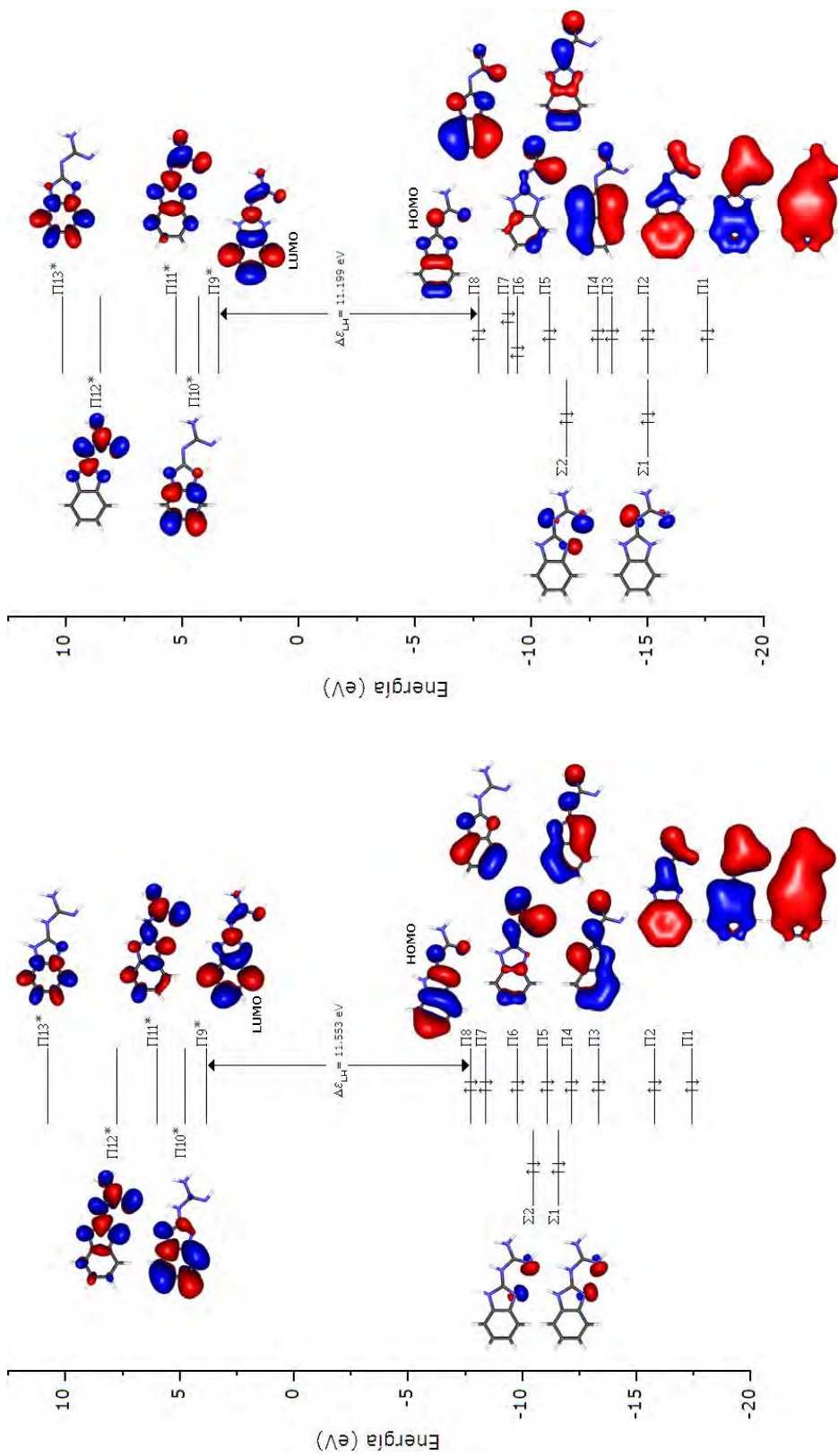


Figura 4.30. Orbitales moleculares de no enlace, tipo  $\sigma$ , para los cuatro isómeros.

Tomando en consideración que los isómeros BIV y BVIII están propuestos como las especies participantes en los compuestos de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]\text{X}_2$  y  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , es importante analizar cuáles de los OMs estudiados pueden participar en la formación de los compuestos de coordinación. El isómero BIV se une al ión metálico, Ni(II), de forma bidentada a través de los átomos N3 y N12, por lo tanto los orbitales con una posible participación son aquellos que tienen contribuciones en dichos átomos. Dadas sus características, tienen la posibilidad de formar grupos orbital ligante adecuados:  $\Sigma 1$  y  $\Sigma 2$  (figura 4.30). Por otra parte, el isómero BVIII ha sido sugerido como la especie coordinada de forma monodentada al ion de Co(II) a través del átomo N3. Así el análisis de los orbitales permite proponer a los orbitales  $\Sigma 1$  y  $\Sigma 2$  como los idóneos (figura 4.30). La participación o no de dichos OMs, depende de la geometría del ion metálico y por tanto de la simetría de los OA del mismo, lo cual es analizado en los capítulos correspondientes (capítulos 5 y 6). La contribución de orbitales  $\Pi_i$ , está supeditado a si el ion metálico se coordina de forma  $\pi$ .

#### DIAGRAMAS DE ORBITALES MOLECULARES

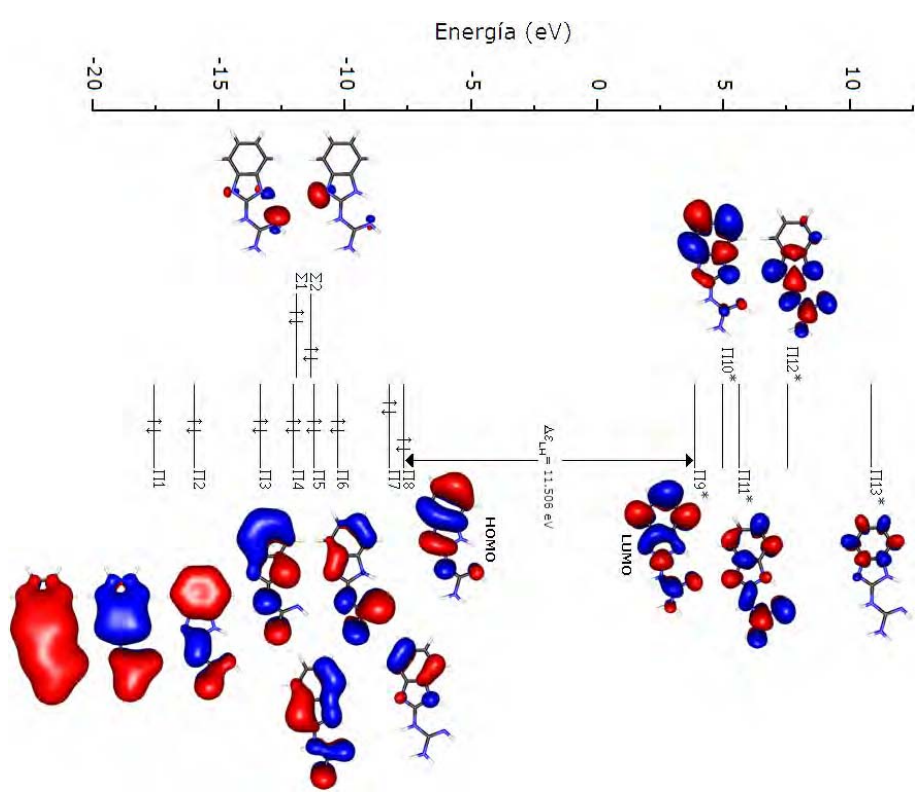
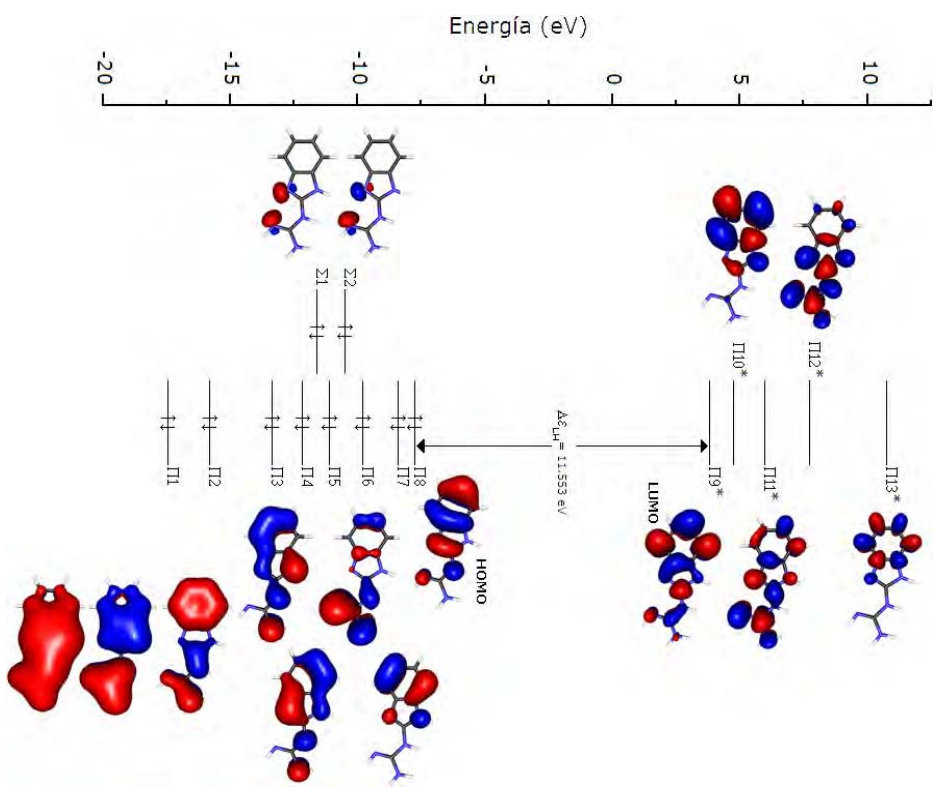
Utilizando los 13 orbitales  $\Pi$  y los dos orbitales  $\Sigma$  no enlazantes, se construyeron los diagramas de OMs para cada uno de los isómeros (figuras 4.31-4.32). En dichos diagramas se observan las características de los OMs, ya varias veces mencionadas, en su conjunto: *i)* la similitud estructural entre los isómeros, *ii)* la importancia del sistema conjugado en la estructura electrónica, *iii)* las características típicas de los sistemas cíclicos conjugados ( $\Pi 1$  no presenta nodos y no es degenerado, el incremento en el número de nodos con la energía).



(a)

(b)

Figura 4.31. Diagramas de orbitales moleculares. a) Isómero Al. b) Isómero Cl. La energía,  $\epsilon_i$ , en eV.



(a)

(b)

Figura 4.32. Diagrama de orbitales moleculares para los isómeros B. a) B.IV. b) B.VIII. La energía,  $\epsilon$ , en eV.

## ORBITALES FRONTERA

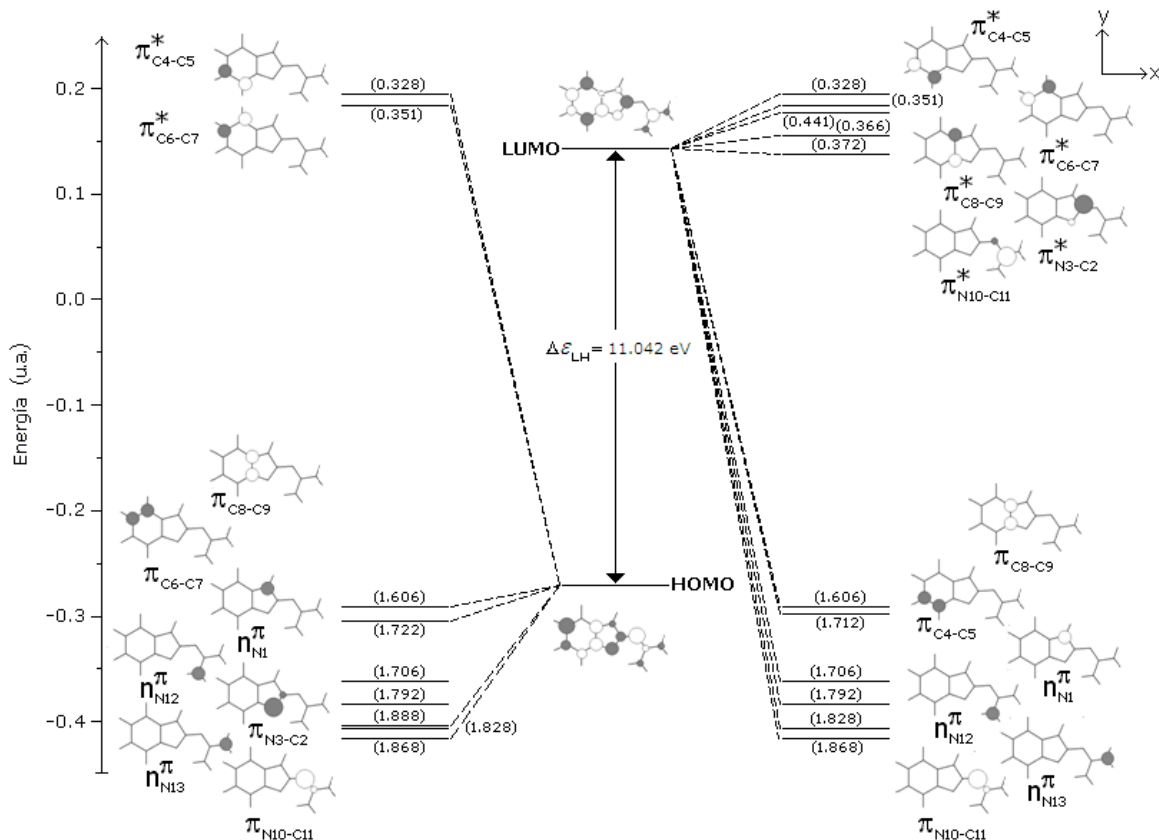
Un análisis más detallado de los orbitales  $\Pi_8$  (HOMO) y  $\Pi_9^*$  (LUMO) permite observar que el HOMO está conformado principalmente por enlaces y en menor grado por antienlaces, en tanto que el LUMO tiene contribuciones importantes de los distintos antienlaces (tabla 4.15). Entre los cuatro isómeros hay analogías y particularidades, dependiendo de su estructura química. Por ejemplo, los isómeros AI, BIV y BVIII tienen aportaciones tipo  $\pi$  similares de los enlaces N3-C2, C6-C7, C8-C9 y los antienlaces C6-C7 y C4-C5, pero discrepan en el antienlace N10-C11 (AI) y el par electrónico no enlazante sobre N10 (BIV y BVIII), lo cual depende del conjunto de OEN de cada uno. Sin embargo, de forma general, la desestabilización de los enlaces y los orbitales no enlazantes, y la estabilización de los antienlaces, da lugar a la conservación del baricentro, como ejemplo se tiene la figura 4.33.

Tabla 4.15. Expresiones para la función de onda de HOMO y LUMO al nivel RHF/6-31G

Composición	
AI	
HOMO	$\approx 0.535 \pi_{C8-C9} - 0.447 \pi_{N3-C2} + 0.386 \pi_{N10-C11} + 0.336 \pi^*_{C4-C5} - 0.335 \pi_{C6-C7} - 0.268 \pi^*_{C6-C7}$ (4.18)
LUMO	$\approx 0.528 \pi^*_{C6-C7} - 0.439 \pi^*_{N3-C2} - 0.414 \pi^*_{C4-C5} + 0.333 \pi^*_{N10-C11} + 0.285 \pi_{C8-C9}$ (4.19)
BIV	
HOMO	$\approx 0.539 \pi_{C8-C9} - 0.476 \pi_{N3-C2} - 0.417 \pi_{C6-C7} + 0.342 \pi^*_{C4-C5} + 0.36 \pi_{N10} - 0.238 \pi^*_{C6-C7}$ (4.20)
LUMO	$\approx 0.613 \pi^*_{C6-C7} - 0.436 \pi^*_{C4-C5} - 0.383 \pi^*_{N3-C2} + 0.273 \pi_{C8-C9} - 0.254 \pi_{C4-C5} - 0.222 \pi^*_{N11-C12}$ (4.21)
BVIII	
HOMO	$\approx 0.536 \pi_{C8-C9} - 0.481 \pi_{N3-C2} - 0.442 \pi_{C6-C7} + 0.345 \pi^*_{C4-C5} + 0.278 \pi_{N10} - 0.228 \pi^*_{C6-C7}$ (4.22)
LUMO	$\approx 0.578 \pi^*_{C6-C7} - 0.457 \pi^*_{C4-C5} - 0.401 \pi^*_{N3-C2} + 0.304 \pi^*_{N11-C12} + 0.255 \pi_{C8-C9} - 0.218 \pi_{C4-C5}$ (4.23)
CI	
HOMO	$\approx 0.475 \pi_{C7-C8} - 0.382 \pi_{C4-N9} - 0.327 \pi_{C5-C6} - 0.320 \pi_{N11-C12} + 0.304 \pi_{N3} + 0.303 \pi_{N1} + 0.284 \pi^*_{C2-N10} + 0.237 \pi_{C2-N10}$ (4.24)
LUMO	$\approx 0.533 \pi^*_{C4-C9} + 0.509 \pi^*_{C7-C8} - 0.365 \pi^*_{C2-N10} + 0.250 \pi^*_{C11-N12} - 0.207 \pi_{C11-N12}$ (4.25)



$$\text{LUMO} = \Pi 9^* = 0.285 \pi_{\text{C8-C9}} + 0.528 \pi_{\text{C6-C7}}^* - 0.414 \pi_{\text{C4-C5}}^* - 0.439 \pi_{\text{N3-C2}}^* + 0.333 \pi_{\text{N10-C11}}^*$$



$$\text{HOMO} = \Pi 8 = 0.535 \pi_{\text{C8-C9}} - 0.447 \pi_{\text{N3-C2}} + 0.386 \pi_{\text{N10-C11}} - 0.335 \pi_{\text{C6-C7}} + 0.336 \pi_{\text{C4-C5}}^* - 0.268 \pi_{\text{C6-C7}}^*$$

Figura 4.33. Diagrama de las contribuciones  $\pi$ ,  $n$  y  $\pi^*$  a la estabilización de HOMO ( $\Pi 8$ ) y LUMO ( $\Pi 9^*$ ) para el isómero AI. La energía de los orbitales,  $\epsilon_i$  (u.a.), la ocupación de cada orbital de enlace, entre paréntesis. No se incluyen contribuciones inferiores a 0.2 unidades.

Los orbitales frontera, HOMO y LUMO, se consideran de particular importancia tanto por sus características electrónicas, como por su utilidad para determinar ciertos criterios químicos. Algunos conceptos derivados de éstos como el potencial de ionización, la dureza de los orbitales y la electronegatividad son revisados a continuación.

#### i. Densidad electrónica

El sitio con mayor densidad electrónica en el HOMO es un punto preferente para un electrófilo, así como un nucleófilo tendría predilección por el LUMO. Los resultados muestran el sitio más poblado electrónicamente en el

HOMO (tabla 4.16), observándose que enlace  $\pi_{N3-C2}$  tiene una población mayor a 1.89  $e^-$  en los isómeros AI, BIV y BVIII, siendo el enlace con mayor ocupación electrónica en éstos (BIV = BVIII > AI); sin dejar de mencionar que en AI se tiene otro enlace con una elevada población electrónica,  $\pi_{N3-C2}$ . En resumen:

AI: N3-C2 (1.888  $e^-$ ) y N10-C11 (1.868  $e^-$ )

BIV: N3-C2 (1.898  $e^-$ )

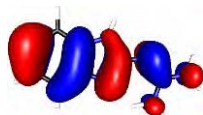
BVIII: N3-C2 (1.898  $e^-$ )

CI: C2-N10 (1.883  $e^-$ ).

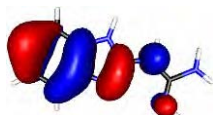
Este punto es importante, pues es un sitio elegido por la presencia de una especie necesitada electrónicamente, como podría ser la coordinación de un ion metálico en el caso de BIV y BVIII.

Tabla 4.16. Población electrónica del enlace,  $P_\phi$  ( $e^-$ ), contribución al HOMO, %A:B, contribución atómica al enlace, %A y %B, para cada enlace A-B, al nivel RHF/6-31G

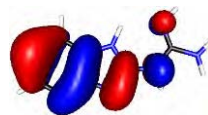
A-B	$P_\phi$	%A:B	%A	%B	$P_\phi$	%A:B	%A	%B
AI								
N3-C2	1.888	20	69	31				
C6-C7	1.722	11	49	51				
C8-C9	1.606	29	50	50				
N10-C11	1.868	15	76	24				
BIV					BVIII			
N3-C2	1.898	23	63	37	1.892	23	66	34
C6-C7	1.725	17	49	51	1.728	20	49	51
C8-C9	1.621	29	50	50	1.619	29	50	50
N10	1.792	9			1.772	8		
CI								
C4-C9	1.695	8						
C5-C6	1.690	20	50	50				
C7-C8	1.679	29	51	49				
C2-N10	1.883	23	26	74				



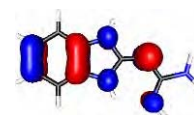
AI



BIV



BVIII



CI

## ii. Energía de ionización

De acuerdo con el teorema de Koopmans,<sup>§§§§§</sup> las energías de los orbitales,  $\epsilon_i$ , son aproximaciones a la energía de ionización,  $E_i$ , de un electrón en el  $i$ -ésimo orbital,  $\psi_i$ ,<sup>108,301</sup> para un sistema molecular, la energía de ionización es aproximada como

$$E_i = -\epsilon_{\text{HOMO}}. \quad (4.26)$$

Así, para el sistema estudiado, la energía de ionización es  $-\epsilon_{118}$ . En la tabla 4.17 se proporcionan los valores correspondientes a cada isómero.

Cuando se da un proceso de ionización hay un cambio en la ocupación del orbital en cuestión, dando lugar a variaciones estructurales. Al conocer los valores porcentuales del carácter de cada OEN en los OMs, se tiene la herramienta para determinar cuáles contribuyen mayormente al carácter del orbital, determinándose así la probable afectación del arreglo molecular por la extracción del electrón:



( $E_i$  = energía de ionización), pues el enlace que más contribuye al HOMO se alarga por efecto de una ionización. Los resultados que indican cuales enlaces se verían debilitados por la ionización (consultar tabla A.22), observándose las tendencias:

AI (75% enlazante): C8-C9 > N3-C2 > N10-C11 > C6-C7

BIV (71% enlazante): C8-C9 > N3-C2 > C6-C7

BVIII (73% enlazante): C8-C9 > N3-C2 > C6-C7

CI (64% enlazante): C5-C6 > C4-C9 > C7-C8 > C2-N10

Con lo anterior se puede determinar que una modificación estructural afectaría a los cuatro isómeros en la fracción bencénica, los isómeros AI, BIV y BVIII también tendrían alteraciones en la región imidazólica, y la región guanidínica sufriría variaciones en AI y CI (figura 4.34).

---

§§§§§ El teorema de Koopmans [ $PI \approx -\epsilon_i$ ] se sustenta en la suposición de que remover un electrón del  $i$ -ésimo orbital no afecta a los otros  $N-1$  orbitales y por lo tanto se tiene que  $E^+ - E = PI = -\epsilon_i$ , donde  $E$  y  $E^+$  son las energías HF del sistema neutro y del ion positivo, respectivamente.<sup>301-302</sup> Un cálculo HF proporciona valores para las energías de ionización (obtenidas por el teorema de Koopmans) con una aproximación a los datos experimentales notablemente buena.

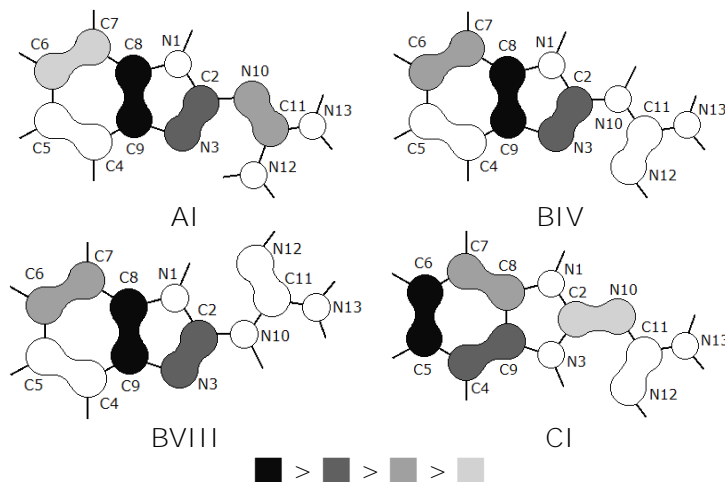


Figura 4.34. Esquemización de los enlaces que se verían afectados por la ionización de un electrón en cada uno de los isómeros al nivel RHF/6-31G.

Tabla 4.17. Energía de ionización,  $E_i = -\epsilon_{\text{HOMO}}$ , al nivel RHF/6-31G

$PI$	AI		BIV		BVIII		CI	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$PI$	7.250	7.336	7.682	7.730	7.577	7.632	7.587	7.718
$PI_2$	8.208	8.194	8.365	8.359	8.166	8.196	8.970	8.993
HOMO	-7.250	-7.336	-7.682	-7.730	-7.577	-7.632	-7.587	-7.718
LUMO	3.893	3.706	3.990	3.823	4.078	3.874	3.701	3.480
$\Delta E_{\text{L-H}}$	11.143	11.042	11.672	11.553	11.655	11.506	11.288	11.198
$\eta$	5.57	5.52	5.84	5.78	5.83	5.75	5.64	5.60
$\chi$	-1.68	-1.81	-1.85	-1.95	-1.75	-1.88	-1.94	-2.12

### iii. Dureza absoluta

Pearson<sup>303</sup> clasificó a los ácidos y a las bases como *duros* o no polarizables y *blandos* o polarizables, puntualizando que éstos tienen afinidad por especies de dureza similar y reaccionan: duro con duro y blando con blando. Posteriormente, Parr y Pearson<sup>304,305</sup> definieron una propiedad denominada *dureza absoluta*,  $\eta$ , la cual es determinada por la expresión:

$$\eta = \frac{1}{2}(E_i - A_e) \quad (4.28)$$

donde  $E_i$  es la energía de ionización y  $A_e$  la afinidad electrónica. Expresión que dentro del esquema de orbitales moleculares (recurriendo al teorema de Koopmans) es aproximada como

$$\eta \approx \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}). \quad (4.29)$$

Así, la dureza absoluta es determinada a partir de las energías del HOMO y el

LUMO, encontrándose que los cuatro isómeros tienen valores cercanos:  $\eta_{AI} = 5.52$ ,  $\eta_{BIV} = 5.78$ ,  $\eta_{BVIII} = 5.75$ ,  $\eta_{CI} = 5.60$  (tabla 4.17). Los cuatro isómeros comparados con el benceno, el imidazol y el guanidino resultan menos duras que éstos:  $\eta_{bz} = 6.56$ ,  $\eta_{iz} = 6.95$ ,  $\eta_{gd} = 7.28$ .

#### iv. Electronegatividad absoluta

Algunas propiedades propias de las especies atómicas individuales son una aportación significativa para la determinación de las propiedades de sistemas moleculares. Un parámetro ampliamente utilizado es la electronegatividad de Pauling y Mulliken, que aplicada a un sistema complejo se denominada *electronegatividad absoluta*<sup>305</sup> y se define como

$$\chi = 1/2(E_I + A_e). \quad (4.30)$$

Al igual que la dureza absoluta (4.29) se puede expresar en términos de la TOM como el promedio entre HOMO y LUMO

$$\chi \approx 1/2(\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO}). \quad (4.31)$$

Para una molécula, la electronegatividad absoluta,  $\chi$ , representa la habilidad para atraer electrones hacia sí misma. Si dos moléculas se acercan, los electrones fluirán desde la  $\chi$  más baja hacia la más alta. Los resultados muestran la tendencia:  $\chi_{BIV} > \chi_{CI} > \chi_{BVIII} > \chi_{AI}$ .

#### 4.4. POTENCIAL ELECTROSTÁTICO MOLECULAR

Un mapa de potencial eléctrico molecular (MEP, *molecular electrostatic potential*) proporciona información sobre la distribución espacial de la carga en la molécula, la cual está directamente relacionada con la reactividad química.<sup>172</sup> El signo de  $V(r)$  (ecuación 3.26) depende del efecto dominante generado por el núcleo o los electrones en una determinada región. De tal forma que, una aproximación electrofílica atacará inicialmente en aquellas regiones donde  $V(r) < 0$  y particularmente en los puntos donde  $V(r)$  tiene los valores más negativos (el

mínimo local o  $V_{\min}$ ). Sin embargo, una interacción nucleofílica no puede ser explicada mediante un MEP. Un MEP refleja el efecto del núcleo y los electrones en la molécula, y muestra cómo puede ésta interactuar al aproximarse otra molécula o ion, así como la polarización o la distorsión de la geometría. De tal forma, el potencial electrostático es una guía útil para predecir reacciones.

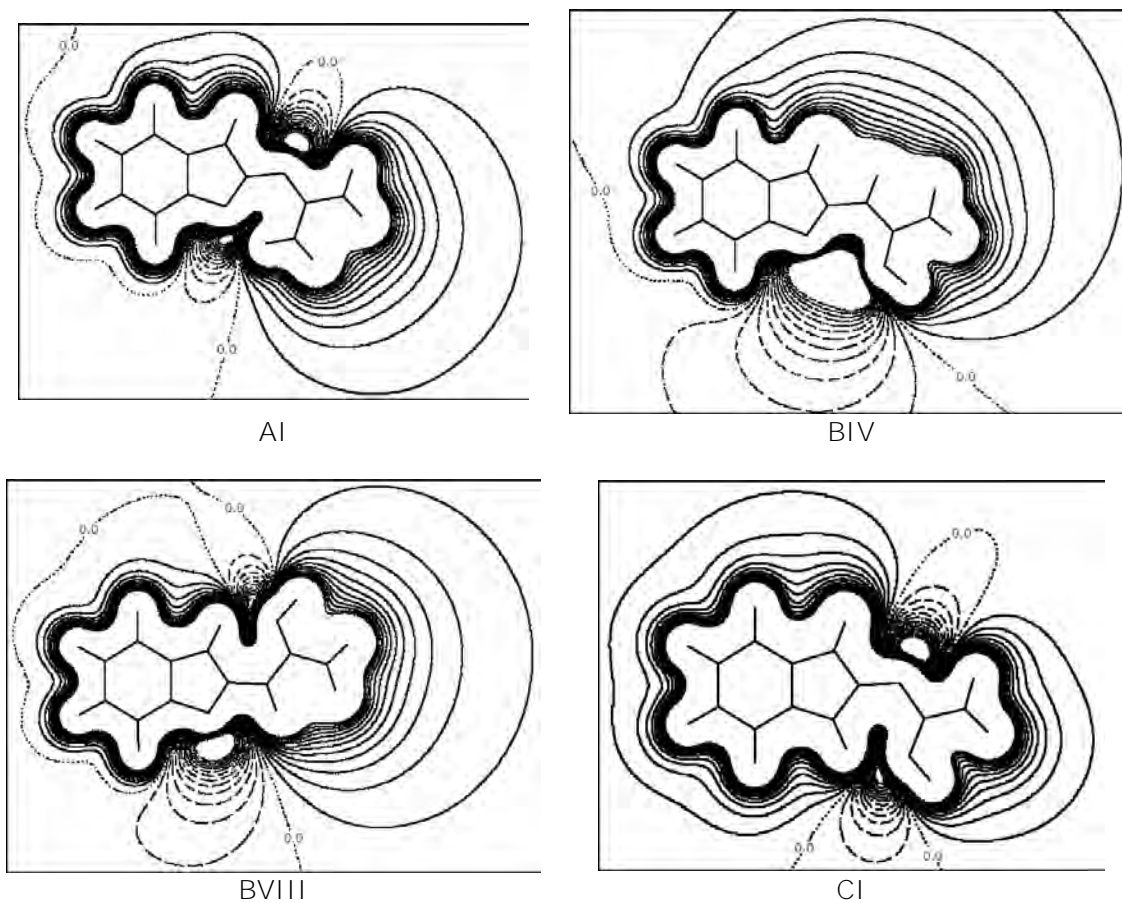


Figura 4.35. Mapa MEP del plano molecular calculado al nivel RHF/6-31G. Cada nivel de contorno es de 7.5 kcal/mol/e<sup>-</sup>; — líneas de isopotencial positivo y --- líneas de isopotencial negativo.

Los MEPs para los cuatro isómeros se muestran en la figura 4.35 y se puede observar que el sitio preferido para un ataque electrofílico son los átomos de nitrógeno en los cuales se localizan los electrones no enlazante tipo  $\sigma$ ,  $n_N$  (N3 y N10 en AI; N3 y N12 en BIV y BVIII; N10 y N12 en CI), pues es frente a éstos que tiene grandes regiones de potencial negativo; el resto de las áreas tienen un

potencial positivo. Estos resultados apoyan la determinación de los átomos de nitrógeno N3 y N12 en BIV y N3 en BVIII, como los sitios preferidos para la coordinación con los iones metálicos.

#### 4.5. ESPECIES PROTONADAS

En el capítulo 1 se menciona que el 2gb es susceptible a ser protonado y formar especies catiónicas (figura 1.11). Los resultados teóricos analizados hasta el momento, corroboran que el 2gb tiene dos sitios básicos preferentes, N3 y N10, los cuales pueden donar un par electrónico frente a especies electrófilas. Por lo tanto, en esta sección se presentan los resultados teóricos de las especies protonadas del 2gb: cat-H3, cat-H10 y cat-H3H10 (figura 4.36).

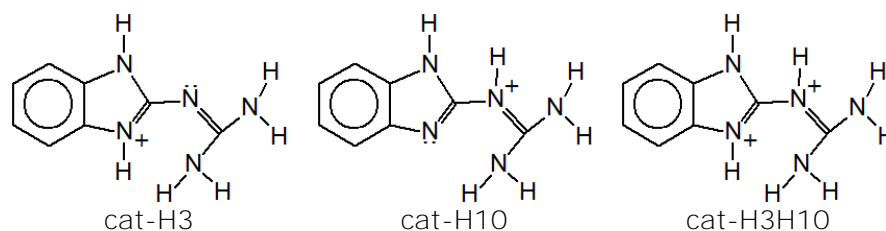


Figura 4.36. Especies protonadas del 2gb-Al.

##### 4.5.1. ENERGÍA RELATIVA

Los resultados de energía total a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G se encuentran en la tabla 4.18. Al nivel RHF/6-31G, la especie cat-H3 resulta menor en energía por 5.7 kcal/mol en comparación con cat-H10. Al incluir las correcciones de la ZPE, se tiene que cat-H3 es más estable por 6.4 kcal/mol.

Tabla 4.18. Energía total calculada,  $E_{tot}$  (u.a.), energía relativa,  $E_{rel}$  (kcal/mol) y energía del punto cero, ZPE (kcal/mol) a nivel RHF para las especies catiónicas

	3-21G					6-31G				
	$E_{tot}$	$E_{rel}$	ZPE	$E_{rel}(ZPE)$	$\nu_i$	$E_{tot}$	$E_{rel}$	ZPE	$E_{rel}(ZPE)$	$\nu_i$
cat-H3	-577.6333	0.0	127.9	0.0	0	-580.6297	0.0	128.9	0.0	0
cat-H10	-577.6259	4.6	128.2	5.0	0	-580.6207	5.7	129.4	6.4	0
cat-H3H10	-577.8566		136.5		2	-580.8519		137.8		2

#### 4.5.2. GEOMETRÍA

Los parámetros estructurales optimizados de las especies protonadas cat-H3, cat-H10 y cat-H3H10 (figura 4.37) y del compuesto [(cat-H10)(AcO)(H<sub>2</sub>O)] (figura 4.38) se encuentran en la tablas B.1 y B.2 (apéndice B). A los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G, las distancias interatómicas para [(cat-H10)(AcO)(H<sub>2</sub>O)] son cercanas a los valores experimentales de [(2gb<sup>+</sup>)(AcO<sup>-</sup>)(H<sub>2</sub>O)] (figura 1.12) y las estructuras cat-H10 y [(cat-H10)(AcO)(H<sub>2</sub>O)] presentan tendencias similares en cuanto a las longitudes de enlace. Sin embargo, C2-N10 es más largo en cat-H10 que en el compuesto de acetato. Hecho explicable porque en el compuesto de acetato, el N10 se encuentra involucrado en un enlace de hidrógeno con el oxígeno O16 de la molécula de acetato, mientras que en cat-H10 no.

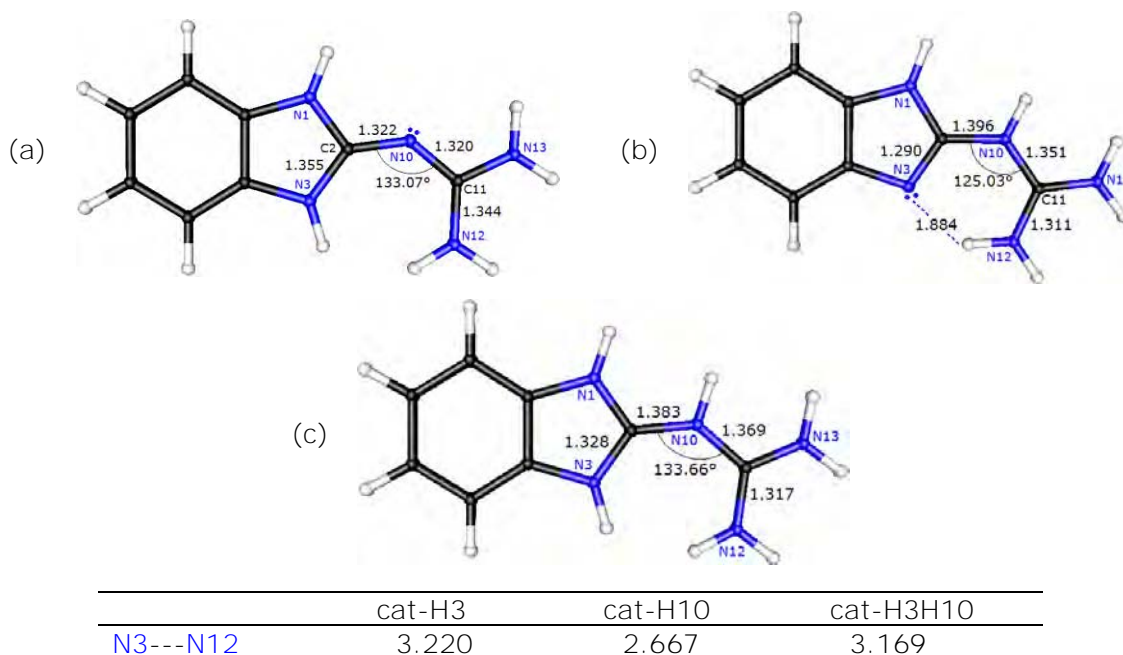


Figura 4.37. Estructuras optimizadas de las especies protonadas, cat-H3 (a), cat-H10 (b) y cat-H3H10 (c). Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°).

La protonación puede generar el alargamiento o acortamiento del enlace que incluye al átomo de nitrógeno (N3 o N10) involucrado en la protonación,<sup>306</sup> esto con respecto al isómero AI. En cat-H3 se incrementa la longitud de los



enlaces N3-C2 (0.038 Å) y N3-C9 (0.014 Å), y en cat-H10 se incrementan N10-C11 (0.045 Å) y C2-N10 (0.038 Å). Observándose que el efecto es mayor cuando la protonación ocurre en la fracción guanidínica. En la especie doblemente protonada cat-H3H10 los enlaces afectados son N3-C9 (0.022 Å), N3-C2 (0.027 Å), C2-N10 (0.025 Å) y N10-C11 (0.063 Å). El mayor incremento se da en la fracción guanidínica.

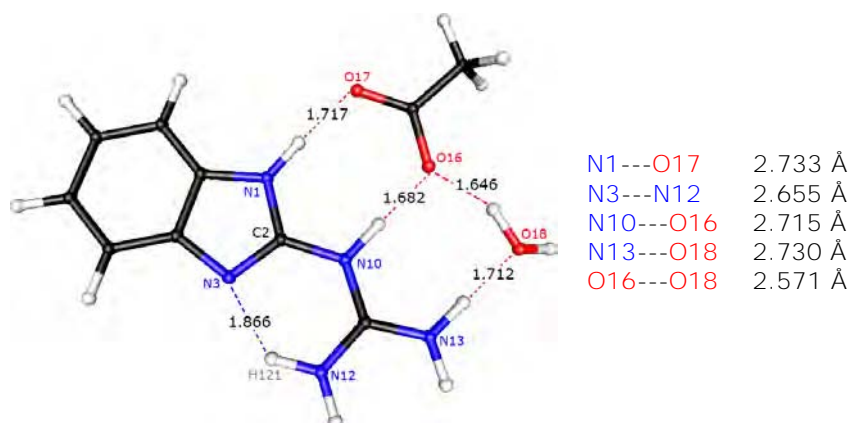


Figura 4.38. Estructura optimizada del compuesto [(cat-H10)(AcO)(H<sub>2</sub>O)] al nivel RHF/6-31G. Longitud de enlace (Å).

#### 4.5.3. CARGA ATÓMICA

Los resultados de distribución de carga atómica, Mulliken y NBO, se encuentran en las tablas B.3 y B.4. Ambos métodos predicen que cuando la protonación del isómero A1 ocurre sobre el nitrógeno N3 en cat-H3, la densidad electrónica disminuye ligeramente sobre el átomo protonado y en los átomos vecinos C2 y C9, mientras que los átomos más lejanos al sitio de la protonación, prácticamente no se ven alterados con excepción del nitrógeno N12, que presenta una reducción similar a la observada sobre N3, atribuible a la ruptura de enlace de hidrógeno intramolecular, debido a la protonación. Cuando la protonación ocurre sobre el nitrógeno N10 en cat-H10, la reducción de la densidad electrónica sobre el átomo protonado y los átomos vecinos es un tanto mayor que en el caso de cat-H3. En la especie cat-H3H10, el efecto es esencialmente la suma de los efectos en cada una de las formas monoprotonadas.

#### 4.5.4. ANÁLISIS NBO

Los resultados a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G muestran tendencias similares (tabla B.6). La mejor estructura de Kekulé para cada una de las especies protonadas (figura 4.39) presenta diferencias con respecto a la estructura del isómero AI, debido a la protonación correspondiente, específicamente en los OEN del sistema  $\pi$ .

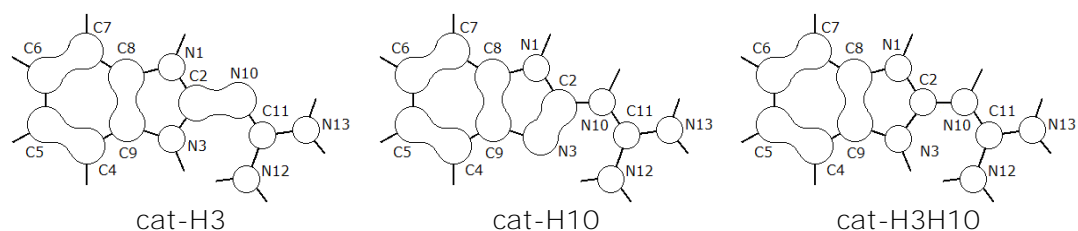


Figura 4.39. Esquemización del sistema de OEN tipo  $\pi$  para las especies protonadas.

Los orbitales fuertemente ocupados concentran más el 97% del total de los electrones en la molécula, con un remanente del 3% deslocalizado en los OEN no Lewis (tabla B.7). Las especies protonadas presentan una deslocalización similar a la descrita para la estructura del isómero AI (sección 4.3.5). Los enlaces tipo  $\sigma$  presentan ocupaciones mayores a  $1.965 e^-$  y los antienlaces correspondientes poblaciones muy pobres inferiores a  $0.045 e^-$ . Mientras que en el sistema  $\pi$ , las poblaciones de los enlaces están disminuidas y en los antienlaces exceden el valor del criterio NBO ( $0.1 e^-$ ),  $0.285-0.462 e^-$ . Al igual que en el isómero AI, muestran un comportamiento característico de los sistemas aromáticos.

#### INTERACCIONES DONADOR-ACEPTOR

Los resultados de las energías de estabilización se encuentran en la tabla (B.8) y revelan la presencia de diferentes interacciones donado-aceptor. Los resultados difieren en los valores absolutos, pero presentan las mismas tendencias. En la fracción bencénica, las interacciones son las mismas que las observadas en el isómero AI, pero son diferentes en la fracción guanidínica.

Las interacciones más importantes se dan entre los pares electrónicos no enlazantes localizados sobre los nitrógenos N12 y N13,  $n_{N12}$  y  $n_{N13}$ , y el medio par electrónico en el carbono C11,  $\frac{1}{2}n_{C11}$ \*\*\*\*\* (figura 4.40). Observadas en ambas especies, la interacción  $n_{N12} \rightarrow \frac{1}{2}n_{C11}$  es más fuerte en cat-H10 (208.5 kcal), mientras que  $n_{N13} \rightarrow \frac{1}{2}n_{C11}$  lo es en cat-H3 (153.2 kcal/mol).

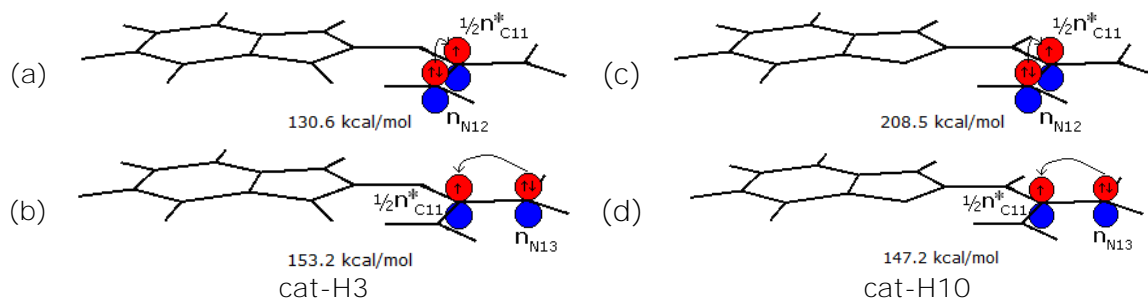


Figura 4.40. Interacciones donador-aceptor,  $n_{N12} \rightarrow \frac{1}{2}n_{C11}$ , (a) y (c), y  $n_{N13} \rightarrow \frac{1}{2}n_{C11}$ , (b) y (d).

La especie cat-H3 presenta tres fuertes interacciones *D-A*, que no son observadas ni en el isómero A1 ni en la especie cat-H10:  $\pi_{C2-N10} \rightarrow \frac{1}{2}n^*_{C11}$  120.6 kcal/mol  $n_{N1} \rightarrow \pi^*_{C2-N10}$  120.3 kcal/mol y  $n_{N3} \rightarrow \pi^*_{C2-N10}$  110.9 kcal/mol (figura 4.41); estas últimas son similares a las observadas en C1 (figuras 4.16 y 4.22).

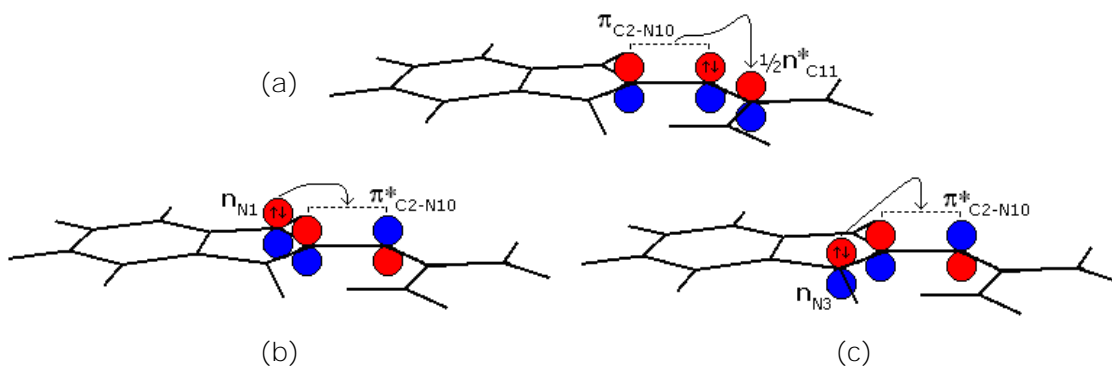


Figura 4.41. Interacciones donador-aceptor, observadas en la especie cat-H3. a)  $\pi_{C2-N10} \rightarrow \frac{1}{2}n^*_{C11}$ . b)  $n_{N1} \rightarrow \pi^*_{C2-N10}$ . c)  $n_{N3} \rightarrow \pi^*_{C2-N10}$ .

\*\*\*\*\* Cuando un electrón no apareado ocupa un orbital no enlazante, *n*, este es denominado: medio par libre,  $\frac{1}{2}n$ .

## 4.6. ANÁLISIS TERMOQUÍMICO

### 4.6.1. ISÓMEROS

Los resultados del análisis termoquímico de las especies AI, BIV, BVIII y CI (a los niveles RHF/3-21G y RHF76-31G) se encuentran en la tabla 4.19; éstos muestran tendencias similares a ambos niveles.

Tabla 4.19. Energía de atomización,  $D_0(M)$ , entalpía estándar de formación a 0 y 298 K,  $\Delta H_f^0(M,0K)$  y  $\Delta H_f^0(M,298K)$ , entropía estándar de formación  $\Delta S_f^0(M,298K)$ , y energía libre de Gibbs,  $\Delta G_f^0(M,298K)$ , dadas en kcal/mol

	AI		BIV		BVIII		CI	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$D_0(M)$	2283.5	2280.5	2253.9	2251.0	2272.8	2270.1	2277.1	2273.9
$\Delta H_f^0(M,0K)$	103.7	106.6	133.3	136.2	114.4	117.1	110.0	113.3
$\Delta H_f^0(M,298K)$	93.8	96.9	123.0	126.0	104.6	107.4	100.1	103.4
$\Delta S_f^0(M,0K)$	-0.637	-0.636	-0.640	-0.639	-0.635	-0.635	-0.638	-0.637
$\Delta G_f^0(M,0K)$	283.7	286.6	313.7	316.6	294.1	296.7	290.1	293.3

Al disociar una molécula en los átomos que la componen se tiene un equilibrio del tipo



En dicho proceso se genera un cambio de energía denominado energía de atomización,  $D_0(M)$ ; que para cada especie calculada a la estructura de equilibrio se determina por:

$$D_0(M) = \sum_I^n xE_0(X) - [E_0(M) + E_{ZPE}(M)], \quad (4.33)$$

$M$  se utiliza para referirse a la molécula,  $X$  representa cada elemento con los cuales se forma  $M$  y  $x$  es el número de  $X$  en  $M$ .  $E_0$  es la energía total *ab initio* y  $E_{ZPE}$  es la energía del punto cero.

Los resultados de energía de atomización calculada para los cuatro isómeros, muestra la tendencia AI > CI > BVIII > BIV (figura 4.42).

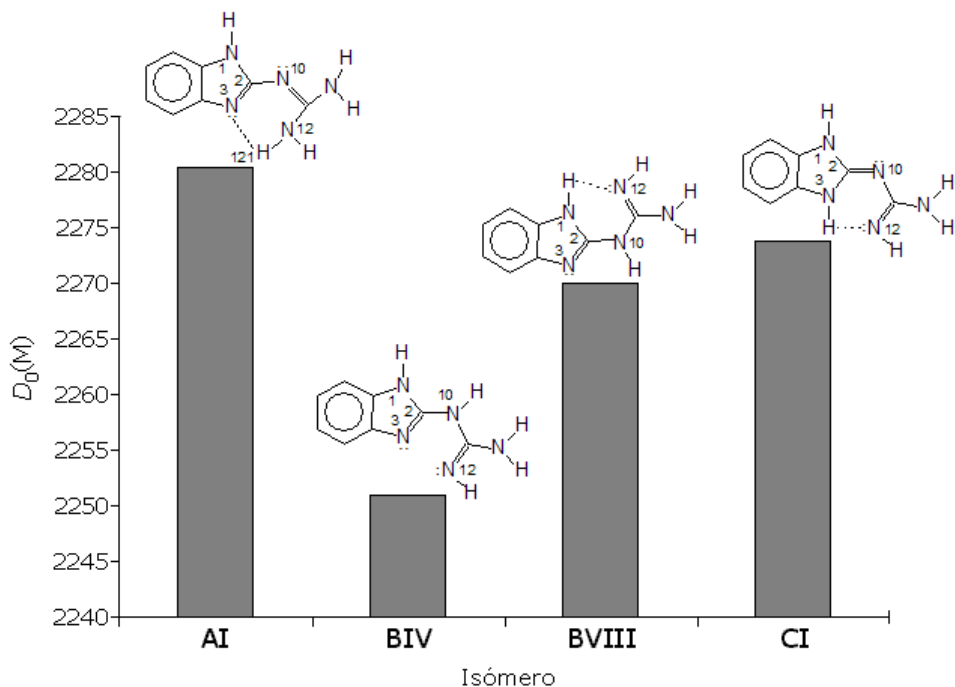
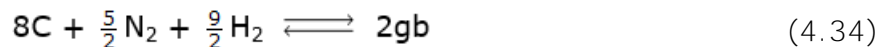


Figura 4.42. Gráfica de la energía de atomización,  $D_0(M)$ , en kcal/mol, para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI, al nivel RHF/6-31G. El equilibrio de atomización tiene la forma general:  $2gb \rightleftharpoons 8C + 5N + 9H$ .

El cambio de entalpía para la reacción hipotética de formación de una molécula a partir de sus elementos en sus estados estándar, para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI, tiene el equilibrio general



esto es, la entalpía de formación estándar,  $\Delta H_f^0(M, 298K)$ , y los resultados muestran el orden  $AI < CI < BVIII < BIV$  (figura 4.43.).

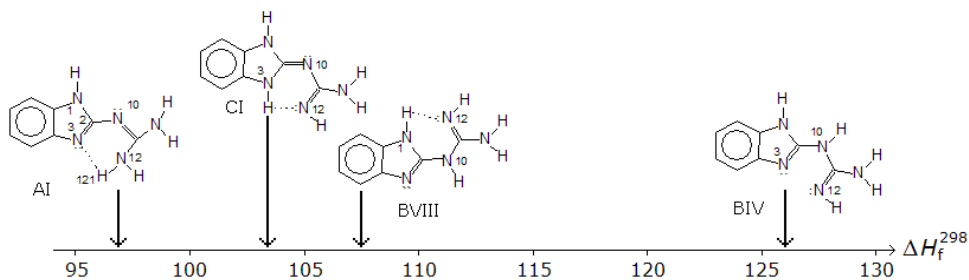


Figura 4.43. Escala de la entalpía de formación,  $\Delta H_f^0(M)$ , en kcal/mol, al nivel RHF/6-31G.

#### 4.6.2. TAUTÓMEROS

En el capítulo 1 se menciona el equilibrio tautomérico  $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons A$  y con base en los resultados teóricos de energía relativa (figura 4.2), se pueden determinar los tautómeros más probables para el equilibrio propuesto. El isómero AI es el más favorecido energéticamente (sección 4.2) y la presencia del enlace de hidrógeno intramolecular, H121---N3 es un parámetro importante que se considera primordial en dicho resultado (sección 4.3). Los equilibrios tautoméricos entre los isómeros AI, BVIII y CI se analizan individualmente. Considerando la fuerza del enlace de hidrógeno, se propone un intercambio del H121 del N12 al N3, lo que da lugar a la formación del isómero CI, 6.662 Kcal/mol (HF/6-31G) mayor en energía que AI (figura 4.44.a). A partir de CI se obtiene BVIII, mediante la migración del hidrógeno H1, desde el nitrógeno N1 al N10 (figura 4.44.b), la diferencia de energía entre los dos isómeros es de 4.040 kcal/mol, siendo CI el más favorecido.

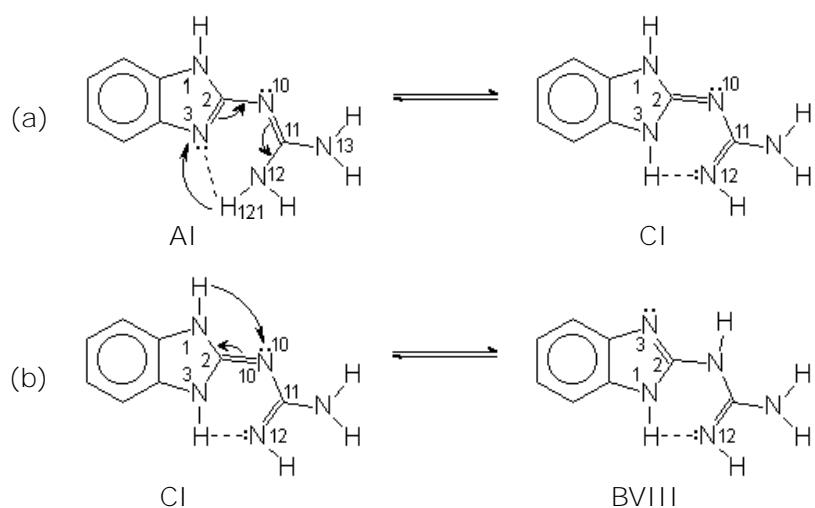


Figura 4.44. Equilibrios tautoméricos para el 2gb. a) AI  $\rightleftharpoons$  CI.  
b) CI  $\rightleftharpoons$  BVIII.

Los valores del cambio en la entalpía de reacción para los equilibrios AI  $\rightleftharpoons$  CI y CI  $\rightleftharpoons$  BVIII (figura 4.44) están dados en la tabla 4.20, y muestran que el cambio de entalpía para el equilibrio AI  $\rightleftharpoons$  CI es de 6.5 kcal/mol, en tanto que para el equilibrio CI  $\rightleftharpoons$  BVIII es de 4.0 kcal/mol. Al equilibrio AI  $\rightleftharpoons$  BVIII (figura

4.45) le corresponde un cambio de entalpía de reacción de 10.5 kcal/mol, valor mayor al de los otros dos equilibrios, ya que éste contempla distintos pasos. Las etapas corresponden a los equilibrios  $AI \rightleftharpoons CI$  y  $CI \rightleftharpoons BVIII$ ; el valor de la entalpía de reacción es 10.5 kcal/mol, igual a la suma de las entalpías individuales de cada equilibrio

$$\Delta H_r(AI \rightleftharpoons BVIII) = \Delta H_r(AI \rightleftharpoons CI) + \Delta H_r(CI \rightleftharpoons BVIII). \quad (4.35)$$

Tabla 4.20. Los cambios en la entalpía,  $\Delta H_r$ , y la energía libre de Gibbs,  $\Delta G_r$ , para los equilibrios  $AI \rightleftharpoons CI$  y  $CI \rightleftharpoons BVIII$ , en kcal/mol; al nivel RHF

	$AI \rightleftharpoons CI$		$CI \rightleftharpoons BVIII$		$AI \rightleftharpoons BVIII$	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$\Delta H_r$	6.2	6.5	4.6	4.1	410.8	10.6
$\Delta G_r$	6.4	6.7	3.9	3.5	10.3	10.2

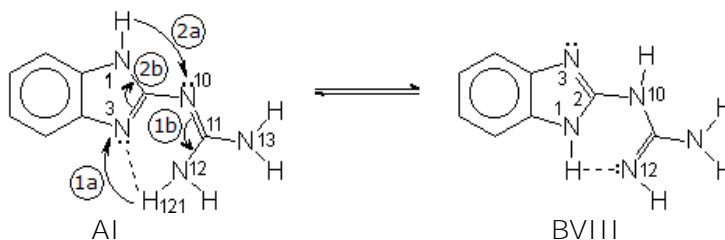


Figura 4.45. Equilibrio tautomérico entre AI y BVIII.

El equilibrio tautomérico global entre los isómeros AI, BVIII y CI se muestra en la figura 4.46.

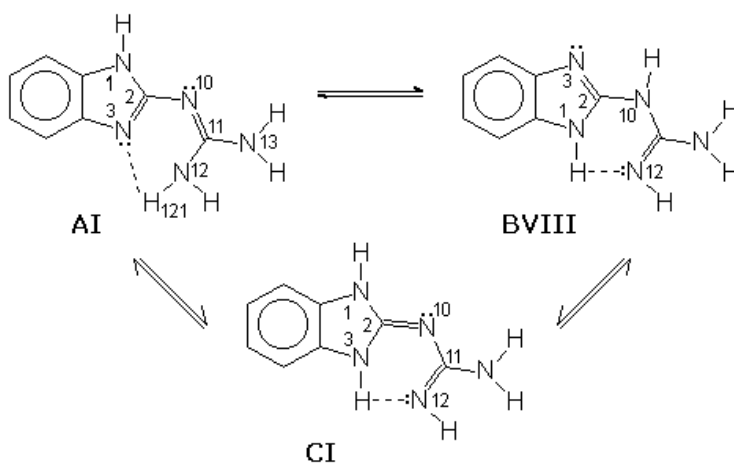


Figura 4.46. Equilibrio tautomérico para el 2gb. Los distintos tautómeros son estabilizados por la formación de un enlace por puente de hidrógeno intramolecular,  $N(iz) \cdots H(gd)$  (A y B) y  $N(gd) \cdots H(iz)$  (C), originando la formación de un pseudoanillo de seis miembros.

El cambio en la energía libre de Gibbs de formación,  $\Delta G^0_f(M, 298K)$ , para el equilibrio (4.34), tabla 4.20, tiene la tendencia  $AI < CI < BVIII$ . Por otra parte, el cambio en la energía libre de reacción para el equilibrio  $AI \rightleftharpoons CI$  es de 6.7 kcal/mol y para el equilibrio  $CI \rightleftharpoons BVIII$  de 3.4 kcal/mol. Este resultado permite establecer que la espontaneidad de ambos equilibrios se favorece en el sentido  $CI \rightarrow AI$  y  $BVIII \rightarrow CI$ . Sin embargo, con las condiciones experimentales de reacción adecuadas, los equilibrios se pueden desplazar en el sentido inverso para favorecer la formación del isómero BVIII (propuesto como la especie coordinante en el compuesto  $[Co(2gb)_2Cl_2]$ ).

El isómero BIV es la especie propuesta como ligante bidentado en los compuestos  $[Ni(2gb)_2]L'_2$ ,  $[Cu(2gb)_2]L'_2$ ,  $[Cu(2gb)L'_2]$ ,  $[Zn(2gb)_2]L'_2$  y  $[Zn(2gb)L'_2]$ ; por lo tanto es importante considerar al equilibrio  $BVIII \rightarrow BIV$ . Si se efectúa una rotación de  $180^\circ$  alrededor del enlace sencillo C2-N10, el tautómero BVIII se interconvierte en el isómero conformacional BIV (figura 4.47).

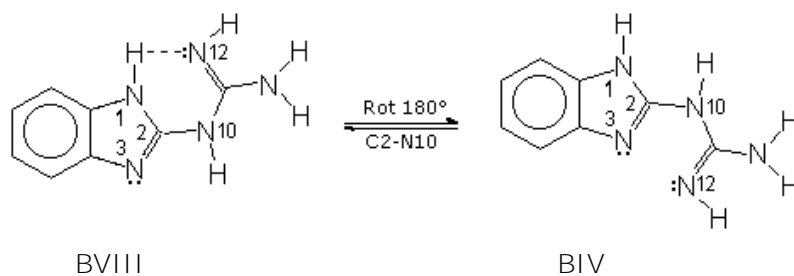


Figura 4.47. Equilibrio isomérico de BVIII a BIV.

#### 4.6.3. ESPECIES PROTONADAS

Un proceso de protonación dado, puede ser expresado de manera general como



donde B es la especie neutra y  $B-H^+$  la especie catiónica. La *energía de protonación* se puede calcular mediante la expresión

$$\Delta E_p = E_{ion} - E_{neutra} \quad (4.37)$$

donde  $E_{ion}$  es la energía de la especie catiónica y  $E_{neutra}$  la energía de la especie



neutra, ambas al equilibrio.<sup>18,+++++</sup> Las energías de protonación calculadas para cat-H3 y cat-H10 no son cuantitativamente relevantes, pero la comparación entre los dos procesos de protonación que compiten es cualitativamente significativa. Los resultados fueron similares a ambos niveles de cálculo, RHF/3-21G y RHF/6-31G (tabla 4.21). La energía de protonación calculada para el equilibrio  $AI \rightarrow \text{cat-H3}$  es de 243.6 kcal/mol (RHF/6-31G + ZPE) y 6.1 kcal/mol mayor que para el proceso  $AI \rightarrow \text{cat-H10}$  (237.5 kcal/mol), figura 4.48.

Tabla 4.21. Parámetros termodinámicos calculados para AI, cat-H3, cat-H10 y cat-H3N10 en fase gaseosa y el HOMO.  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  and  $\Delta G$  (kcal/mol). HOMO (eV)

	AI		cat-H3		cat-H10		cat-H3N10	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$\Delta H_f$	-362 089.7	-364 117.2	-362 336.6	-364 215.7	-362 468.4	-364 346.6	-362 331.3	-364 209.3
$\Delta G_f$	-632 118.1	-364 000.5	-362 364.7	-364 243.9	-362 495.6	-364 374.0	-362 359.9	-364 238.2
$\Delta E_p$			255.6	252.5	251.0	246.9	395.7	392.0
$\Delta E_{p(\text{ZPE})}$			246.7	243.6	241.7	237.5	382.1	380.0
$AP$			560.5	412.1	555.2	405.7	1 005.8	856.6
$GB$			-560.1	-557.1	-555.4	-551.2	-1 004.6	-1000.6
$E_i$	7.250	7.336	-11.911	-11.909	-11.631	-11.547	-16.013	-15.905
			-0.816	-1.026	-0.275	-0.577	-5.427	-5.650

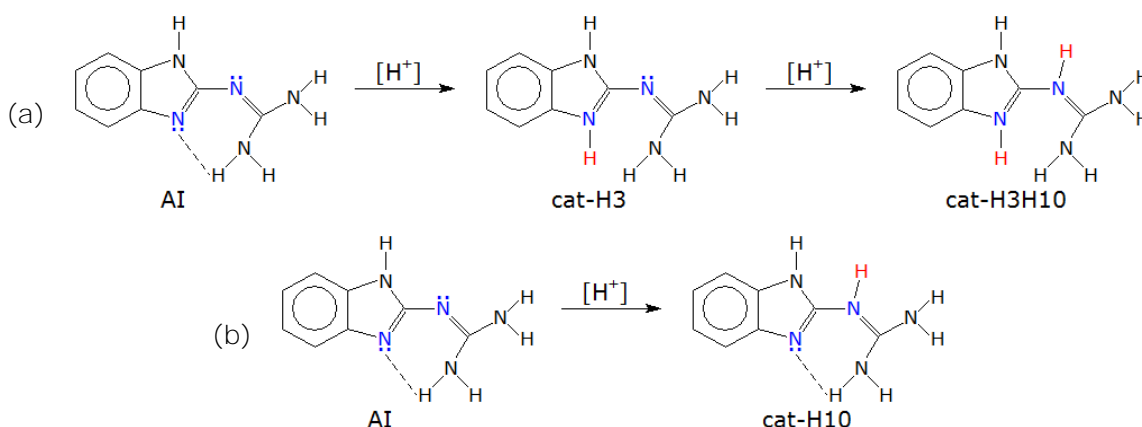


Figura 4.48. Protonación de AI. a) La primera protonación sobre N3 y la segunda protonación sobre N10. b) La protonación sobre N10.

La *afinidad protónica*,  $AP$ ,<sup>108,309</sup> se define como el negativo del cambio de la entalpía de reacción en fase gaseosa para la formación de la especie protonada

+++++ En diferentes publicaciones, dicha energía de protonación ha sido linealmente relacionada a la afinidad por el protón experimental en series de moléculas.<sup>307-308</sup>

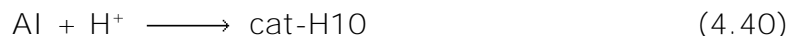
a partir de la especie neutra,

$$AP = -\Delta H_{\text{reac}} \quad (4.38)$$

Los valores de  $AP$  obtenidos a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G muestran tendencias similares, y para los procesos:



y



los valores de  $AP$ , al nivel RHF/6-31G, son 412.1 kcal/mol para la reacción (4.39) y 405.7 kcal/mol para la reacción (4.40). Así los cálculos predicen que la especie cat-H3 es una base más fuerte que cat-H10.

La basicidad,  $\delta\Delta G_{(B)}$ ,<sup>108</sup> de la base dada B, es definida como el cambio de la energía libre estándar para el proceso de protonación (4.36) y puede ser expresada como

$$\delta\Delta G_{(B)} = [\delta\Delta G_{(BH^+)}] - [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(H^+)}]. \quad (4.41)$$

Al cambio de la energía libre de Gibbs asociado a una reacción de protonación se le denomina *basicidad de la fase gaseosa*, *basicidad absoluta* o *basicidad intrínseca*,  $GB$ .<sup>310</sup>

Los resultados del cálculo de la  $GB$  de Al para las protonaciones estudiadas, es de 557.1 kcal/mol para el proceso (4.39) y -551.2 kcal/mol para la reacción (4.40). La especie diprotonada tiene una  $GB$  de aproximadamente el doble del valor de la  $GB$  de la especie monoprotónada.

#### 4.7. AROMATICIDAD

Michel Faraday aisló el benceno por primera vez en 1825,<sup>311</sup> pero fue Friedrich August Kekulé quien estableció la conexión entre el carácter aromático con la **estructura cíclica de las moléculas y utilizó el término "compuesto aromático"** para describir al benceno y sus derivados en su publicación de 1865.<sup>312</sup>

La aromaticidad es un concepto químico ampliamente utilizado para el cual no se ha establecido una definición única.<sup>313</sup> Z. Zhou expresa que

*aromaticidad es el conjunto de propiedades asociadas con la conjugación cíclica en una molécula;*<sup>314</sup> lo cual resulta subjetivo, pues es necesario tener una medida cuantitativa de la aromaticidad, pero al igual que otros importantes conceptos químicos (electronegatividad, radio de van der Waals, acidez y basicidad de Lewis, entre otros), ésta es una cantidad que no puede ser medida directamente y es necesario definirla por convención. A la fecha, no se ha precisado una forma generalizada para determinarla cuantitativamente. Inicialmente, el concepto fue ideado para explicar la estabilidad, el tipo de reactividad y la estructura del benceno y sus derivados; no obstante, los cambios en la estructura no necesariamente corresponden a los cambios en la reactividad u otras propiedades fisicoquímicas. Sin embargo, sobre la aromaticidad se aceptan dos hechos característicos:<sup>315</sup>

i. El benceno es el prototipo de un compuesto aromático y por lo tanto tiene el máximo grado de aromaticidad.

ii. Otros compuestos que comparten ciertas propiedades con el benceno pueden ser considerados como aromáticos: a) compuestos relacionados estructuralmente (benceno sustituidos o con anillos fusionados); b) compuestos no relacionados estructuralmente (heterociclos pentagonales).

Por otra parte, existen diversas características importantes en un compuesto aromático, a partir de las cuales se ha establecido que un sistema plano, cíclico y con electrones  $\pi$  totalmente conjugados en su estado basal, es aromático cuando cumple con los criterios: energético, geométrico y magnético;<sup>316-318</sup> estipulándose que el carácter aromático no necesita ser exactamente el mismo con los tres criterios.

Criterio energético. Se basa en determinar la estabilidad relativa asociada a los compuestos aromáticos con respecto a un sistema de referencia no aromático, que en la mayoría de los casos son olefinas o polienos conjugados.<sup>317</sup> La estabilidad adicional es conocida con el nombre de energía de resonancia (*ER*) y fue la primera medida cuantitativa de la aromaticidad.<sup>319-321</sup> Ésta puede ser estimada experimentalmente al comparar los calores de combustión de la hidrogenación. Últimamente, se emplean las llamadas *reacciones isodésmicas* y

*homodesmóticas*<sup>322, \*\*\*\*\*</sup> para obtener la energía de estabilización aromática (ASE, Aromatic Energy Stabilization) mediante cálculos teóricos.<sup>323-325</sup> Cuyo objetivo es delimitar los cambios energéticos solamente a los relacionados con el movimiento electrónico para minimizar las contribuciones energéticas debidas a efectos adicionales como la tensión de los anillos, cambios de hibridación, efectos esteroelectrónicos, hipérconjugación, entre otros. En general, las reacciones homodesmóticas basadas en sistemas de referencias cíclicos son muy adecuadas para calcular la ASE.<sup>326</sup>

Criterio Geométrico. Éste se basa en dos rasgos esenciales de los compuestos aromáticos, medibles por métodos cristalográficos: a) la igualdad en la longitud de los enlaces y b) la planaridad de la molécula. El modelo más empleado es el del oscilador armónico (HOMA, *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*).<sup>327,328</sup> Pues al cambiar la longitud de los enlaces C-C, también hay cambios notables en la energía de un anillo aromático.

Criterio magnético. Cuando un compuesto aromático es expuesto a un campo magnético se genera una corriente de anillo diamagnética, opuesta al campo; <sup>329,330</sup> mientras que en un compuesto antiaromáticos<sup>331</sup> la corriente inducida es paramagnética (figura 4.49). Las dos propiedades magnéticas más empleadas para la cuantificación del carácter aromático son, la susceptibilidad diamagnética y los desplazamientos químicos del protón en RMN.

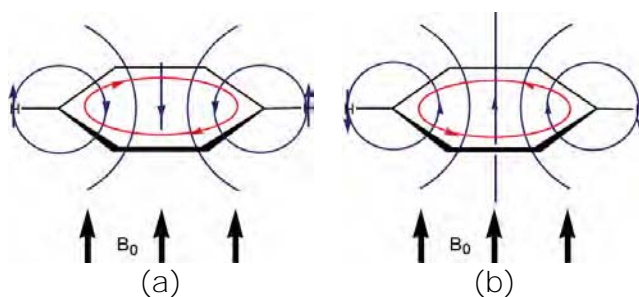


Figura 4.49. El campo magnético externo,  $B_0$ , induce una corriente de anillo: a) diamagnética (diatropismo) y b) paramagnética (paratropismo).<sup>315</sup>

\*\*\*\*\* *Reacción isodésmica.* Es aquella en la que se conserva el mismo número y tipo de enlaces formales (sencillos, dobles o triples) en reactivos y en productos. *Reacción homodesmótica.* En ésta, además se debe cumplir que el número de cada tipo de enlaces C-C y el número de hidrógenos unidos a cada tipo de átomos de carbono sea el mismo en reactivos y en productos.<sup>310,323</sup>

Otra forma de medir la aromaticidad es mediante el empleo de diferentes parámetros electrónicos como: la diferencia de energía LUMO-HOMO, el potencial electrostático molecular, la dureza absoluta, la dureza relativa y la polarizabilidad.<sup>332-334</sup>

Como se ha mencionado, son las características de un compuesto **deslocalizado las que constituyen "el carácter aromático" y la aromaticidad** resulta multifactorial y relacionada a diversas propiedades. En la literatura se encuentran publicaciones con diversas propuestas para determinar la aromaticidad, empleando distintos fundamentos; sin embargo, a continuación son empleados los modelos que pueden aplicarse y ser de utilidad para analizar la aromaticidad del sistema estudiado.

#### 4.7.1. ENERGÍA DE RESONANCIA

La energía de resonancia fue la primera forma utilizada para racionalizar el comportamiento físico y químico de las moléculas policíclicas conjugadas, sin embargo, no todas las definiciones pueden aplicarse de manera generalizada a cualquier sistema. Uno de los modelos más utilizados y considerado como la energía de resonancia estándar más común, es la definición de Dewar y de Llano,<sup>335,336</sup> quienes definieron la energía de resonancia como

$$ERD = D_0(M) - E^{ref} \quad (4.42)$$

donde  $ERD$  es la energía de resonancia de Dewar,  $D_0(M)$  la energía de atomización de la molécula conjugada, y la energía de referencia  $E^{ref}$  corresponde a la suma de todos los enlaces que conforman la molécula  $M$ ,

$$E^{ref} = \sum_i n_i E_i \quad (4.43)$$

$n$  corresponde al número de enlaces del mismo tipo y  $E$  es la energía de enlace para las uniones de un tipo específico. Originalmente, la definición de Dewar y de Llano se aplicó a sistemas policíclicos hidrocarbonados; sin embargo, la definición ha sido extendida a moléculas que contienen heteroátomos,<sup>337</sup> de tal forma que la expresión (4.42) para sistemas conformados por átomos de carbono, nitrógeno e

hidrógeno, como los estudiados en este trabajo, queda como

$$ERD = D_0(M) - [n_1E(C-C) + n_2E(C=C) + n_3E(C-H) + n_4E(N-C) + n_5E(N=C) + n_6E(N-H)]. \quad (4.44)$$

Los parámetros de energía de enlace calculados a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G, se encuentran en la tabla 4.22.

Tabla 4.22. Energías de enlace,  $E(AB)$ ,<sup>a</sup> en kcal/mol

Enlace	$E$		Enlace	$E$	
	3-21G	6-31G		3-21G	6-31G
C-C	78.37	78.14	N-C	67.96	66.63
C=C	141.60	143.40	N=C	129.49	129.57
C-H	86.71	86.52	N-H	81.04	81.99

<sup>a</sup> Los valores de energía de enlace fueron determinados utilizando las energías de atomización calculadas para CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> y CH<sub>2</sub>NH.

Las energías resonancia de Dewar calculadas, corresponden a un esquema aditivo de las energías de atomización para sistemas policíclicos, y están estrechamente relacionadas con las energías de estabilización debidas a los efectos de deslocalización de los electrones  $\pi$  cíclicos. Con fundamento en lo anterior, algunos autores emplean la relación  $ER/e_{\pi}^-$  (energía de resonancia por electrón  $\pi$ ).<sup>338-339</sup> La cual reflejan los cambios de estabilidad y unifica la cantidad de energía al expresarla por cada unidad electrónica, disminuyendo la sobreestimación energética debida al incremento en los ciclos y en la masa molecular. Al utilizar la escala  $ER/e_{\pi}^-$  la comparación de los valores de energía para moléculas con diferente número de átomos es posible.

Los resultados de energía de resonancia de Dewar (total y por electrón  $\pi$ ) se encuentran en la tabla 4.23 El número de electrones  $\pi$  corresponde a las poblaciones  $\pi$  totales,  $P_{\pi T}$ , determinadas por el método NBO (sección 4.3.5). Los valores determinados a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G muestran tendencias similares con ambos conjuntos básicos (figura 4.44).

El decremento observado en la  $ERD$  calculada, presenta la secuencia: Al

> CI > BVIII > BIV >> biz >> bz > iz > gd; y la  $ER/e_{\pi}^{-}$  decrece en la forma: AI > CI > BVIII > biz > bz > BIV > iz > gd (figura 4.50). En ambos casos, los resultados para los isómeros del 2gb corresponden a lo obtenido en el análisis termoquímico. La  $ERD$  indica una diferencia mayor a las 50 kcal/mol entre moléculas policíclicas y monocíclicas (lo cual corresponde a la sobreestimación de la energía debida al incremento en el número de átomos), mientras que la  $ER/e_{\pi}^{-}$  coloca a las ocho moléculas en un intervalo de 5 kcal/mol, independientemente del tamaño molecular. Por otra parte,  $ER/e_{\pi}^{-}$  sitúa a biz y bz por arriba de BIV, resultado razonable al considerar que en el isómero BIV no es factible la formación de enlaces por puente de hidrógeno que contribuyan a la deslocalización del sistema.

Tabla 4.23. Poblaciones  $\pi$  totales,  $P_{\pi T}$ , y energías de resonancia de Dewar,  $ERD$  (total y por electrón  $\pi$ ,  $ERD/e_{\pi}^{-}$  en kcal/mol en kcal/mol

	3-21G			6-31G		
	$P_{\pi T}$	$ERD$	$ERD/\pi$	$P_{\pi T}$	$ERD$	$ERD/\pi$
AI	15.993	204.8	12.8	15.982	200.9	12.6
BIV	15.993	175.2	11.0	15.980	171.4	10.7
BVIII	15.992	194.1	12.1	15.980	190.5	11.9
CI	15.993	198.5	12.4	15.981	194.3	12.2
biz	9.996	119.5	12.0	9.989	121.4	12.2
bz	5.998	67.6	11.3	5.996	69.3	11.6
iz	5.997	57.8	9.6	5.992	57.5	9.6
gd	5.998	46.7	7.8	5.994	45.8	7.6

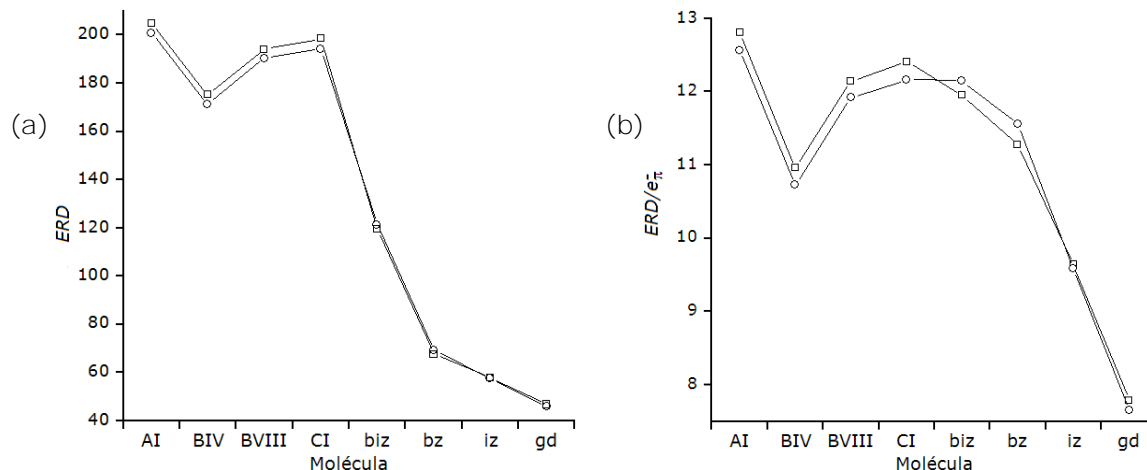


Figura 4.50. Gráficas de energía de resonancia de Dewar. a) Total,  $ERD$ . b) Por electrón,  $ERD/e_{\pi}^{-}$  RHF/3-21G  $\square$ , RHF/6-31G  $\circ$ .

El cálculo de la  $ER$ , utiliza energías de unión fijas para los enlaces C-C, C=C, C-H, N-C, N=C y N-H, correspondientes a una estructura de Kekulé clásica y tales energías de separación de enlace son las contribuciones de deslocalizaciones poliénicas; sin embargo, el modelo parece representar adecuadamente los sistemas aromáticos estudiados.

#### 4.7.2. MODELO DEL OSCILADOR ARMÓNICO DE LA AROMATICIDAD

Las longitudes de los enlaces en los compuestos aromáticos cíclicos tienden a ser intermedias entre las dimensiones típicas del enlace sencillo y el enlace doble. Con sustento en este hecho, una reinterpretación de la estructura electrónica de los compuestos aromáticos, explica que la longitud de un enlace cíclico-aromático al equilibrio está determinada por los enlaces  $\sigma$ , los cuales mantienen enlaces con distancias iguales, mientras que los enlaces  $\pi$  tienen la propensión a alternar las longitudes de los enlaces (enlaces localizados).<sup>328</sup> Los enlaces  $\pi$  actúan en forma inversa de los enlaces  $\sigma$ , de tal forma que la geometría observada es la combinación de ambas tendencias. Jug y Köester<sup>340</sup> han demostrado que esta idea funciona muy bien para un gran número de sistemas electrónicos  $\pi$  diferentes: compuestos aromáticos, heteroaromáticos, parcialmente no aromáticos y antiaromáticos.

El efecto de las contribuciones  $\sigma/\pi$ , se ha descrito cuantitativamente por los llamados índices geométricos de la aromaticidad, determinados por las diferencias geométricas entre un sistema molecular deslocalizado  $\pi$  y una estructura análoga no aromática (con dobles enlaces localizados). El índice geométrico más utilizado es el modelo del oscilador armónico de la aromaticidad (HOMA, *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*),<sup>318,341</sup> pues se considera que proporciona buenos resultados. El índice de aromaticidad,  $A$ , está definido por la expresión

$$A = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_i^n (r_{ar} - r_i)^2 \quad (4.45)$$

donde  $n$  es el número de enlaces incluidos en la sumatoria,  $r_{ar}$  el valor óptimo de



longitud del enlace aromático,  $r_i$  las longitudes de los  $n$  enlaces moleculares, y  $\alpha$  es una constante empírica adimensional de la aromaticidad.<sup>§§§§§§</sup> Este modelo se ha extendido para incluir heteroátomos mediante la expresión

$$A = 1 - \left[ \alpha_{CC} \sum_i^n (r_{ar} - r_i)_{CC}^2 + \alpha_{CX} \sum_i^n (r_{ar} - r_i)_{CX}^2 \right], \quad (4.46)$$

X representa cualquier heteroátomo. Los valores de  $r_{ar}$ ,  $r_i$  y  $\alpha$  utilizados en este trabajo, se encuentran en la tabla 4.24.

Tabla 4.24. Parámetros para el índice HOMA utilizados. Longitudes en Å para los enlaces: sencillo,  $r_s$ , doble,  $r_d$ , y aromático,  $r_{ar}$ ; y la constante de aromaticidad,  $\alpha$

Enlace	$r_s$	$r_d$	$r_{ar}$	$\alpha^e$
M.K. Cyranski <sup>a</sup>				
C-C	1.467	1.349	1.388	257.67
C-N	1.475	1.269	1.334	93.52
Exp <sup>b</sup>				
C-C	1.53	1.34	1.39	90.50
C-N	1.47	1.28	1.34	97.56
RHF/3-21G <sup>c</sup>				
C-C <sup>c</sup>	1.543	1.315	1.385	66.970
C-N <sup>d</sup>	1.471	1.256	1.331	79.286
RHF/6-31G <sup>c</sup>				
C-C <sup>c</sup>	1.530	1.322	1.388	81.566
C-N <sup>d</sup>	1.451	1.261	1.332	104.156

<sup>a</sup> Valores tomados de la referencia 318. <sup>b</sup> Valores a partir de resultados experimentales y calculados de radios covalentes.<sup>342-344</sup> <sup>c</sup> De CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. <sup>d</sup> De CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=NH y NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>. <sup>e</sup> Los valores calculados de  $\alpha$  fueron determinados, utilizando la condición  $A = 0$ .

El HOMA ha sido aplicado ampliamente para la descripción de la deslocalización cíclica  $\pi$  en una vasta variedad de sistemas con carbono,<sup>341,345-348</sup> heterocíclicos,<sup>349-352</sup> hidrocarburos bencenoides,<sup>353-358</sup> no bencenoides<sup>359-363</sup> y sus heteroanálogos,<sup>364-365</sup> sistemas esféricos<sup>366-367</sup> y aromáticos tipo Y.<sup>368</sup> Una característica de este modelo es la posibilidad de determinar aromaticidades locales,  $A^l$ , y globales,  $A^g$ , para un sistema determinado.

<sup>§§§§§§</sup> La constante  $\alpha$  es elegida de tal modo que el índice  $A$  para el modelo HOMA sea igual a cero para sistemas no aromáticos e igual a uno para un sistema aromático óptimo.

Los resultados de aromaticidad local y global (obtenidos al aplicar la expresión (4.46) para AI, BIV, BVIII, CI, bz, biz, iz, gd y la geometría experimental del 2gb)<sup>22</sup> se encuentran en la tablas 4.25 y 4.26; éstos presentan tendencias similares con cada uno de los parámetros  $r_{ar}$  y  $\alpha$  utilizados.

Tabla 4.25. Índices de aromaticidad local,  $A^l$ , calculados con los distintos parámetros dados en la tabla 4.18

	Ref. <sup>a</sup>			Exp. <sup>b</sup>			Calc. <sup>c</sup>		
	[bz]	[iz]	[gd]	[bz]	[iz]	[gd]	[bz]	[iz]	[gd]
RHF/3-21G									
AI	0.984	0.833	0.963	0.994	0.862	0.961	0.996	0.849	0.967
BIV	0.988	0.739	0.658	0.995	0.761	0.661	0.997	0.766	0.701
BVIII	0.983	0.814	0.786	0.993	0.836	0.789	0.995	0.835	0.811
CI	0.974	0.826	0.793	0.989	0.863	0.774	0.994	0.836	0.826
Bencimidazol	0.978	0.784		0.992	0.804		0.994	0.823	
2gb (RX)	0.989	0.816	0.943	0.997	0.851	0.955	0.995	0.831	0.943
RHF/6-31G									
AI	0.988	0.840	0.957	0.996	0.867	0.959	0.996	0.816	0.949
BIV	0.991	0.766	0.706	0.997	0.788	0.713	0.997	0.731	0.664
BVIII	0.986	0.829	0.816	0.996	0.850	0.823	0.996	0.805	0.788
CI	0.986	0.827	0.852	0.995	0.862	0.840	0.996	0.794	0.836
Bencimidazol	0.980	0.811		0.994	0.830		0.994	0.783	
2gb (RX)	0.989	0.816	0.943	0.997	0.851	0.955	0.997	0.787	0.929

Se utilizaron los valores de  $r_{ar}$  y  $\alpha$ : <sup>a</sup> referencias 344; <sup>b</sup> calculados a partir de las referencias 328, 340-341; y <sup>c</sup> calculados a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G. [bz], [iz] y [gd] corresponden a los fragmentos bencimidazólico, imidazólico y guanidínico, respectivamente.

Tabla 4.26. Índices de aromaticidad global,  $A^g$

	AI	BIV	BVIII	CI	gd	iz	bz	biz	2gb (RX)
3-21G									
Ref. <sup>a</sup>	0.926	0.805	0.868	0.869	0.756	0.778	0.998	0.915	0.777
Exp. <sup>b</sup>	0.997	0.996	0.996	0.994	0.748	0.832	0.998	0.927	0.934
Calc. <sup>c</sup>	0.936	0.830	0.886	0.890	0.808	0.853	1.000	0.935	0.923
6-31G									
Ref. <sup>a</sup>	0.928	0.830	0.883	0.891	0.810	0.823	1.000	0.925	0.777
Exp. <sup>b</sup>	0.998	0.997	0.997	0.997	0.805	0.870	1.000	0.940	0.934
Calc. <sup>c</sup>	0.919	0.807	0.869	0.878	0.785	0.837	1.000	0.920	0.903

<sup>a</sup>, <sup>b</sup> y <sup>c</sup> igual a tabla 4.25.

El análisis de los resultados mostró que para los monociclos bz e iz, y la molécula tipo Y, gd, el índice de aromaticidad es 1.000, 0.837 y 0.785, respectivamente. Mientras que en el biz la aromaticidad local en ambos

fragmentos, benzo e imidazólico, es menor; y en los isómeros del 2gb, dicho índice es inferior en los mismos fragmentos, pero presenta un incremento en la fracción guanidínica, con respecto a los sistemas monocíclicos (figura 4.51). En el 2gb, la región más aromática del sistema es el anillo bencénico (0.996). En los isómeros que hay la formación de un enlace por puente de hidrógeno, la fusión de biz y gd, genera un incremento de aromaticidad en los dos fragmentos. Dicho incremento es un indicativo más de la importancia que tiene el enlace por puente de hidrógeno en la estabilización de la molécula, pues el índices de aromaticidad local es mayor para los isómeros que forman dicho enlace; en tanto que para el isómero BIV, el cual no forma enlace de hidrógeno, es menor (0.664). El índice de aromaticidad global presenta la tendencia  $bz > biz \sim AI > CI > BVIII > iz > BIV > gd$  (figura 4.52); resultados que están en concordancia con los de energía total *ab initio* y la entalpía de formación, anteriormente discutidos para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI (sección 4.6).

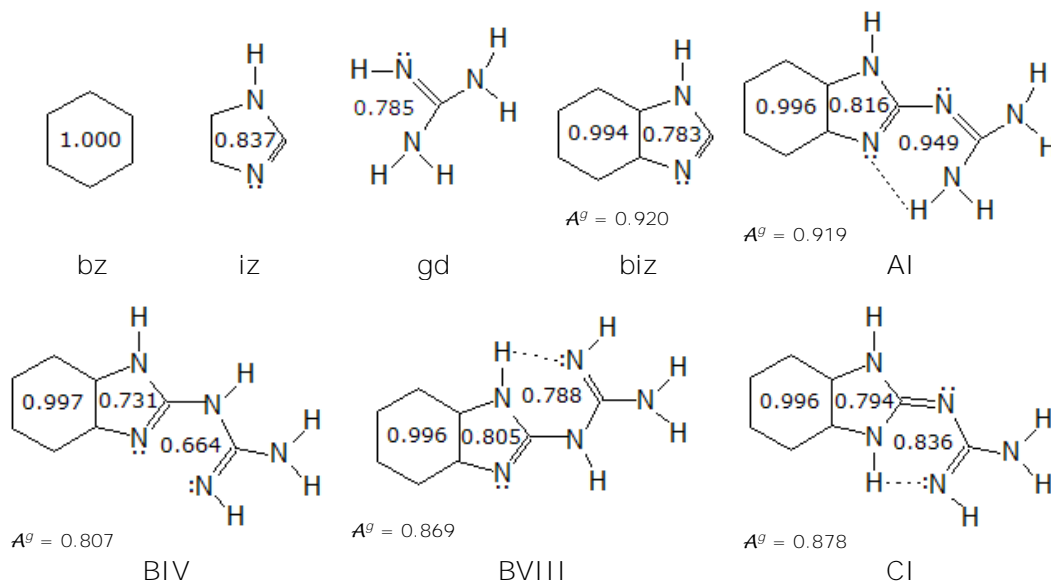


Figura 4.51. Índices de aromaticidad según el modelo del HOMA para bz, iz, gd, biz, y 2gb (isómeros AI, BIV, BVIII y CI), al nivel RHF/6-31G.

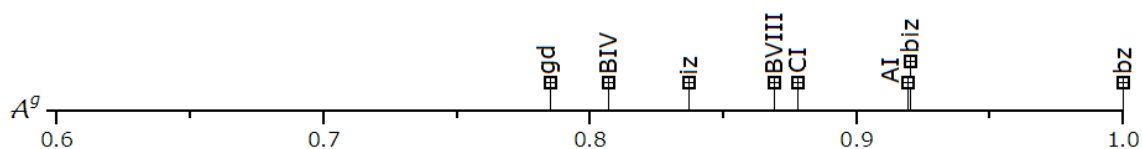


Figura 4.52. Escala del índice de aromaticidad global,  $A^g$ , al nivel RHF/6-31G.

En la sección 4.3.5, se examinaron los sitios básicos del isómero AI, los nitrógenos N3 y N10; pues se ha propuesto que la molécula puede ser protonada y formar tres posibles especies catiónicas: cat-H3, cat-H10 y cat-H3H10 (figura 4.36); cuyos resultados de geometría, carga, OEN y análisis termoquímico se encuentran en el apéndice B. La protonación de AI genera cambios estructurales y electrónicos en la molécula, por lo cual se esperan alteraciones en la aromaticidad y otras propiedades. Para determinar los efectos de la protonación sobre la aromaticidad, se emplea el modelo HOMA. Los índices de aromaticidad, local y global, a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G se encuentran en las tablas 4.27 y 4.28.

Tabla 4.27. Índices de aromaticidad local,  $A^l$ , para las especies catiónicas de AI, calculados con los distintos parámetros dados en la tabla 4.18

	Ref. <sup>a</sup>			Exp. <sup>b</sup>			Calc. <sup>c</sup>		
	[bz]	[iz]	[gd]	[bz]	[iz]	[gd]	[bz]	[iz]	[gd]
RHF/3-21G									
Cat-H3	0.802	0.986	0.974	0.838	0.980	0.959	0.816	0.998	0.983
Cat-H10	0.762	0.984	0.887	0.787	0.980	0.896	0.786	0.996	0.898
Cat-HH2+	0.735	0.981	0.903	0.765	0.975	0.910	0.764	0.996	0.912
RHF/6-31G									
Cat-H3	0.803	0.992	0.990	0.838	0.990	0.981	0.767	0.998	0.990
Cat-H10	0.773	0.986	0.891	0.797	0.986	0.903	0.737	0.995	0.872
Cat-HH2+	0.757	0.985	0.902	0.785	0.982	0.912	0.718	0.995	0.885

Los valores de  $r_{ar}$  y  $\alpha$  (tabla 4.24): <sup>a</sup> referencias 287; <sup>b</sup> calculados a partir de las referencias 340-341; y <sup>c</sup> calculados a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G. Para designar los fragmentos bencimidazólico, imidazólico y guanidínico se utiliza la nomenclatura: [bz], [iz] y [gd].

Tabla 4.28. Índices de aromaticidad global,  $A^g$ , para las especies catiónicas de AI

	Ref. <sup>a</sup>		Exp. <sup>b</sup>		Calc. <sup>c</sup>	
					3-21G	6-31G
iz-H	0.769	0.783	0.851	0.852	0.875	0.823
gd-H	0.991	0.997	0.975	0.986	0.996	0.998
biz-H	0.922	0.926	0.933	0.940	0.941	0.921
Cat-H3	0.916	0.924	0.925	0.933	0.928	0.913
Cat-H10	0.876	0.882	0.887	0.894	0.893	0.868
Cat-H3H10	0.871	0.879	0.884	0.893	0.889	0.864

<sup>a</sup>, <sup>b</sup> y <sup>c</sup> igual a tabla 4.27.

Los monociclos catiónicos biz-H e iz-H y el catión tipo Y, gd-H, tienen índices de aromaticidad global de 0.921, 0.823 y 0.998, respectivamente. En

relación con sus análogos neutros, disminuye ligeramente en el iz-H y se incrementa por 0.359 unidades en el gd-H; en el biz-H la aromaticidad (global y local) se mantienen prácticamente sin variaciones (figura 4.53). Las especies catiónicas del 2gb en relación a la especie neutra, presentan un cambio mínimo en la fracción bencimidazólica. En dicha fracción hay un ligero decremento en el orden: AI > cat-H3 > cat-H10 > cat-H3H10; y en la región guanidínica se tienen leves cambios: cat-H3 > AI > cat-H3H10 > cat-H10 > (figura 4.48).

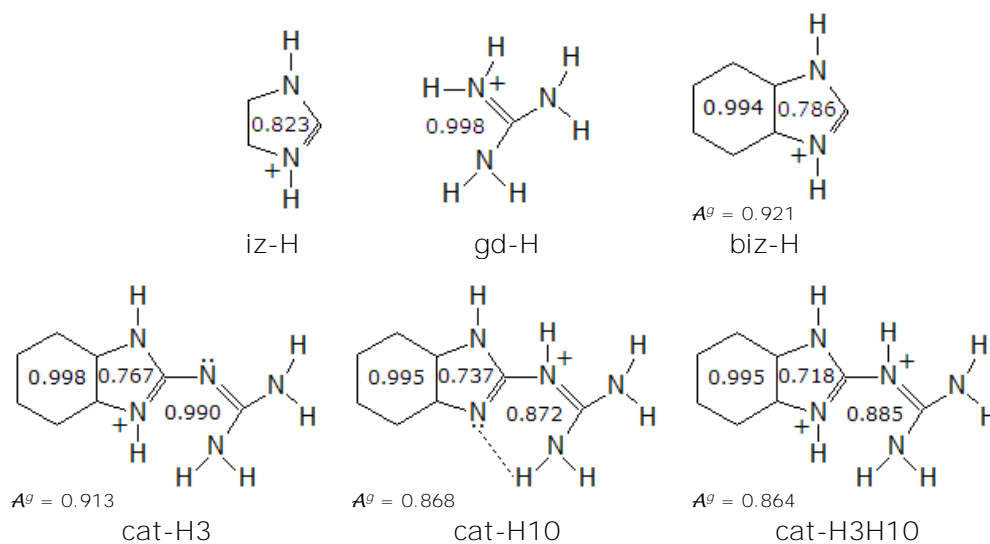


Figura 4.53. Índices de aromaticidad local y global para las especies catiónicas al nivel RHF/6-31G.

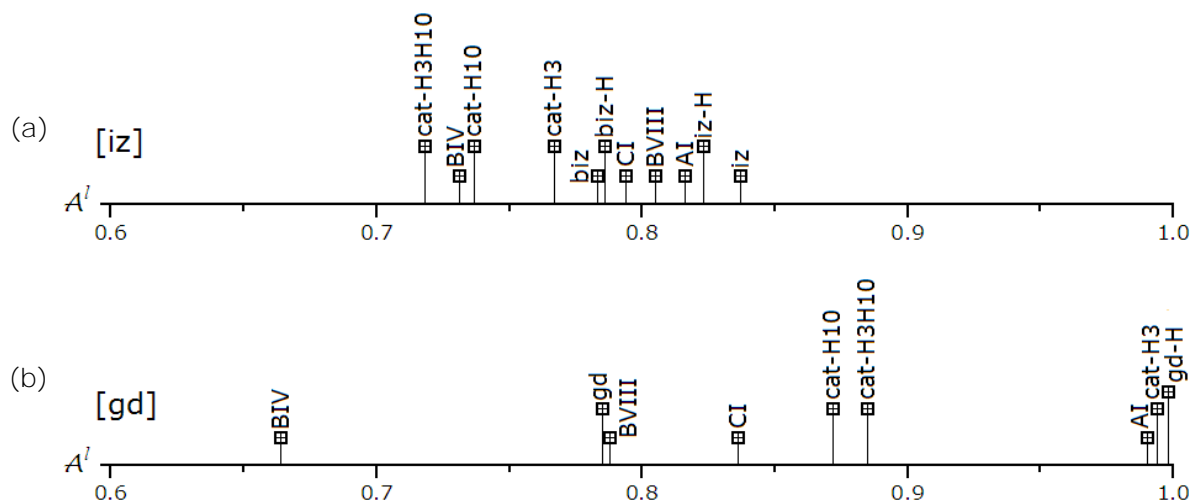


Figura 4.54. Escalas de los índices de aromaticidad local,  $A^l$ , para las especies neutras y catiónicas, al nivel RHF/6-31G. a) Fracción imidazólica [iz]. b) Fracción guanidínica [gd].

#### 4.7.3. POLARIZABILIDAD ELÉCTRICA

Cuando una molécula es expuesta a un campo eléctrico, sus distribuciones eléctricas y sus configuraciones nucleares se distorsionan y los centros de carga positiva y negativa se separan, adquiriendo así un momento dipolo inducido. La magnitud de este momento dipolar inducido,  $\mu_{\text{ind}}$ , es proporcional a la fuerza del campo eléctrico aplicado,  $\mathcal{E}_0$ , siempre que éste último no sea muy grande, y se expresa como

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathcal{E}_0; \quad (4.47)$$

donde la constante de proporcionalidad  $\alpha$ , se denomina polarizabilidad.<sup>369</sup> La cual tiene unidades de volumen ( $\text{\AA}^3$ ) en dimensiones atómicas y moleculares, y es comparable al volumen de la molécula.

Es un hecho conocido que las moléculas aromáticas se caracterizan por tener polarizabilidades eléctricas anómalamente grandes.<sup>370-374</sup> Un estudio de comparación entre 40 diferentes moléculas aromáticas y saturadas mostró la notable diferencias entre las polarizabilidades eléctricas entre ambos sistemas.<sup>329</sup> Sin embargo, no existe una conexión teórica fundamentada entre aromaticidad y polarizabilidad. Por otra parte, Chattaraj y Sengupta, han propuesto el principio de mínima polarizabilidad (PMP), el cual establece que *la dirección natural de evolución de cualquier sistema es hacia un estado de mínima polarizabilidad*.<sup>375</sup> Así como también han demostrado que un sistema es menos polarizable en su estado basal que en cualquiera de sus estados excitados.<sup>376</sup>

Los resultados de polarizabilidad calculada se encuentran en la tabla 4.29. Los valores obtenidos a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G para los isómeros del 2gb, son mayores a  $14.0 \text{\AA}^3$  y muestran las mismas tendencias con ambos conjuntos de base. La polarizabilidad de los isómeros estudiados se incrementa en la secuencia BIV < BVIII < CI < AI, indicando así que la especie menos polarizable es el isómero AI y por tanto la que tiene un mayor carácter aromático, mientras que BIV es la más fácilmente polarizable. Anteriormente, los índices de aromaticidad globales ( $A^g$ ) proporcionaron un resultado similar para el 2gb. De igual forma ocurre para el isómero AI y las especies protonadas, dado que

presentan un comportamiento similar con el índice de aromaticidad global y los valores calculados de la polarizabilidad: cat-H10 < cat-H3 < AI. Tomando en consideración los resultados para bz, biz, iz y gd, se tiene que las especies neutras son menos polarizable que sus correspondientes cationes: bz > bz-H; biz > biz-H; iz > in-H, y gd > gd-H.

Tabla 4.29. Polarizabilidades,  $\alpha$ , en Å<sup>3</sup>

Molécula	3-21G	6-31G	Molécula	3-21G	6-31G
AI	14.556	15.475	biz	9.788	10.443
BIV	13.768	14.717	bz	7.117	7.572
BVIII	13.776	14.737	iz	4.633	5.030
CI	14.380	15.321	gd	3.402	3.774
cat-H3	14.547	15.440	biz-H	9.564	10.113
cat-H10	13.546	14.420	iz-H	4.477	4.769
cat-H3H10	13.661	14.515	gd-H	3.222	3.479

Un tratamiento sencillo de la polarizabilidad introduce una expresión para sistemas polieletrónicos, en la cual la polarizabilidad está dada por la suma

$$\alpha = e^2 \sum_I^N \frac{n_i}{k_i} \quad (4.48)$$

donde  $n_i$  es el número de electrones con una constante de fuerza  $k_i$ .<sup>369</sup> Dicha concepción de la polarizabilidad muestra su dependencia del tamaño del sistema y en consecuencia del número de electrones. Así, se propone efectuar una generalización (análoga a la aplicada para la ERD) para expresar la polarizabilidad por unidad electrónica. Por otra parte, de la expresión (4.48) se deduce que los electrones de valencia ligeramente enlazados a los núcleos (con constantes de fuerza pequeñas) contribuyen más a la polarizabilidad que los electrones de las capas internas estrechamente enlazados. Además, se sabe que los electrones con distancias grandes y bajos potenciales de ionización son fácilmente polarizables. Por lo cual, se proponen dos cantidades: la polarizabilidad por electrón (total),  $\alpha/e^-$ , y la polarizabilidad por electrón de valencia,  $\alpha/e^-_{val}$  (tabla 4.30).

Estos dos parámetros,  $\alpha/e^-$  y  $\alpha/e^-_{val}$  permiten la comparación entre sistemas de diferentes tamaños y ambos muestran el mismo comportamiento:

bz > biz > AI > CI > BVIII ~ BIV > iz > gd. Tal tendencia es muy similar a la observada en el índice de aromaticidad global,  $A^g$ , para las moléculas bz, biz, AI, CI, BVIII, iz y gd. Sólo para el isómero BIV se tiene una notable discrepancia.

Tabla 4.30. Polarizabilidades por electrón total,  $\alpha/e^-$ , y por electrón de valencia,  $\alpha/e^-_{val}$ , en  $\text{Å}^3$

Molécula	$\alpha/e^-$		$\alpha / e^-_{val}$	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
AI	0.1582	0.1682	0.2205	0.2345
BIV	0.1497	0.1600	0.2086	0.2230
BVIII	0.1497	0.1602	0.2087	0.2233
CI	0.1563	0.1665	0.2179	0.2321
biz	0.1579	0.1684	0.2225	0.2373
bz	0.1695	0.1803	0.2372	0.2524
iz	0.1287	0.1397	0.1782	0.1935
gd	0.1063	0.1179	0.1418	0.1573
cat-H3	0.158	0.168	0.2204	0.2339
cat-H10	0.147	0.157	0.2052	0.2185
cat-H3H10	0.148	0.158	0.2070	0.2199
biz-H	0.154	0.163	0.2174	0.2298
iz-H	0.124	0.132	0.1722	0.1834

#### 4.7.4. POBLACIÓN DE RESONANCIA NBO

En la sección 4.3 al efectuar el análisis NBO, se definió la población de resonancia,  $P^*$ , como la ocupación no Lewis total (expresión 4.2.); la cual para sistemas deslocalizados, es siempre mayor a un electrón. Con fundamento en lo anterior, se propone que las poblaciones de resonancia de las especies analizadas, resultan un parámetro teórico conveniente para el estudio de la aromaticidad, donde el incremento en la población de resonancia corresponde a una mayor deslocalización.

Los resultados de población de resonancia a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G (tabla 4.31), muestran un mismo comportamiento con ambas bases. Se observa que la aromaticidad decrece en la secuencia AI > CI > BVIII > BIV, resultado consistente con lo analizado hasta el momento (figura 4.49). Sin embargo, para poder hacer una comparación con las especies biz, bz, iz y gd



como se ha venido haciendo a lo largo de esta sección, es necesario utilizar un parámetro que no dependa del número total de electrones en la molécula.

Tabla 4.31. Poblaciones de resonancia,  $P^*$ , ( $e^-$ ), porcentaje de la población de resonancia,  $\% P^*$ , y el número total de electrones en la molécula,  $Ne^-$

	$Ne^-$	$P^*$		$\% P^*$	
		3-21G	6-31G		
AI	92	2.496	2.437	2.713	2.649
BIV	92	2.230	2.210	2.424	2.402
BVIII	92	2.319	2.291	2.521	2.490
CI	92	2.397	2.398	2.605	2.607
biz	62	1.666	1.664	2.687	2.684
bz	42	1.226	1.229	2.918	2.925
iz	36	0.743	0.750	2.065	2.082
gd	32	0.431	0.428	1.346	1.339

Independiente del tamaño molecular, el porcentaje de la población de resonancia,  $\% P^*$ , es un valor también calculable y en estrecha relación con la población de resonancia pero que no se ve influido directamente por el número de electrones (tabla 4.31). Al analizar los resultados, se encuentra que el porcentaje decrece en la forma  $bz > AI \sim biz > CI > BVIII > BIV > iz > gd$  (figura 4.55). El porcentaje de la población de resonancia y el índice de aromaticidad global son similares pero con una diferencia en el orden de BIV e iz.

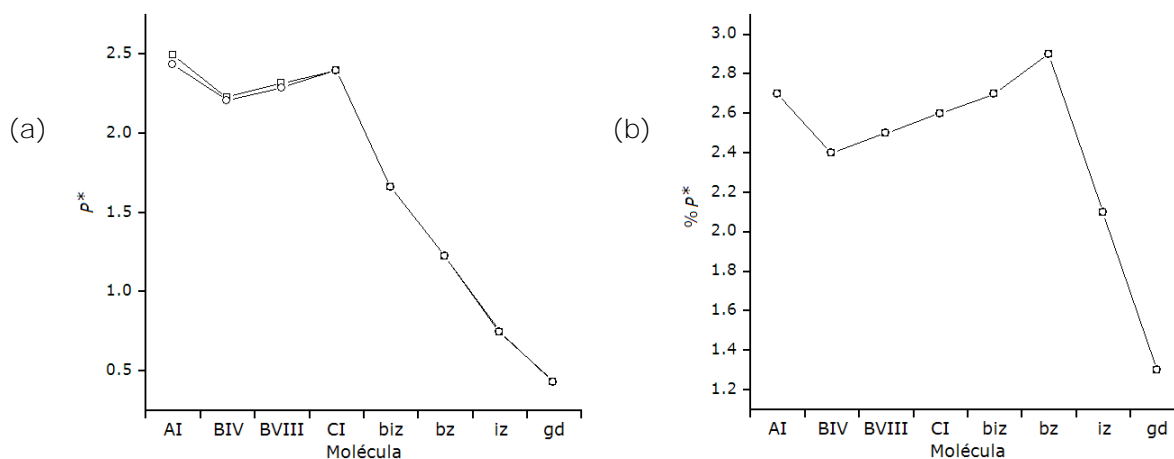


Figura 4.55. Comparación gráfica de parámetros de resonancia. a) Población de resonancia,  $P^*$ , en  $e^-$ . b) Porcentaje de la población de resonancia,  $\% P^*$ . RHF/3-21G □, RHF/6-31G ○.

#### 4.7.5. ENERGÍA ASOCIADA A LA SUPRESIÓN DE LOS OEN NO LEWIS<sup>232</sup>

Los orbitales de antienlace,  $\sigma^*$  y  $\pi^*$ , y de Rydberg,  $r^*$ , (p. 65) son orbitales no Lewis. La eliminación de dichos orbitales de extravalencia, da lugar a una estructura natural de Lewis idealizada con todos los orbitales de enlaces doblemente ocupados. El cálculo SCF del sistema hipotético, proporciona la energía aproximada de la función de onda  $\Psi_{LW}$  para la estructura de Lewis idealizada, \*\*\*\*\*

$$E_{LW} = \langle \Psi_{LW} | \hat{F} | \Psi_{LW} \rangle \quad (4.49)$$

$\hat{F}$  corresponde al operador de Fock. El cambio en la energía total, asociado a la supresión, mide la pérdida de estabilización y corresponde a la elevación de la energía variacional en relación a la energía total,  $E_{tot}$ , del sistema no idealizado:

$$\Delta E_{sup} = E_{tot} - E_{LW} . \quad (4.50)$$

Si se considera que en la teoría NBO, los orbitales de extravalencia en la estructura no Lewis para un sistema deslocalizado, por definición están ocupados por la población de resonancia ( $P^*$ ), entonces la eliminación de dicha deslocalización y la energía asociada a ésta, están intrínsecamente vinculadas con la aromaticidad del sistema, por lo tanto se propone el cambio de la energía de supresión ( $\Delta E_{sup}$ ) como un parámetro para la medición de la deslocalización.

Los valores calculados del  $\Delta E_{sup}$  a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G (tabla 4.32) muestran la misma tendencia con ambos conjuntos básicos y un decremento similar al observado para la ERD: AI > CI > BVIII > BIV > biz > bz > iz > gd (figura 4.56). Como en otras determinaciones energéticas, el cálculo de  $\Delta E_{sup}$  involucra el número de electrones y por lo tanto depende de la ocupación electrónica en los OEN de extravalencia eliminados, encontrándose que una mayor población de resonancia implica un cambio mayor en la energía de supresión (figura 4.57).

---

\*\*\*\*\* Actualmente, el cálculo es totalmente variacional y con la eliminación de los OEN no hay pérdida de la autoconsistencia variacional debida a la redistribución de la ocupación de los orbitales suprimidos, de tal forma que el resultado de la eliminación corresponde rigurosamente al valor variacional esperado para los OEN de Lewis doblemente ocupados.<sup>223,232</sup>

Tabla 4.32. Energía total,  $E_{tot}$ , cambio relativo en la energía de supresión,  $\Delta E_{sup}$ , (ambas en kcal/mol) y el porcentaje de dicho cambio,  $\% \Delta E_{sup}$ .

	$E_t$		$\Delta E_{sup}$		$\% \Delta E_{sup}$	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
AI	-362214.8	-364098.1	1039.5	1008.5	0.2870	0.2770
BIV	-362183.5	-364066.9	962.1	944.6	0.2657	0.2595
BVIII	-362203.8	-364087.4	997.6	977.9	0.2754	0.2741
CI	-362208.4	-364091.4	1018.4	997.3	0.2812	0.2739
biz	-235541.3	-236770.9	663.0	649.3	0.2815	0.2742
bz	-143962.9	-144719.1	411.9	398.1	0.2861	0.2751
iz	-140279.2	-141007.5	299.7	302.1	0.2137	0.2142
gd	-127369.0	-128032.7	227.7	224.5	0.1788	0.1754

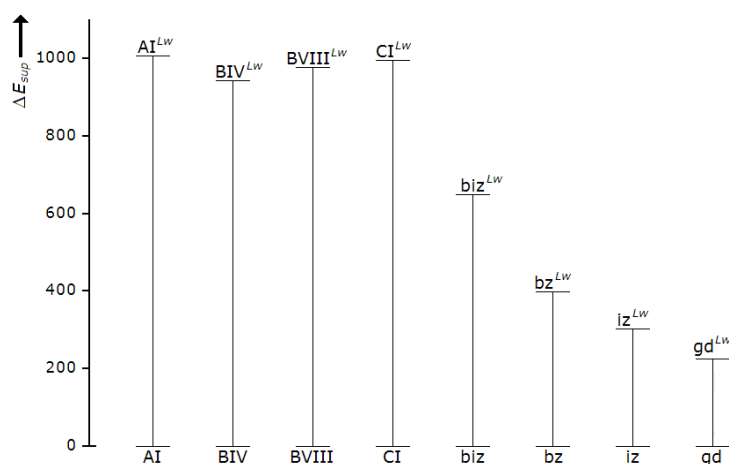


Figura 4.56. Representación gráfica del cambio energético relativo (en kcal/mol) por la eliminación de los OEN de extravalencia en los distintos sistemas analizados, al nivel RHF/6-31G.

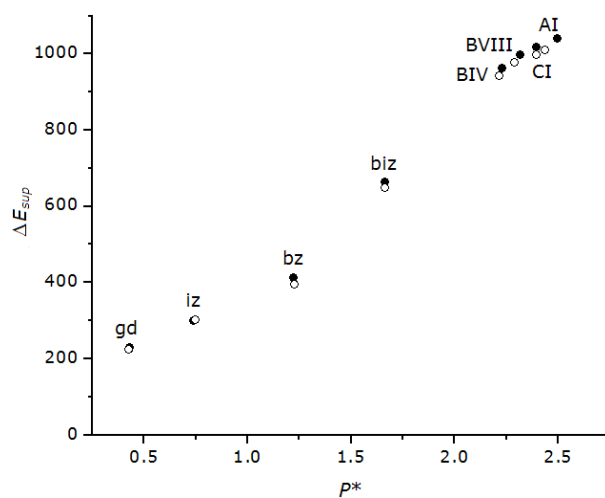
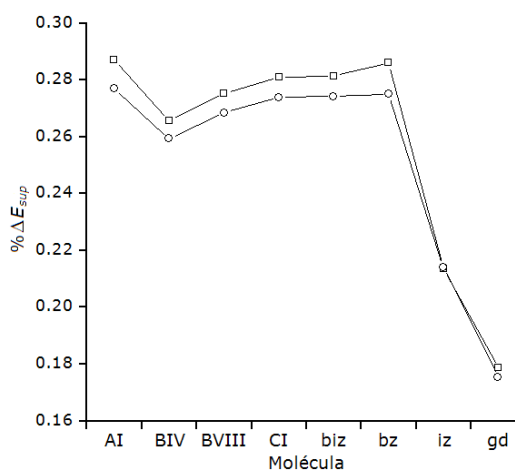


Figura 4.57. Gráfica del cambio en la energía de supresión,  $\Delta E_{sup}$ , (kcal/mol), vs. la población de resonancia,  $P^*$ ; ( $e^-$ ). RHF/3-21G ●, RHF/6-31G ○.

Con fundamento en tratamiento de la  $P^*$  (sección 4.7.4), al utilizar el porcentaje de ésta, de igual forma se propone analizar el porcentaje del cambio en la energía de supresión (tabla 4.32). El  $\% \Delta E_{sup}$  decrece en la forma AI > bz > biz ~ CI > BVIII > BIV > iz > gd (figura 4.58), congruente con lo obtenido con el porcentaje de la población de resonancia,  $\%P^*$ , exceptuando para AI y bz. Este comportamiento se observó en el análisis de varios parámetros, lo cual puede atribuirse a que ambos sistemas tienen una alta deslocalización y su aromaticidad es muy similar.

Figura 4.58. Gráficas que muestra la tendencia en el cambio de la energía de supresión,  $\% \Delta E_{sup}$ , (kcal/mol) a los niveles RHF/3-21G  $\square$ , RHF/6-31G  $\circ$ .



#### 4.7.6. DESPLAZAMIENTO QUÍMICO INDEPENDIENTE DEL NÚCLEO

En el año de 1996 Schleyer y colaboradores introdujeron un nuevo índice de aromaticidad, basado en un modelo magnético, el denominado desplazamiento químico independiente del núcleo (NICS, *Nucleus-Independent Chemical Shift*).<sup>377,378</sup> El NICS está definido como el negativo del valor del desplazamiento magnético absoluto, calculado en el centro del anillo o en cualquier otro punto de interés en el sistema. Un NICS menor a cero significa aromaticidad mientras que un valor mayor que cero indica antiaromaticidad. Así, entre más negativo es el valor del NICS, más aromático es el anillo. La principal ventaja de éste modelo es que no requiere ninguna molécula de referencia ni esquemas de reacción para su

estimación y además, se puede calcular mediante cualquier programa de cálculo mecano-cuántico.<sup>379</sup>

Aun cuando éste es el método más utilizado para cuantificar la aromaticidad, tiene limitaciones. Los valores del NICS dependen de la base de cálculo empleada y también puede influir el tamaño del anillo. Por otra parte, el NICS no es un observable y solamente puede ser determinado teóricamente. Con todo, el principal inconveniente es que los valores isotrópicos de los NICS, principalmente los calculados en el centro del anillo, están influenciados por el sistema  $\sigma$  de la molécula y se ha probado que en muchas ocasiones se sobrestima el grado de aromaticidad.<sup>380</sup> Dado que las contribuciones  $\sigma$  disminuyen rápidamente cuando se aleja del centro del anillo, un NICS calculado a 1 Å por encima del anillo<sup>381</sup> (especialmente la componente perpendicular al plano, NICS<sub>zz</sub>)<sup>382</sup> determina mejor la aromaticidad.

Dado que la comparación de NICS no es válida para anillos de tamaños diferentes, las moléculas se han dividido en secciones anulares para poder relacionar las fracciones bencénica, [bz], imidazólica, [iz], y bencimidazólica, [biz], con bz, iz y biz. Los NICS se centraron en los anillos de la molécula (figura 4.59), sobre el plano del anillo y a 1 Å de distancia. Los índices calculados fueron el desplazamiento químico isotrópico, NICS(0)<sub>iso</sub> y NICS(1)<sub>iso</sub>, y la componente ZZ, NICS(0)<sub>zz</sub> y NICS(1)<sub>zz</sub> al nivel RHF/6-31G (tabla 4.33).

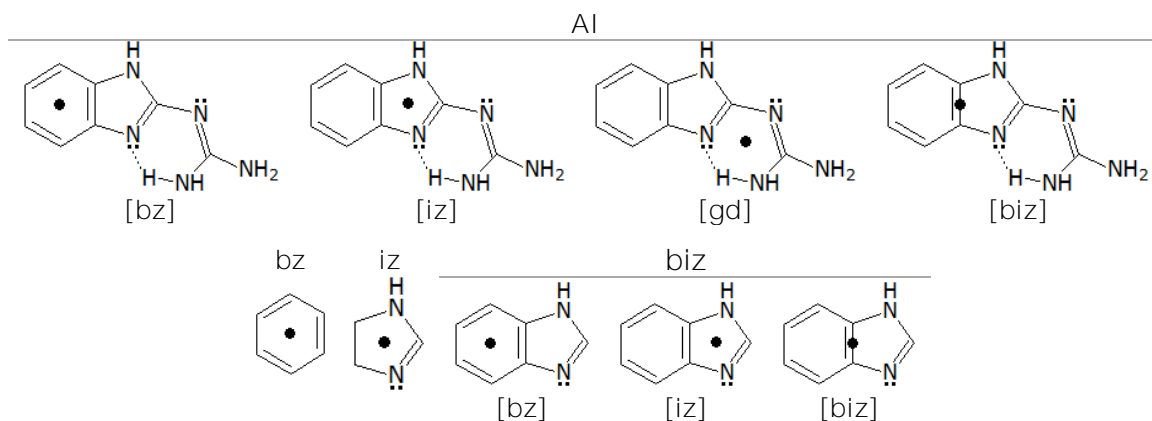


Figura 4.59. Los NICS centrados en los distintos anillos de la molécula. Ejemplificado con el isómero Al, pero se realizó para los cuatro isómeros.

Tabla 4.33. Valores de los NICS calculados al nivel RHF/6-31G.

	NICS(0) <sub>iso</sub>	NICS(1) <sub>iso</sub>	NICS(0) <sub>zz</sub>	NICS(1) <sub>zz</sub>
Al				
[bz]	-10.3	-12.4	-8.4	-29.1
[iz]	-10.4	-9.4	8.0	-20.1
[gd]	-0.7	-1.5	24.8	2.4
[biz]	-45.4	-17.3	-72.3	-35.2
BIV				
[bz]	-10.8	-12.7	-8.8	-29.6
[iz]	-12.3	-5.8	5.8	-20.8
[gd]	-0.7	-0.4	21.8	3.3
[biz]	-45.6	-17.3	-72.4	-35.0
BVIII				
[bz]	-10.3	-12.4	-8.6	-29.3
[iz]	-10.9	-10.0	6.4	-21.9
[gd]	-1.5	-1.0	-15.8	3.2
[biz]	-45.9	-17.6	-73.3	-36.0
Cl				
[bz]	-10.2	-12.2	-7.1	-28.2
[iz]	-9.0	-6.5	18.1	-11.9
[gd]	-0.9	-1.7	23.7	2.1
[biz]	-45.6	-15.6	-66.7	-30.7
bz	-8.5	-12.1	-8.3	-29.4
iz	-14.2	-11.8	-7.1	-30.3
biz				
[bz]	-10.1	-12.4	-8.6	-29.7
[iz]	-11.4	-11.0	0.7	-26.0
[biz]	-45.2	-18.4	-76.6	-39.2

Los valores de los NICS(0)<sub>zz</sub> no son discutidos por considerarse los más influenciados por el sistema  $\sigma$ . Los valores calculados de NICS(0)<sub>iso</sub> y NICS(1)<sub>iso</sub> en el anillo bencénico, proporcionan valores de aromaticidad similares para los isómeros del 2gb, el bencimidazol y el benceno; siendo cercanos e inferiores a cero. El NICS sobre la perpendicular al plano del anillo y fuera de éste, NICS(1)<sub>zz</sub>, da valores de aromaticidad de -28 a -30 ppm, los valores proporcionados son muy cercanos entre sí (figura 4.60). Respecto al anillo imidazólico, también se obtienen valores negativos para los NICS (figura 4.61). En el pseudoanillo de seis miembros los NICS(0)<sub>iso</sub> y NICS(1)<sub>iso</sub> con valores negativos indican un ambiente aromático; sin embargo, para el NICS(1)<sub>zz</sub> los valores son mayores a cero sugiriendo un ambiente antiaromático: BIV > BVIII > Al > Cl (figura 4.62). Lo cual podría relacionarse con la reactividad de BIV y BVIII con los iones metálicos

y la capacidad de AI para protonarse. La región bencimidazólica como una entidad individual también es importante de analizar, los valores negativos indican aromaticidad (figura 4.63).

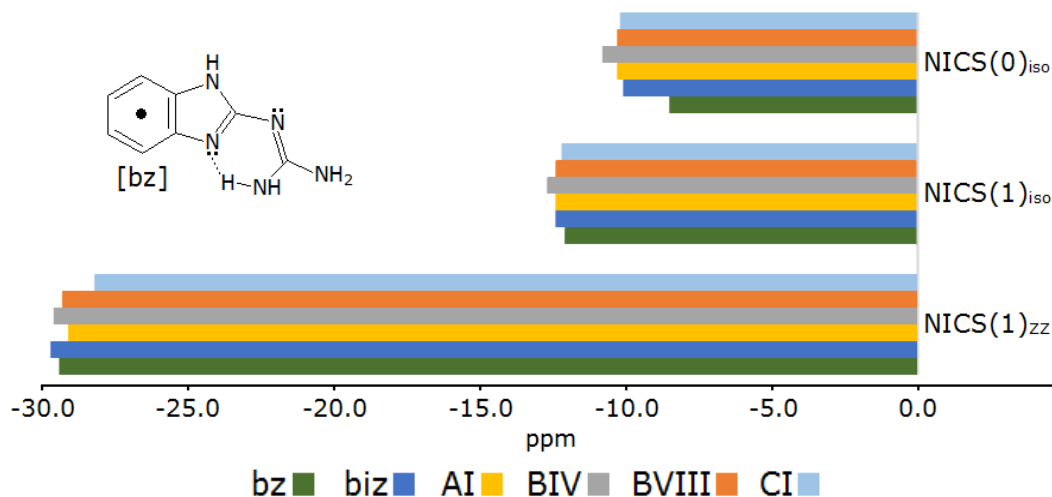


Figura 4.60. Valores de los NICS para el anillo bencénico en los diferentes isómeros, el bencimidazol y el benceno. Calculados para el desplazamiento químico isotrópico y la componente ZZ, al nivel RHF/6-31G.

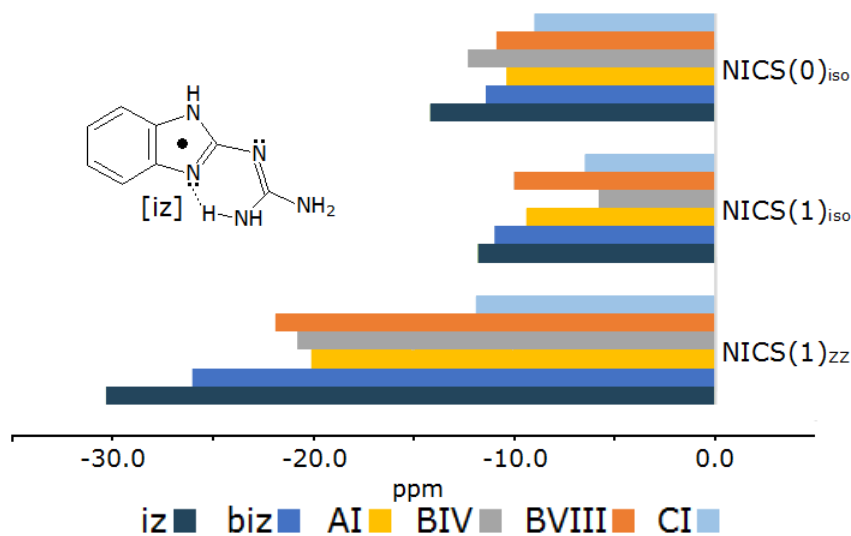


Figura 4.61. Valores de los NICS para el anillo imidazólico en los diferentes isómeros, el bencimidazol y el imidazol. Calculados para el desplazamiento químico isotrópico y la componente ZZ, al nivel RHF/6-31G.

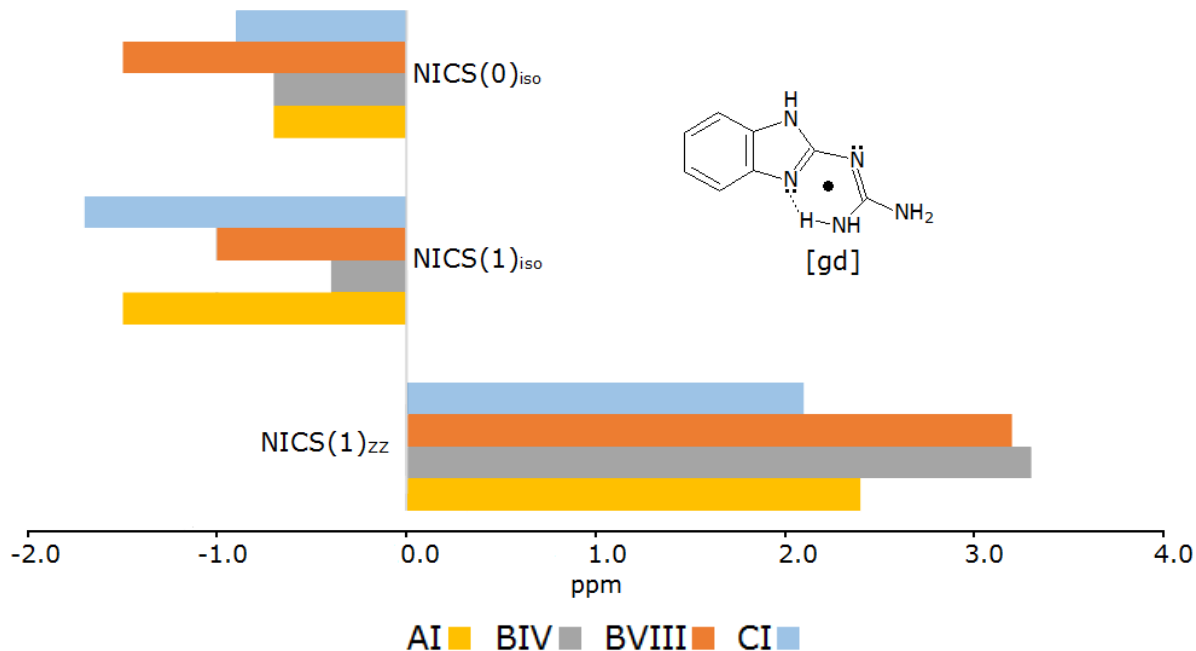


Figura 4.62. Valores de los NICS en pseudoanillo formado en la región guanidínica para los diferentes isómeros. Los NICS fueron calculados para el desplazamiento químico isotrópico y la componente ZZ, tanto en el plano (0 Å) como fuera de éste (1 Å), al nivel RHF/6-31G.

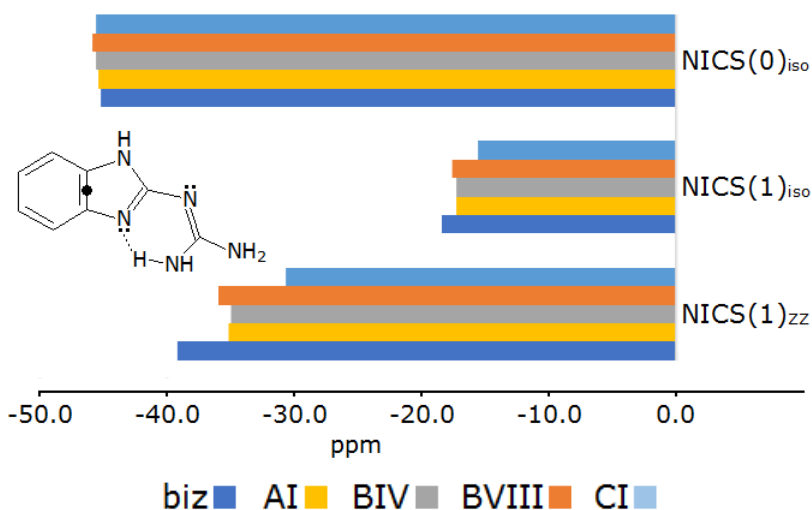


Figura 4.63. Valores de los NICS en la fracción benzimidazólica en los diferentes isómeros y el benzimidazol. Calculados para el desplazamiento químico isotrópico y la componente ZZ, tanto en el plano (0 Å) como fuera de él (1 Å), al nivel RHF/6-31G.



#### 4.8. ESPECIE RADICAL 2gb•

En el capítulo de antecedentes (sección 1.6), se mencionó que la molécula de 2gb estabiliza un radical (figura 4.64);<sup>6</sup> por lo tanto, la formación de dicha especie fue estudiada a los niveles UHF/3-21G y UHF/6-31G.

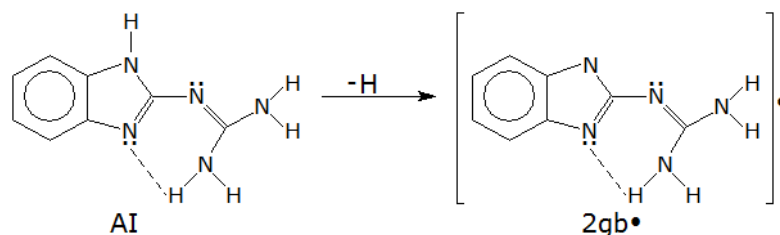


Figura 4.64. Formación del radical.

##### 4.8.1. GEOMETRÍA

Los parámetros estructurales optimizados y la energía total se encuentran en la tabla B.9. Los niveles UHF/3-21G y UHF/6-31G predicen una geometría plana para el 2gb•. Los valores de longitud de enlace para la especie radical son cercano a los de AI, con excepción del enlace N1-C2 (0.090 Å), figura 4.65. Las sumas  $\Sigma N12$  y  $\Sigma N13$  son de 360°. Los ángulos de enlace de 2gb• no presentan variaciones significativas con respecto a AI.

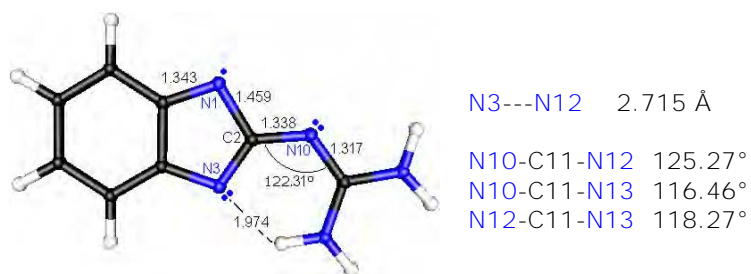


Figura 4.65. Longitudes de enlace (Å) para los enlaces C-N de la fracción guanidínica en el 2gb• al nivel UHF/6-31G.

##### 4.8.2. CARGA ATÓMICA

La distribución de carga calculada por los métodos de Mulliken y NBO para la geometría de equilibrio (tabla B.10), con ambos métodos presenta la

misma tendencia pero difiere en los valores absolutos. Cuando la densidad electrónica de la especie radical se compara con la de AI se observa un decremento considerable sobre el nitrógeno N1 ( $\delta^q = 0.552$ , NBO, UHF/6-31G), sitio del cual fue extraído el átomo de hidrógeno.

#### 4.8.3. ANÁLISIS DE POBLACIÓN

Los resultados de las ocupaciones para cada orbital atómico del  $2gb\bullet$  obtenidos a los niveles UHF/3-21G y UHF/6-31G, se encuentran en la tabla B.11.

Los resultados de población atómica natural para el radical  $2gb\bullet$ , en general no muestran grandes variaciones con respecto a los obtenidos para AI. El átomo de nitrógeno N1 ( $7.101 e^-$ ) presenta la variación de mayor magnitud, un decremento de  $0.552 e^-$  (UHF/6-31G). Resultados que complementa los de densidad de carga.

#### 4.8.4. ORBITALES MOLECULARES A LA FRONTERA

Los resultados de OMs a los niveles UHF/3-21G y UHF/6-31G muestran las mismas tendencias y los valores que proporcionan son del mismo orden de magnitud. El  $2gb\bullet$  es un sistema de capa abierta para el cual el cálculo genera 133 orbitales  $\alpha$  y 133 orbitales  $\beta$ , de los cuales 46  $\alpha$  y 45  $\beta$  están ocupados y 47  $\alpha$  y 48  $\beta$  se encuentran desocupados.

El sistema estudiado tiene una multiplicidad igual a dos, con un electrón desapareado situado en el último orbital ocupado. Los orbitales a la frontera son SOMO (*Singled Occupied Molecular Orbital*) y LUMO, ambos de espín  $\beta$ . El SOMO (con una energía de  $-7.258 eV$ ) se encuentra localizado sobre el sistema  $\pi$ : los enlaces  $\pi_{C5-C6}$ ,  $\pi_{C8-C9}$ ,  $\pi_{C10-N11}$  y los medios pares electrónicos:  $\frac{1}{2}n_{C2}$ ,  $\frac{1}{2}n^*_{N1}$ ,  $\frac{1}{2}n_{N3}$ ,  $\frac{1}{2}n_{N12}$  y  $\frac{1}{2}n_{N13}$ . El LUMO (con  $0.753 eV$ ) por su parte, es de tipo  $\sigma$  y se localiza sobre el medio par electrónico  $\frac{1}{2}n^*_{N1}$ . Las características de SOMO permiten proponer un radical deslocalizado (figura 4.66).

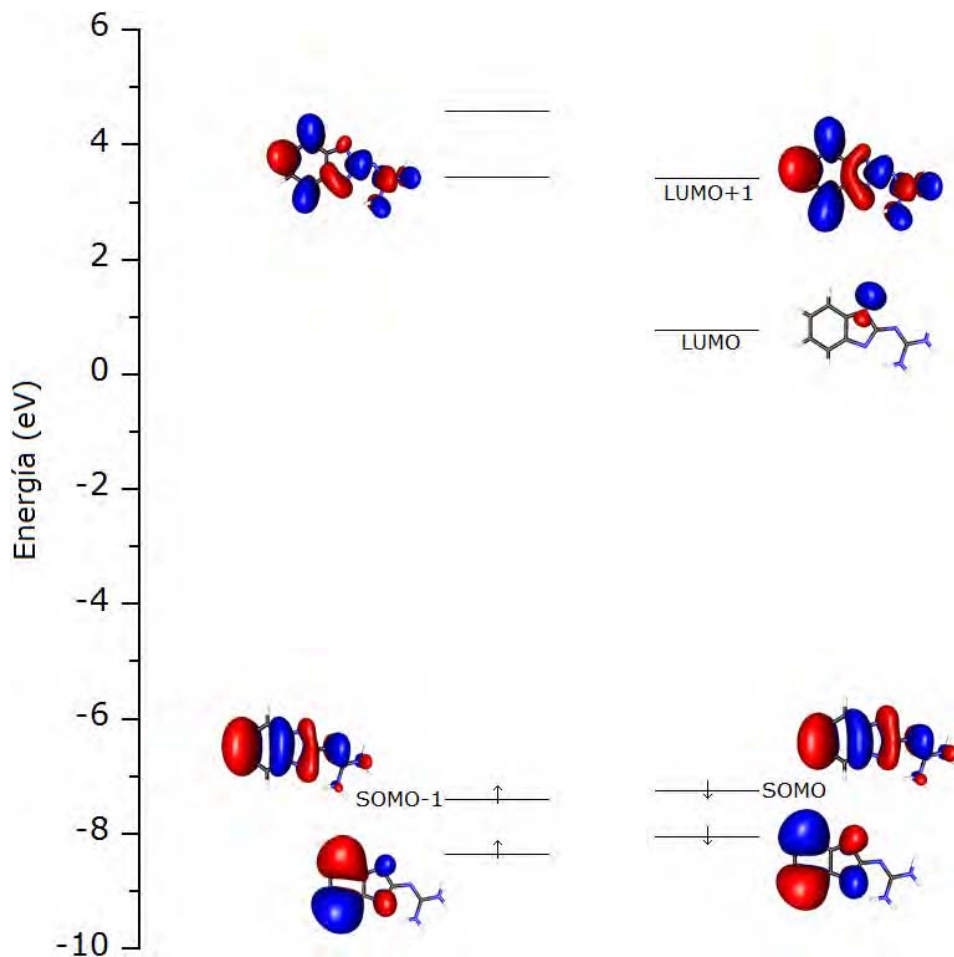


Figura 4.66. Orbitales a la frontera para la especie radical del 2gb, 2gb•, al nivel UHF/6-31G.

#### 4.8.5. ANÁLISIS TERMOQUÍMICO

Los resultados del análisis termoquímico para la especie radical, 2gb•, se encuentran en la tabla 4.34, efectuados al nivel UHF/6-31G.

La disociación de la especie 2gb• en los átomos que la componen, de acuerdo al equilibrio (4.32), genera una energía de atomización,  $D_0(M)$ , para la estructura de equilibrio, calculada con la expresión (4.33) igual a 2,210.3 kcal/mol. La entalpía de formación estándar,  $\Delta H_f^0(M, 298 \text{ K})$ , para la reacción hipotética de formación de una molécula de 2gb• a partir de sus elementos en sus estados estándar resultó de 116.5 kcal/mol, según el proceso

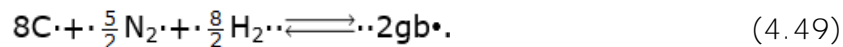
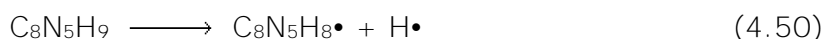


Tabla 4.34. Energía total,  $E_{\text{tot}}$  (u.a.), energía del punto cero, ZPE, energía de atomización,  $D_0(M)$ , entalpía estándar de formación a 0 y 298 K,  $\Delta H_f^0(M, 0 \text{ K})$  y  $\Delta H_f^0(M, 298 \text{ K})$ , entropía estándar de formación  $\Delta S_f^0(M, 298 \text{ K})$ , y energía libre de Gibbs,  $\Delta G_f^0(M, 298 \text{ K})$ , dadas en kcal/mol

	Al	2gb•
	6-31G	6-31G
$E_T$	-580.2273	-579.5998
ZPE	120.0	109.0
$D_0(M)$	2280.5	2210.3
$\Delta H_f^0(M, 0 \text{ K})$	106.6	125.2
$\Delta H_f^0(M, 298 \text{ K})$	96.9	116.5
$\Delta S_f^0(M, 0 \text{ K})$	-0.636	-0.607
$\Delta G_f^0(M, 0 \text{ K})$	286.6	297.5

La energía de disociación del enlace por la ruptura homolítica para la generación del radical libre



por definición corresponde a la entalpía de la reacción,  $\Delta H_r$ ,<sup>383</sup>

$$\Delta H_r(\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}\bullet) = \Delta H_f(\text{Al}\bullet, 0 \text{ K}) + \Delta H_f(\text{H}\bullet, 0 \text{ K}) - \Delta H_f(\text{Al}, 0 \text{ K}). \quad (4.51)$$

Obteniéndose un valor calculado de  $\Delta H_r = 97.2 \text{ kcal/mol}$ , magnitud que cae en la región de la luz ultravioleta y permitiría proponer el uso de irradiación para fragmentar el enlace y generar la formación del radical 2gb•. No obstante, se deben tomar en consideración las limitantes del cálculo, el cual se refiere a la molécula aislada en fase gaseosa a una temperatura de 0 K.



# ESTUDIO TEÓRICO DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN CON Co(II). RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos de los cálculos teóricos efectuados para el compuesto de coordinación del 2gb con cobalto(II):  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . La discusión muestra con detalle las estructuras geométrica y electrónica de la esfera de coordinación  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  y se presentan y analizan los resultados teóricos de geometría, orden de enlace, densidad de carga, población electrónica, análisis NBO y orbitales moleculares.

## 5.1. DETALLES COMPUTACIONALES

Para el estudio del compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , se empleó el métodos MMX de PCMODELV.4.2 de Serena Software,<sup>132</sup> para una primera aproximación de la geometría dado que no se cuenta con parámetros experimentales de difracción de rayos-X. Los resultados obtenidos mediante el empleo de MMX se usaron para efectuar el estudio electrónico (*ab initio* y DFT). Los cálculos *ab initio* se realizaron utilizando la versión PCGAMESS<sup>183</sup> del paquete GAMESS(US)<sup>184,185</sup> y los de DFT con GAUSSIAN.<sup>271</sup> Se aplicaron los niveles de cálculo ROHF y UHF por tratarse de un sistema de capa abierta. La optimización de la geometría de la esfera de coordinación  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  se llevó a cabo al nivel ROHF/3-21G y con estos resultados se efectuaron cálculos de energía (sin optimización) a los niveles UHF/3-21G// ROHF/3-21G y B3LYP/3-21G// ROHF/3-21G.

Con la finalidad de estudiar la estabilización a través de orbitales  $\pi$  vecinos, determinar el porcentaje de carácter  $p$  y la distribución de carga atómica, entre otras propiedades, se utilizó el programa NBO<sup>222-223</sup> implementado en el paquete PCGAMESS. Es importante considerar que con el método NBO, al nivel ROHF, algunas propiedades no pueden ser analizadas porque la matriz de Fock no está disponible para la función de onda; además, no hay diagonalización de la matriz de densidad NLMO (*natural localized molecular orbital*). De tal modo que el programa asume que la densidad corresponde a una función de onda correlacionada; por lo tanto, el análisis de los resultados de densidad de carga, poblaciones, NBO y OM se efectúan al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G.

Los orbitales moleculares fueron generados con el programa PLTGEN.<sup>283</sup> Las estructuras, los orbitales moleculares y otras visualizaciones gráficas fueron realizadas con los programas GOPENMOL,<sup>284</sup> NBOVIEW<sup>287</sup> y el paquete gráfico de GAMESS.<sup>286</sup>

## 5.2. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

### 5.2.1. GEOMETRÍA

Experimentalmente se determinó que el compuesto de cobalto(II)  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  es de geometría tetraédrica y tiene alto espín (capítulo 1),<sup>4</sup> correspondiendo a un ion  $d^7$  con 3 electrones desapareados. Para efectuar los cálculos se consideró una multiplicidad igual a 4. La esfera de coordinación  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  tiene tres posibilidades estructurales: dos estructuras enantioméricas con simetría  $C_2$  y una estructura de simetría  $C_s$  (figura 5.1).

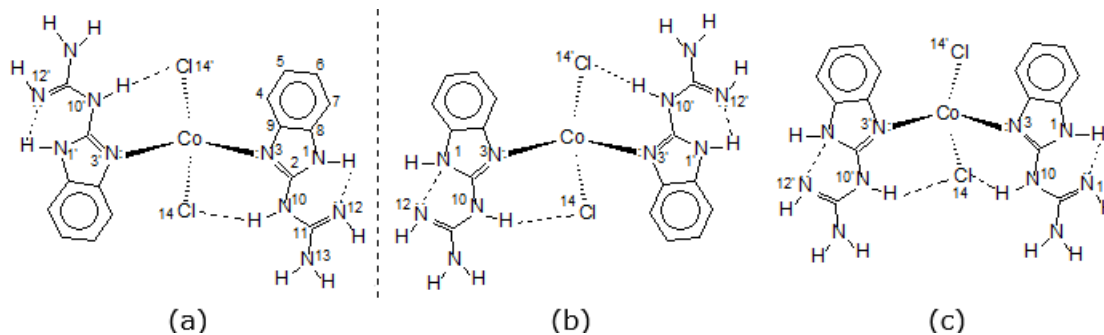


Figura 5.1. Estructuras de las tres posibles conformaciones para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con geometría tetraédrica. a) Compuesto con simetría  $C_2$ . b) Compuesto con simetría  $C_2$ . Las estructuras (a) y (b) son enantiómeros. c) Compuesto con simetría  $C_s$ .

Los resultados de energía (tabla C.1, apéndice C) muestran que la molécula de simetría  $C_2$  es, ligeramente, la más favorecida energéticamente ( $-3,444.1014$  ua), hecho explicable por la formación de dos enlaces por puentes de hidrógeno intramoleculares  $\text{Cl} \cdots \text{H}_{10}$  (figura 5.2), los que proporcionan una estabilización adicional a la estructura; también es importante el acomodo espacial de los ligantes. El resultado de diferencia de energía (4.5 kcal/mol) permite establecer que la estructura  $C_2$  es la más relevante para este trabajo y, por lo tanto, a continuación es analizada con detalle. Como la molécula de  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  está formada por dos unidades equivalentes:  $\text{Co}(\text{2gb})\text{Cl}_{14}$  y  $\text{Co}(\text{2gb}')\text{Cl}_{14}'$  (figura 5.1), por lo tanto, la discusión se efectúa para una sola de ellas.

Un punto fundamental en el ligante no coordinado es la planaridad de los grupos amino en el fragmento guanidino. De tal forma resulta interesante analizar el comportamiento de dichos grupo en el compuesto de coordinación. Los parámetros geométricos calculados (figura 5.2) predicen geometría plana para los átomos de carbono y nitrógeno; y los resultados de la suma del ángulo de enlace alrededor de los átomos N10 y N13 es de  $360^\circ$  (tabla C.1).

Los cálculos *ab initio* proporcionaron una geometría  $C_2$  que muestra variaciones mínimas alrededor de los valores obtenidos para el isómero BVIII no coordinado. Las longitudes de enlace para los enlaces C-C, C-N, C-H y N-H del ligante en el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , tienen valores muy próximos a los



obtenidos para BVIII, esto es, el ligante se coordina sin sufrir reajustes importantes en sus longitudes de enlace (figura 5.3). De tal forma, los enlaces N10-C11 (1.381 Å), C2-N10 (1.372 Å), y C11-N13 (1.370 Å) son tipo amino y C11-N12 (1.269) tipo imino, de manera similar a como se observó en el isómero BVIII. Las distancias de los enlaces que involucran alguno de los átomos coordinados al átomo de cobalto(II) como son N3-C2 (1.330 Å) y N3-C9 (1.412 Å), se incrementan por 0.032 y 0.011 Å, respectivamente; y las longitudes de enlace en el sitio de coordinación Co-N3 y Co-N3' (2.035 Å), Co-Cl14 y Co-Cl14' (2.453 Å), están de acuerdo con lo observado experimentalmente (figuras 5.2 y 5.4).<sup>384</sup>

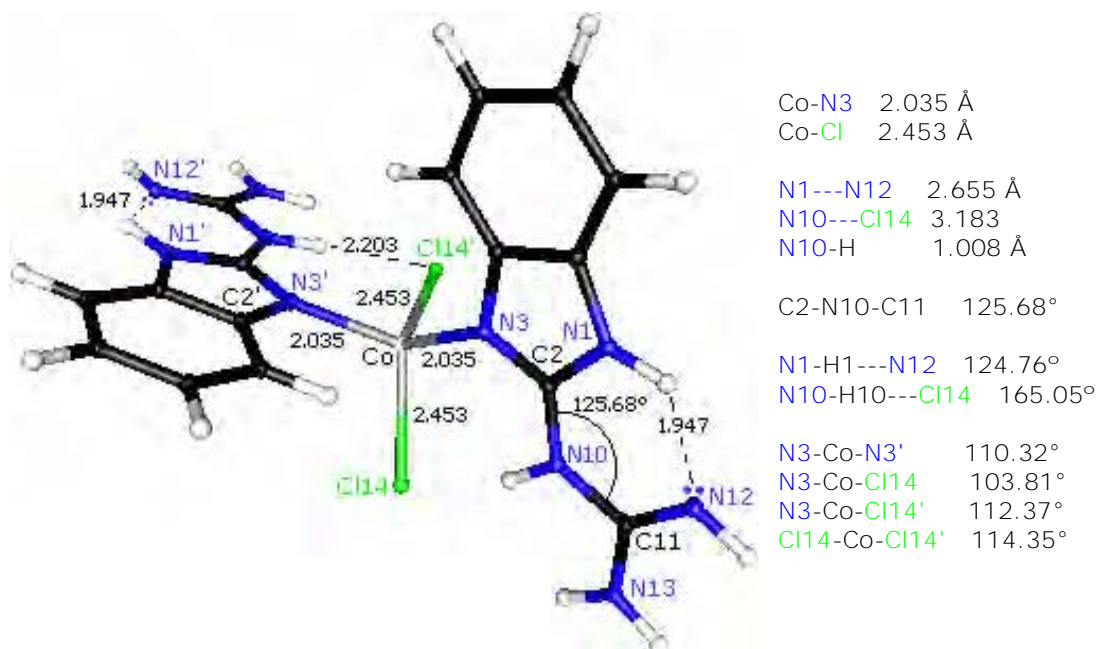


Figura 5.2. Longitudes de enlace (Å) para los enlaces Co-N y Co-Cl del sitio de coordinación en el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , al nivel ROHF/3-21G.

Para sustentar experimentalmente ciertos parámetros geométricos en el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , se utilizan los resultados de difracción de rayos-X de un compuesto análogo de cobalto(II)  $[\text{Co}(\text{mbc})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (figura 5.4) con el ligante 2-metil bencimidazol carbamato (mbc), también conocido como carbendazim (figura 5.5).<sup>384</sup>

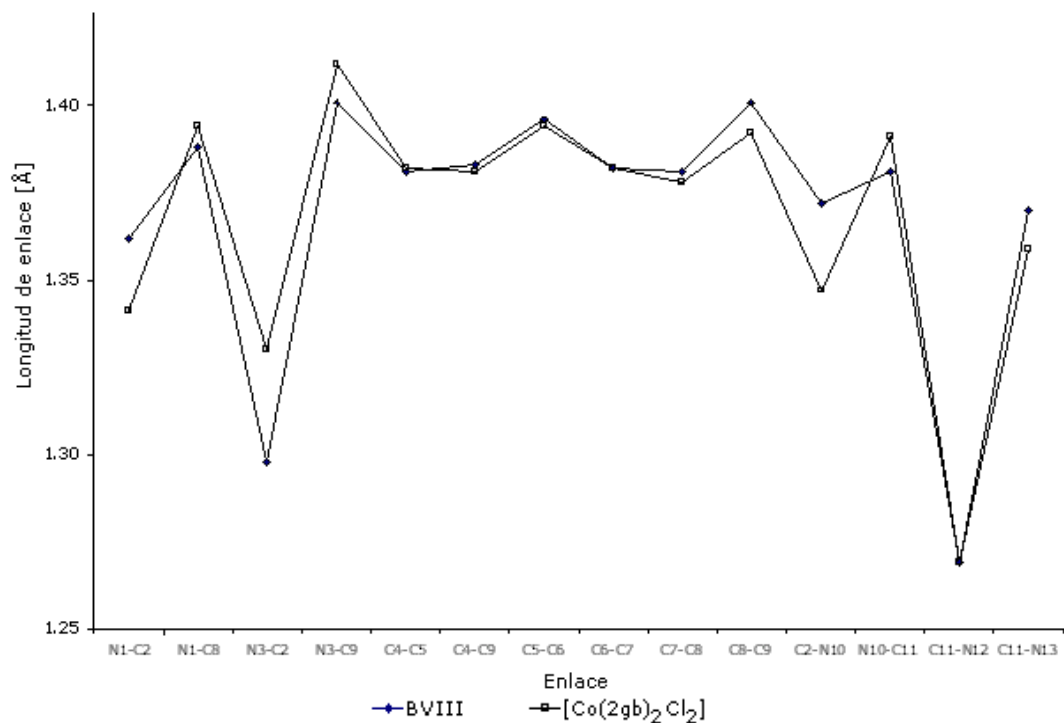


Figura 5.3. Gráfica que compara las longitudes de enlace (Å) del ligante BVIII no coordinado con las del compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , al nivel ROHF/3-21G. Únicamente se consideran las distancias C-C y C-N.

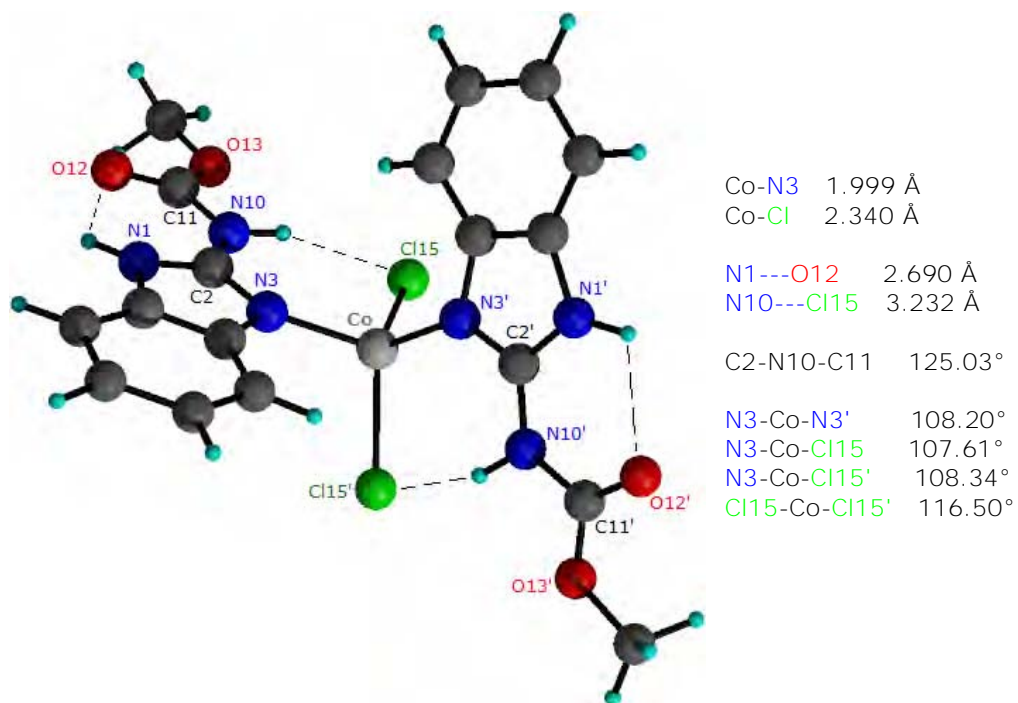


Figura 5.4. Estructura de rayos-X para el compuesto  $[\text{Co}(\text{mbc})_2\text{Cl}_2]$ .<sup>384</sup>

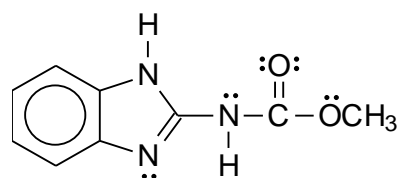


Figura 5.5. Estructura química del 2-metil bencimidazol carbamato o carbendazim (cbm).<sup>384</sup>

En general, los enlaces C-H y N-H en el compuesto de coordinación presentan una variación de milésima de ángstrom en comparación con el isómero BVIII libre, sin embargo es importante analizar los enlaces N1-H1 y N10-H10, cuya diferencia es mayor. El enlace N1-H1 (1.009 Å), al igual que en el ligante no coordinado, se encuentra involucrado en un enlace por puente de hidrógeno N12---H1. El enlace N10-H10 (1.008 Å) presenta una variación de 0.010 Å con respecto al ligante sin coordinar, debido a que la longitud del enlace N10-H10 se alarga, afectada por la participación del H10 en un enlace por puente de hidrógeno intramolecular Cl14---H10 (2.203 Å). En la literatura se informa un valor experimental de 2.400 Å<sup>47</sup> para un enlace por puente de hidrógeno del tipo N-H---Cl con una distancia entre heteroátomos N---Cl de 3.300 Å; y valores calculados aceptados de 3.000 Å y 3.300 Å, respectivamente (tabla 5.1). Observándose que los valores obtenidos por el cálculo ROHF/3-21G se encuentran dentro de una variación razonable (N-H---Cl, 2.203 Å,  $\delta = 0.197$  Å; N---Cl, 3.188 Å,  $\delta = 0.112$  Å).<sup>20,47</sup>

Tabla 5.1. La distancia de van der Waals calculada y observada, en Å, para un enlace de hidrógeno N-H---Cl<sup>47</sup>

Distancia	Calculada	Observada	ROHF/3-21G
N-H---Cl	3.000	2.400	2.203
N---Cl	3.300	3.300	3.188

Al comparar los valores calculados para los enlaces por puente de hidrógeno intramolecular, Cl---H, del compuesto [Co(2gb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] con los propuestos experimentalmente en [Co(mbc)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].½H<sub>2</sub>O, se observa que la distancia N10---Cl15 es de 3.232 Å en el compuesto [Co(mbc)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], mientras que en la estructura calculada [Co(2gb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], la distancia correspondiente N10---Cl14 es de

3.187 Å (tabla 5.2); determinándose que ambas distancias son similares, al tomar en consideración las diferencias entre los ligantes.

Tabla 5.2. Parámetros geométricos utilizados para el análisis del enlace Cl---H, observados<sup>383</sup> y calculados para compuestos de Cobalto(II). Distancia en Å y ángulo de enlace en grados

	[Co(abc) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[Co(2gb) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]
N---Cl	3.232	3.187
N1---N12		2.655
N1---O12	2.690	
C2-N10-C11	125.03	125.68

Los valores de ángulos de enlace calculados en el 2gb para [Co(2gb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], presentan variaciones mínimas cercanas a los valores obtenidos para el isómero BVIII no coordinado. El ángulo C2-N10-C11 es un parámetro estructuralmente importante, como se indicó en el capítulo 4, que en este compuesto de coordinación disminuye en una mínima fracción de ángulo (-0.63°), con respecto al ligante libre. Este hecho ocurre conjuntamente con la disminución en las distancias N1---N12 y N12---H1 en el ligante coordinado (2.655 y 1.947 Å) en relación con el ligante libre (2.732 y 2.020 Å). Al comparar con el compuesto análogo de mbc, se observa que el ángulo C2-N10-C11 es muy similar, [Co(abc)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] = 125.03° y [Co(2gb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] = 125.68°, (tabla 5.2).

Los ángulos de enlace N3-Co-N3' (110.32°), N3-Co-Cl14' (112.37°) y Cl14-Co-Cl14' (114.35°) en el sitio de coordinación, tienen valores cercanos al valor ideal promedio alrededor de un átomo tetraédrico (109.5°). El ángulo N3-Co-Cl14 (103.81°) es muy inferior a los otros, hecho explicable por la formación del enlace por puente de hidrógeno Cl14---H10 anteriormente analizado.

#### 5.2.2. ORDEN DE ENLACE

Los órdenes de enlace calculados para el compuesto [Co(2gb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], al nivel ROHF/3-21G, se encuentran en la tabla C.2. Alrededor del ion metálico, los ordenes de enlace son inferiores a la unidad, lo cual indica que se trata de enlaces de coordinación: Co-N3 (0.362), Co-Cl14 (0.424) y Co-Cl15 (0.424). Los

valores de orden de enlace característicos para un sistema aromático se obtienen para los seis enlaces del anillo bencénico (entre 1.340 y 1.448), mostrando poca variación con respecto al ligante no coordinado (entre 1.292 y 1.457). En los enlaces C2-N10 (0.888), N10-C11 (0.839) y C11-N13 (0.945), el carácter del enlace es esencialmente sencillo, y en C11-N12 (1.650) es considerablemente mayor a un enlace sencillo; de forma similar a lo observado para el ligante libre. Los resultados de orden de enlace están de acuerdo con los de longitud de enlace y, al igual que en éstos últimos, se observa que no hay variación significativa en la geometría del ligante cuando éste se coordina.

Los órdenes de enlaces C-H y N-H en el ligante coordinado, en general presentan la misma tendencia y magnitud con respecto a BVIII. Se observó que el enlace N1-H1 tiene un orden de enlace, 0.717, menor en comparación con la mayoría de los enlaces C-H y N-H (0.817-0.936) y muy similar al obtenido para el ligante libre (0.748), lo cual corresponde a la formación del enlace de hidrógeno N12---H1; conservado después de la coordinación. Sin embargo, el enlace N10-H (0.703) presenta un orden de enlace muy inferior comparándole con los otros (0.114-0.233) y una variación de 0.123 con respecto al ligante libre. Esto es explicable porque el hidrógeno H10 se encuentra involucrado en un enlace por puente de hidrógeno C14---H10 (0.097); cuyo efecto se observa en el alargamiento del enlace N10-H.

### 5.2.3. CARGA ATÓMICA

Las distribuciones de carga calculadas por los métodos de Mulliken y NBO para la geometría de equilibrio del compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  a los niveles ROHF/3-21G, UHF/3-21G//ROHF/3-21G y B3LYP/3-21G//ROHF/3-21G, se encuentran en la tabla C.3. Los resultados predicen tendencias análogas con cargas parciales positivas de magnitudes similares en los átomos de hidrógeno y diferencias en las cargas parciales en los átomos de carbono y nitrógeno; los resultados de carga atómica natural (UHF/3-21G//ROHF/3-21G) para el ligante

coordinado son similares a los de BVIII (RHF/3-21G). **+++++++** En el anillo bencénico, la distribución de carga sobre los átomos de carbono C4, C5, C6 y C7 tienen valores negativos (-0.239, -0.245, -0.242, -0.258), y sobre C8 y C9 adquiere valores positivos (0.153, 0.145). En el anillo imidazólico, sobre el nitrógeno N1 es negativa (-0.683) y de magnitud igual a la obtenida para BVIII; sin embargo, sobre los átomos N3 (-0.848) y C2 (0.834), la distribución de carga varía.

La variación de la carga en el compuesto de coordinación es la diferencia en la distribución de la carga,  $\delta^q$ , determinada por:

$$\delta^q = q_C - q_L, \quad (5.1)$$

donde  $q_C$  es la carga neta en un átomo del compuesto de coordinación y  $q_L$  es la carga neta en un átomo del ligante no coordinado. El valor de  $\delta^{CN}$ , muestra si la densidad electrónica es cedida ( $\delta^q > 0$ ) o atraída ( $\delta^q < 0$ ), como consecuencia de la coordinación.

Un importante efecto observado es que la mayoría de los átomos de carbono y nitrógeno de la molécula ceden densidad electrónica, no así los átomos C4 ( $\delta^q = -0.007$ ), N3 ( $\delta^q = -0.223$ ), N10 ( $\delta^q = -0.018$ ) y N12 ( $\delta^q = -0.009$ ), los cuales la atraen como consecuencia de la coordinación (tabla 5.3 y figura 5.6). La carga sobre el nitrógeno N3 varía en 0.223 unidades de carga, con respecto al ligante no coordinado (tabla 5.3), tal diferencia puede interpretarse con base en la electronegatividad de Pauling,  $\chi$ , de los átomos de nitrógeno y de cobalto:  $\chi_{N^{sp^2}} = 4.13$  (se considera la hibridación) y  $\chi_{Co^{2+}} = 1.88$ .<sup>385</sup> Al comparar los valores de electronegatividad, se observa que la del nitrógeno es 2.19 veces la del ión metálico; de lo cual se puede inferir que en el sitio de coordinación los electrones son atraídos con mayor fuerza por el átomo de nitrógeno N3, el cual es el más electronegativo. Los átomos de nitrógeno más electronegativos se localizan en el fragmento guanidínico: N12 ( $q = -0.889$ ) y N13 ( $q = -0.927$ ). La densidad de carga sobre el átomo metálico de cobalto(II) es 1.641 y -0.849 sobre el Cl14.

---

**+++++++** Los cálculos para el compuesto [Co(2gb)2Cl<sub>2</sub>] (UHF/ROHF) y el ligante (RHF) tienen una diferencia fundamental, el primero corresponde a un sistema capa abierta y el segundo a uno de capa cerrada.

Tabla 5.3. La densidad de carga neta en los átomos de cobalto(II), carbono C4, nitrógeno N3, N10 y N12, y cloro Cl14: no coordinado,  $q_L$ , y en el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ ,  $q_C$ . Variación en la densidad de carga debida a la coordinación,  $\delta^q = q_C - q_L$ . (UHF/3-21G//ROHF/3-21G)

Átomo	$q_L$	$q_C$	$\delta^q$
$\text{Co}^{2+}$	2.000	1.641	-0.359
N3	-0.625	-0.848	-0.223
C4	-0.232	-0.239	-0.007
N10	-0.746	-0.764	-0.018
N12	-0.880	-0.889	-0.009
Cl14	-1.000	-0.849	0.151

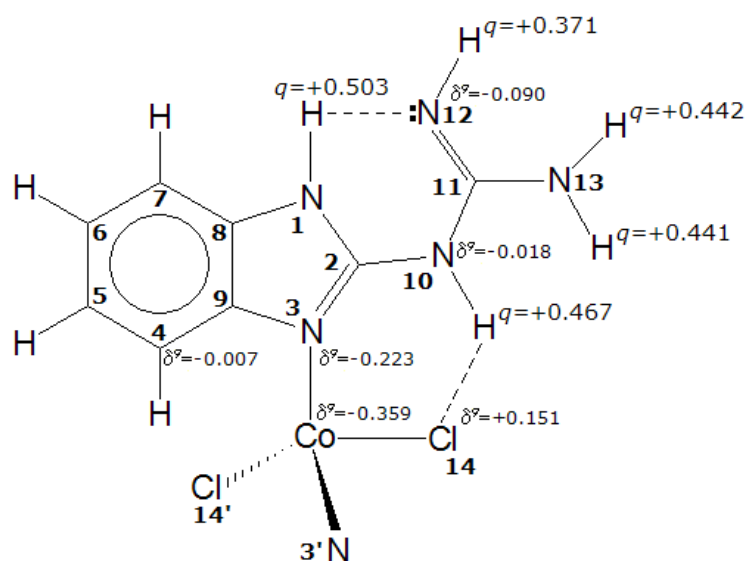


Figura 5.6. La diferencia de densidad de carga neta,  $\delta^q$ , y la densidad de carga neta,  $q$ , de los hidrógenos más electropositivos del isómero BVIII en el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ .

Las cargas sobre los hidrógenos en el compuesto de coordinación tienen valores similares a los obtenidos para el ligante libre. La menor carga es sobre el hidrógeno H12 (+0.371), similar a lo observado en BVIII (+0.363), debido a que H12 está enlazado al N12, y sobre él se encuentra un par electrónico libre tipo  $\sigma$  que genera una gran densidad electrónica. El hidrógeno H1, con la mayor carga positiva (+0.503), es el hidrógeno más ácido del compuesto como en BVIII; el enlace por puente de hidrógeno N12---H1 en el ligante coordinado se conserva (figura 5.6). Una diferencia importante se da en el H10, sobre el cual hay una disminución de 0.024 unidades de carga con respecto al ligante no coordinado, lo

cual es atribuible a que el H10 forma un enlace por puente de hidrógeno con un átomo de cloro (enlazado al ion metálico). Esta disminución es consecuencia de la ligeramente menor electronegatividad del átomo de hidrógeno ( $\chi_{\text{H}^{\text{S}}} = 2.21$ ) con respecto al cloro ( $\chi_{\text{Cl}^{\text{P}}} = 2.95$ ), este resultado será corroborado en la sección 5.2.5.

#### 5.2.4. ANÁLISIS DE POBLACIÓN

En la tabla C.4 se proporcionan los resultados de las poblaciones de Mulliken y poblaciones naturales (totales) sobre cada átomo, encontrándose que las tendencias son similares en los niveles ROHF/3-21G, UHF/3-21G//ROHF/3-21G y B3LYP/3-21G//ROHF/3-21G.

En general, las poblaciones naturales atómicas totales para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  no muestran variaciones con respecto a las obtenidas para el ligante no coordinado, solamente el átomo N3 (7.848 e<sup>-</sup>) presenta un incremento de 0.223 e<sup>-</sup>, al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G. Dicho aumento es complementario con los resultados de densidad de carga analizados anteriormente y se explica por la propuesta basada en la electronegatividad de Pauling, ya expuesta en la sección 5.2.3. En los hidrógenos la variación de las poblaciones atómicas totales en el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  disminuye entre 0.002 e<sup>-</sup> y 0.025 e<sup>-</sup>, con respecto al ligante no coordinado, los resultados están en total correspondencia con los de densidad de carga. Los resultados de poblaciones naturales permiten establecer una configuración electrónica natural para cada átomo (tabla C.5), que en términos generales son muy cercanas a las configuraciones electrónicas idealizadas para las especies cobalto(II), nitrógeno, carbono, cloro e hidrógeno (por ejemplo: cobalto(II) =  $[\text{core}]3d^7$ , N3 =  $[\text{core}]2s^{1.4}2p^{4.5}$ , N10 =  $[\text{core}]2s^{1.2}2p^{4.5}$  y Cl14 =  $[\text{core}]3s^{2.0}3p^{5.9}$ ).

El análisis de población permite estudiar las ocupaciones y las energías de cada orbital atómico (OA)\*\*\*\*\* en cada uno de los átomos de la molécula. Un

---

\*\*\*\*\* El método NBO hace la diferenciación entre funciones de onda para los orbitales atómicos de tipo cartesiano empleadas en los conjuntos gaussianos (s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{xx}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zz}$ ...) y las funciones de onda de tipo angular (s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2} = d_{3z^2-r^2}$ ), denominando a los primeros como *orbitales*



análisis detallado mostró de manera general que en los átomos de nitrógeno, carbono y cloro, las ocupaciones de los OAs del core y de valencia son mucho mayores que las de los OAs de mayor energía, cuyas ocupaciones son inferiores a  $0.012 e^-$ .

Dada la importancia del átomo metálico en el estudio del compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , se examinan los OAs de la capa de valencia  $3d$  y de los orbitales formalmente no ocupados  $4s$  y  $4p$  del cobalto(II) (tablas C.6), los cuales son necesarios para la descripción de las propiedades moleculares.

Para los OAs de valencia  $3d$  conjuntos " $\alpha$ " y " $\beta$ " (figura 3.4), se observa que los OAs con una ocupación entre  $0.982 e^-$  y  $0.997 e^-$  tienen menor energía, cuyos valores están entre  $-16.855$  y  $-16.031$  eV (conjunto " $\alpha$ ") y  $-13.093$  y  $-12.772$  eV (conjunto " $\beta$ "); y los virtualmente desocupados ( $< 0.026 e^-$ ) con una energía de  $11.653$  a  $12.009$  eV, exclusivamente para el conjunto  $\beta$ . Estos resultados muestran que los cinco OAs  $3d$  para el conjunto " $\alpha$ " están formalmente ocupados, en tanto que en el conjunto " $\beta$ " hay tres OAs  $3d$  de mayor energía formalmente desocupados (tabla C.6, figura 5.7). Los OAs  $4s$  tienen valores de energía similares ( $\alpha$ ,  $9.049$ ;  $\beta$ ,  $9.681$  eV), sin embargo en el conjunto " $\beta$ " la energía de éste es menor que la de los OAs  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$ , siendo factibles las mezclas entre los orbitales de valencia.

---

*atómicos* (OA) y a los segundos como *orbitales atómicos naturales* (OAN). En este trabajo por simplificación y por un uso académico común, se emplea la denominación orbital atómico (OA) para referirse a los funciones de onda de tipo angular. Sin embargo, se considera conveniente hacer la aclaración respecto a la nomenclatura utilizada en el método NBO.

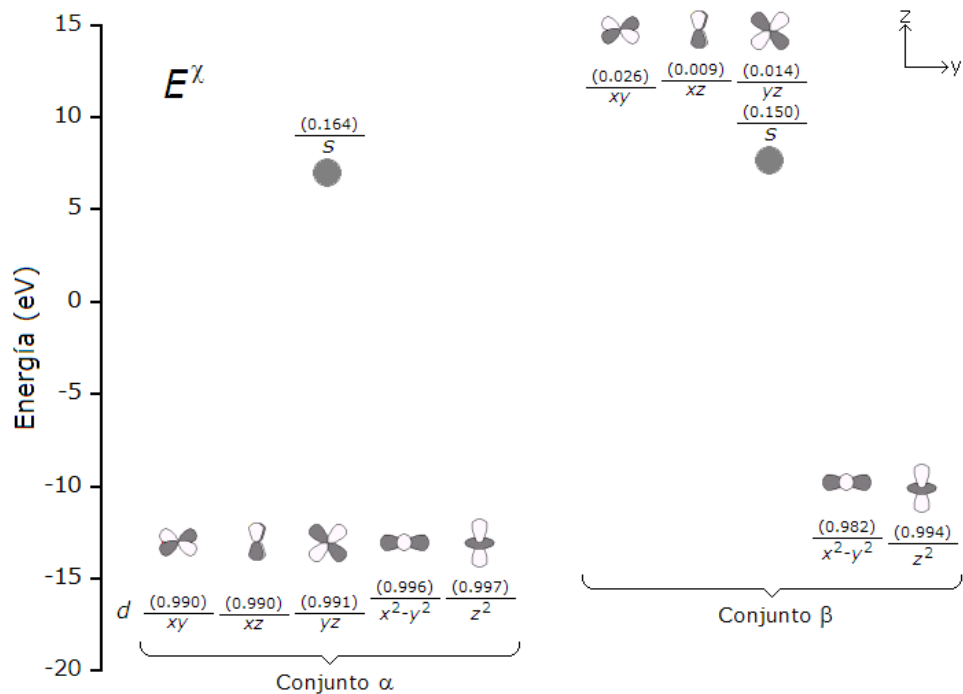


Figura 5.7. Diagrama que muestra la energía y la ocupación de los orbitales atómicos 3d del ión metálico en el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G. La energía de los OAs,  $E^\lambda$  (eV), y la ocupación (entre paréntesis) fueron obtenidas con el método NBO [tabla C.6].

Los OAs del ion metálico (antes y después de la coordinación) en orden de energía para los conjuntos de espín "α" y "β" se encuentran en las figura 5.8 (tablas C.6-C.7). En el conjunto "α", los OAs 3d incrementan su energía al coordinarse por aproximadamente 19 eV, pero en ambos ambientes (aislado y coordinado) tienen energías cercanas (sin ser formalmente degenerados); los OAs 4s y 4p son de mayor energía que los OAs 3d. Por otra parte, como consecuencia de la coordinación en el conjunto "β", los OAs del ion metálico  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  descienden en energía (formalmente ocupados); en tanto que la de los OAs  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$  se incrementa, éstos muestran una inversión de la población y tienen mayor energía incluso que los OAs 4s y 4p. Por la proximidad en los valores de las energías entre los OAs 3d (xy, xz, yz), 4s y 4p son posibles las hibridaciones entre dichos orbitales.

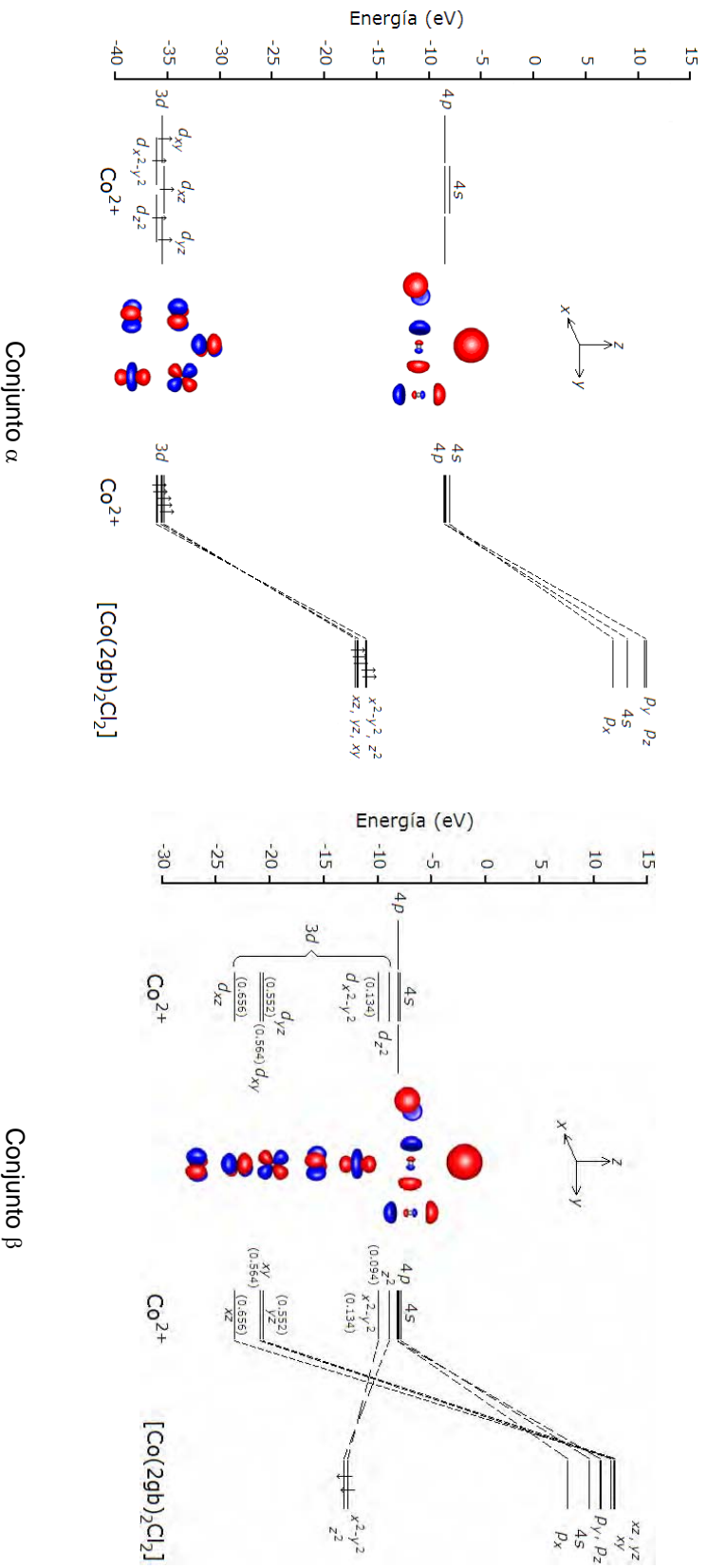


Figura 5.8. Diagramas que muestran la energía y la ocupación de los orbitales atómicos 3d, 4s y 4p del ión metálico, antes y después de la coordinación, al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G (obtenidos con el método NBO). a) Conjunto  $\alpha$ . b) Conjunto  $\beta$ . La energía de los orbitales,  $\epsilon_i^{(a)}$  (eV), y las ocupaciones pueden ser consultadas en la tabla C.5.

Los resultados de las poblaciones de traslape de Mulliken (MAOP, *Mulliken atomic populations overlap*)<sup>195-198</sup> listados en la tabla C.8, indican cuál es la población en cada enlace de la molécula. Su análisis muestra que los valores en general son muy similares para el ligante libre y el coordinado (figura 5.9). Sin embargo, los enlaces N3-C2 (0.829 e<sup>-</sup>) y N3-C9 (0.417 e<sup>-</sup>) disminuyen su población por 0.244 y 0.258 e<sup>-</sup>, respectivamente, como consecuencia de que el nitrógeno N3 se encuentra coordinado al ion metálico. Así mismo, se ve ligeramente aumentada en los enlaces N1-C2 (0.608 e<sup>-</sup>) y C2-N10 (0.502 e<sup>-</sup>), lo cual ocurre como una compensación, dado que ambos son enlaces vecinos al nitrógeno N3. También la población del enlace N10-H10 (0.562 e<sup>-</sup>) está notablemente afectada, ya que disminuye en 0.103 e<sup>-</sup> con respecto al ligante no coordinado, debido a la formación del enlace por puente de hidrógeno intramolecular Cl14---H10 formado en el compuesto de coordinación.

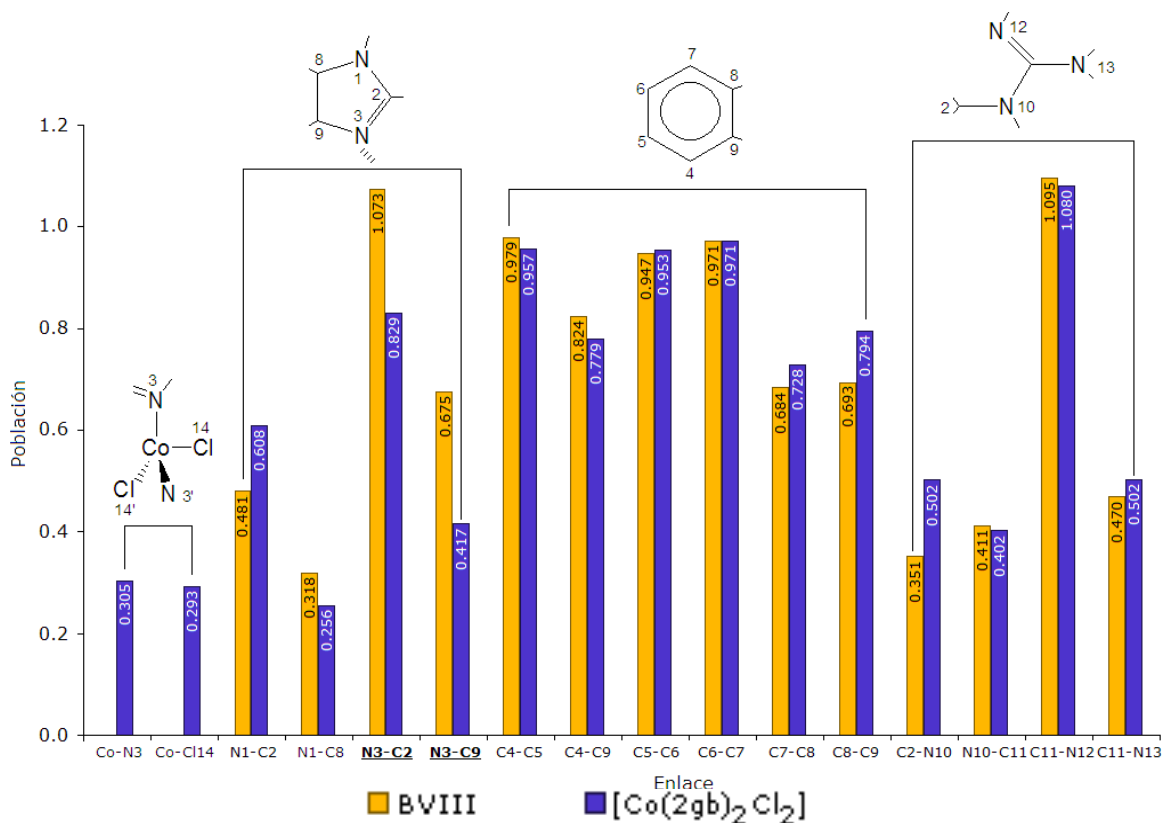


Figura 5.9. Gráfica de la población de traslape de Mulliken, MAOP, al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G.

### 5.2.5. ANÁLISIS NBO

Los resultados obtenidos empleando el método NBO al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G se encuentran en las tablas C.9-C.14. El conjunto de OEN (orbitales de enlace natural, NBO *Natural bond orbitals*) proporciona un sistema  $\sigma$  razonablemente bien localizado sobre los enlaces  $\sigma_{CC}$ ,  $\sigma_{NC}$ ,  $\sigma_{CH}$ ,  $\sigma_{NH}$  y los medios pares electrónicos no enlazantes<sup>ssssssss</sup>  $\frac{1}{2}n_{N3}$  y  $\frac{1}{2}n_{N12}$ ; y un sistema  $\pi$  deslocalizado sobre los enlaces N3-C9, C4-C5, C7-C8 y C11-N12, y los medios pares electrónicos no enlazantes  $\frac{1}{2}n_{N1}$ ,  $\frac{1}{2}n_{N10}$ ,  $\frac{1}{2}n_{N13}$ ,  $\frac{1}{2}n_{C6}$ ,  $\frac{1}{2}n_{C10}$  y  $\frac{1}{2}n^*_{C2}$  (figuras 5.10). El sistema  $\pi$  en el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  muestra cambios con respecto al ligante no coordinado, como consecuencia de la coordinación (ver capítulo 4).

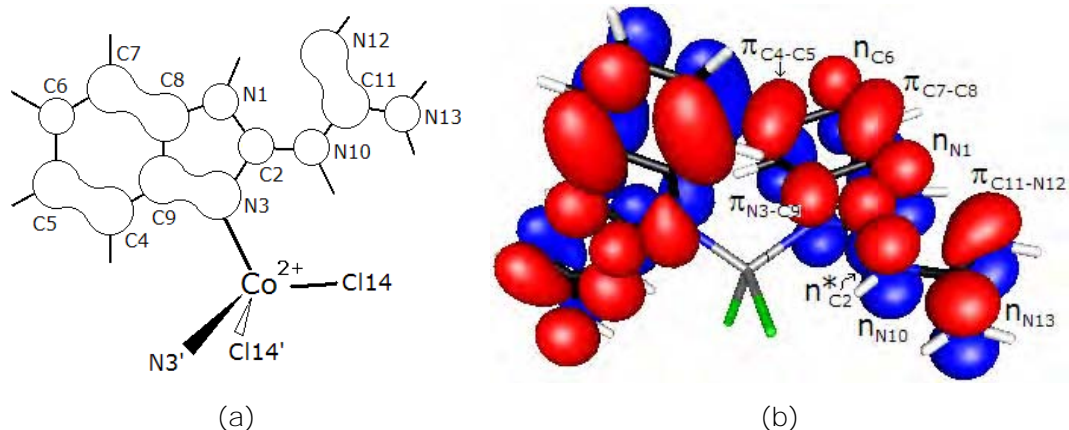


Figura 5.10. Los NBOs del sistema  $\pi$  localizados sobre el 2gb en el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ . a) Diagrama 2D (el ligante se colocó sobre el plano de la hoja). b) Diagrama 3D (estructura orientada en el sistema de coordenadas).

El conjunto de los OEN obtenido para la mejor estructura de Kekulé, muestra que el 97% del total de los electrones se sitúa en el conjunto de los OEN **fuertemente ocupados: 124 con espín "α" y 121 con espín "β"**, (tabla C.9); con poblaciones de resonancia superiores a 1 e<sup>-</sup> ( $P_{\alpha}^* = 3.482 \text{ e}^-$  y  $P_{\beta}^* = 3.485 \text{ e}^-$ ). Individualmente, los OEN  $\sigma_{CC}$ ,  $\sigma_{CH}$ ,  $\sigma_{CN}$  y  $\sigma_{NH}$  están formalmente ocupados, los

<sup>ssssssss</sup> Cuando un electrón no apareado ocupa un orbital no enlazante, n, este es denominado: medio par libre,  $\frac{1}{2}n$ .

enlaces tipo  $\pi$  debilitados y sus correspondientes antienlaces  $\pi^*$  con una alta ocupación. Los OEN del sistema tipo " $\sigma$ " tienen poblaciones electrónicas  $0.984 e^- < P_\sigma < 0.997 e^-$  en los enlaces  $\sigma$  y muy pobres ( $P_{\sigma^*} < 0.024 e^-$ ) en los correspondientes antienlaces. En el sistema  $\pi$ , N3-C9, C4-C5, C7-C8 y C11-N12 presentan ocupaciones ligeramente debilitadas ( $0.829 e^- < P_\pi < 0.998 e^-$ ), con una presencia electrónica notable ( $0.161 e^- < P_{\pi^*} < 0.418 e^-$ ) en los antienlaces  $\pi^*$  correspondientes; lo cual es un rasgo característico de los compuestos aromáticos.

Con la finalidad de hacer analogías de los resultados del compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  (de capa abierta) con sistemas deslocalizados típicos de capa cerrada, se emplea la aproximación:

$$P_{\varphi_i^{\alpha\beta}} \approx P_{\varphi_i^\alpha} + P_{\varphi_i^\beta} \quad (5.2)$$

donde  $P_{\varphi_i^\alpha}$ ,  $P_{\varphi_i^\beta}$  y  $P_{\varphi_i^{\alpha\beta}}$ , representan las poblaciones electrónicas de los OEN con espín  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $\varphi_i^\alpha$  y  $\varphi_i^\beta$ , y la suma de ambas, respectivamente.

Al utilizar la aproximación  $P_{\varphi_i^{\alpha\beta}}$  (tabla 5.4), los enlaces  $\pi_{\text{CC}}$  en el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  tienen valores de población electrónica ( $1.657 e^- < P_{\pi_{\text{CC}}^{\alpha\beta}} < 1.702 e^-$ ,  $0.322 e^- < P_{\pi_{\text{CC}}^*} < 0.418 e^-$ ) próximos a los valores dados para el benceno ( $P_{\pi_{\text{CC}}} = 1.666 e^-$ ,  $P_{\pi_{\text{CC}}^*} = 0.333 e^-$ ; RHF/3-21G). El enlace  $\pi_{\text{N3-C9}}$  ( $P_{\pi_{\text{N3-C9}}^{\alpha\beta}} = 1.743 e^-$ ) muestra una población electrónica severamente debilitada y una presencia electrónica alta en el antienlace  $\pi_{\text{N3-C9}}^*$  correspondiente ( $P_{\pi_{\text{N3-C9}}^*} = 0.835 e^-$ ); lo cual indica una mayor deslocalización a la observada en el isómero BVIII no coordinado ( $P_{\pi_{\text{N3-C2}}} = 1.890 e^-$ ,  $P_{\pi_{\text{N3-C2}}^*} = 0.349 e^-$ ). En los medios pares no enlazantes tipo  $\pi$   $\frac{1}{2}n_{\text{N1}}$ ,  $\frac{1}{2}n_{\text{N10}}$ ,  $\frac{1}{2}n_{\text{N13}}$ ,  $\frac{1}{2}n_{\text{C6}}$  y  $\frac{1}{2}n_{\text{C2}}^*$  (tabla 5.4), las poblaciones ( $1.647 e^- < P_{n_i^{\alpha\beta}} < 1.829 e^-$ ;  $0.812 e^- < P_{n_i^*} < 1.014 e^-$ ) también están disminuidas con respecto al ligante no coordinado. Así, en general, los resultados muestran que la coordinación contribuye al incremento de la deslocalización en el isómero BVIII.

Tabla 5.4. Poblaciones electrónicas de los OEN tipo  $\pi$ ,  $\pi^*$  y  $n$ ,  $P_{\pi_i}$ ,  $P_{\pi_i}^\alpha$ ,  $P_{\pi_i}^\beta$ , y la aproximación  $P_{\pi_i}^{\alpha\beta}$ , para el isómero BVIII (RHF/3-21G) y el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  (UHF/3-21G//ROHF/3-21G) dadas en  $e^-$

Enlace	BVIII	[Co(2gb) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]		
	$P_{\pi_i}$	$P_{\pi_i}^\alpha$	$P_{\pi_i}^\beta$	$P_{\pi_i}^{\alpha\beta}$
$\pi$				
N3-C2	1.890			
N3-C9		0.871	0.872	1.743
C4-C5	1.719	0.851	0.851	1.702
C6-C7	1.729			
C7-C8		0.829	0.829	1.657
C8-C9	1.616			
C11-N12	1.993	0.998	0.998	1.995
$n$				
N1	1.674	0.824	0.823	1.647
C2		0.407	0.405	0.812
C6		0.506	0.508	1.014
N10	1.769	0.868	0.867	1.735
N13	1.849	0.914	0.915	1.829
$\pi^*$				
N3-C2	0.349			
N3-C9		0.418	0.418	0.835
C4-C5	0.324	0.161	0.161	0.322
C6-C7	0.345			
C7-C8		0.210	0.209	0.418
C8-C9	0.453			
C11-N12	0.009	0.140	0.140	0.279

#### INTERACCIONES DONADOR-ACEPTOR

Los resultados de las energías de estabilización se encuentran en la tabla C.12. Éstos indican la presencia de interacciones con un intercambio mínimo en la ocupación de los OEN localizados de la estructura ideal de Lewis hacia los orbitales desocupados (no-Lewis). Las contribuciones más importante al sistema fuertemente resonante del ligante coordinado son las interacciones  $\frac{1}{2}n_{N1} \rightarrow \frac{1}{2}n^*_{C2}$ , 93.2 kcal/mol (conjunto  $\alpha$ ) y 93.3 kcal/mol (conjunto  $\beta$ ) (figura 5.11.a-b). También son importantes, las interacciones  $\pi_{N3-C9} \rightarrow \frac{1}{2}n^*_{C2}$  (67.9 y 67.6 kcal/mol, para los conjuntos  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente),  $\frac{1}{2}n_{C6} \rightarrow \pi^*_{C7-C8}$  (67.1 kcal/mol) y  $\frac{1}{2}n_{N10} \rightarrow \frac{1}{2}n^*_{C2}$  (66.4 y 66.6 kcal/mol) (figura 5.11.c-d).

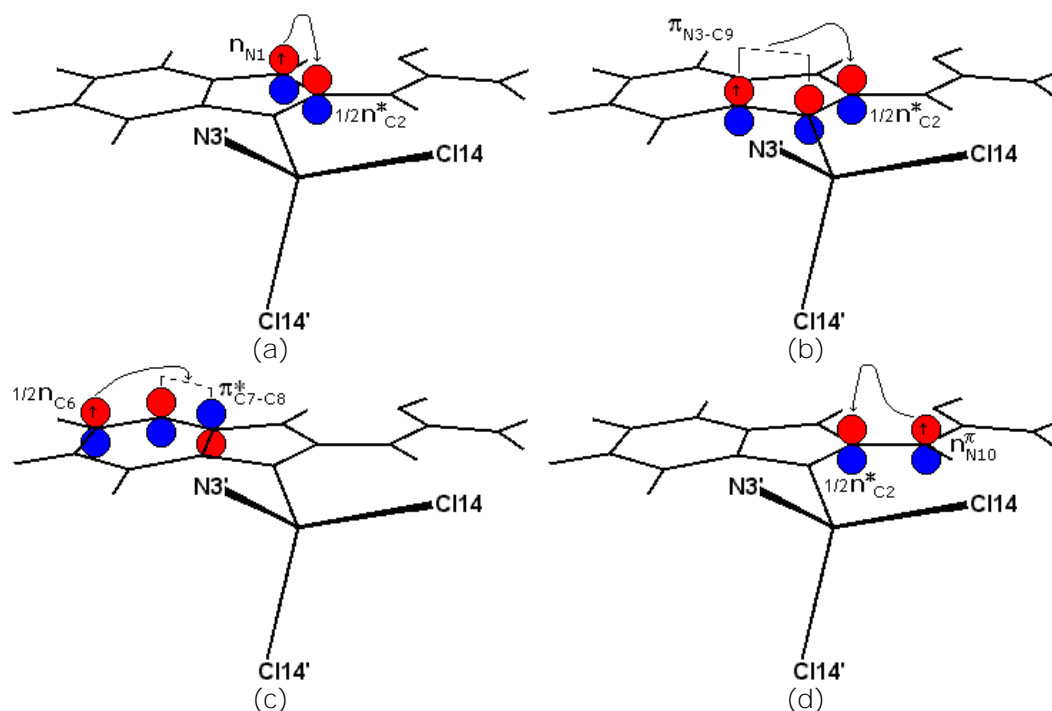


Figura 5.11. Interacciones donador-aceptor. a) Interacción  $\frac{1}{2}n_{N1} \rightarrow \frac{1}{2}n_{C2}^*$ : 93.2 kcal/mol,  $\alpha$ , y 93.3 kcal/mol,  $\beta$ . b) Interacción  $\pi_{N3-C9} \rightarrow \frac{1}{2}n_{C2}^*$ : 67.9 kcal/mol,  $\alpha$ , y 67.6 kcal/mol,  $\beta$ . c) Interacción  $\frac{1}{2}n_{C6} \rightarrow \pi_{C7-C8}^*$ : 67.1 kcal/mol,  $\alpha$  y  $\beta$ . d) Interacción  $\frac{1}{2}n_{N10} \rightarrow \frac{1}{2}n_{C2}^*$ : 66.4 kcal/mol,  $\alpha$ , y 66.6 kcal/mol,  $\beta$ .

En la figura 5.12 se muestran esquematizaciones de las interacciones donador-aceptor remotas  $\frac{1}{2}n_{N12} \rightarrow \sigma_{N1-H1}^*$  (10.5 kcal/mol,  $\alpha$  y  $\beta$ ) y  $\frac{1}{2}n_{Cl14}^p \rightarrow \sigma_{N10-H10}^*$  (10.9 kcal/mol,  $\alpha$ ; 10.6 kcal/mol,  $\beta$ ). Cada una está directamente relacionada con un enlace por puente de hidrógeno (N12---H1 o Cl14---H10) y contribuye a la deslocalización del sistema. Los diagramas de contorno para estas interacciones donador-aceptor (hiperconjugaciones) se encuentran en la figura 5.13, observándose un traslape altamente significativo entre los OEN participantes por lo que pueden asociarse con interacciones atractivas:  $S_{DA}(N12---H1) = (0.313, \alpha$  y  $\beta)$  y  $S_{DA}(Cl14---H10) = (-0.285, \alpha; -0.279, \beta)$ .



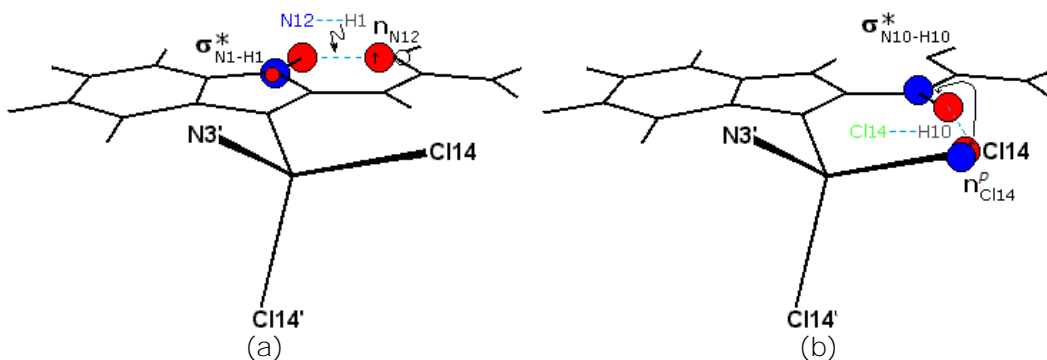


Figura 5.12. Interacciones remotas donador-aceptor. a)  $\frac{1}{2}n_{N12} \rightarrow \sigma^*_{N1-H1}$ : 10.5 kcal/mol,  $\alpha$  y  $\beta$ . b)  $\frac{1}{2}n^p_{C14} \rightarrow \sigma^*_{N10-H10}$ : 10.9 kcal/mol,  $\alpha$ , y 10.6 kcal/mol,  $\beta$ .

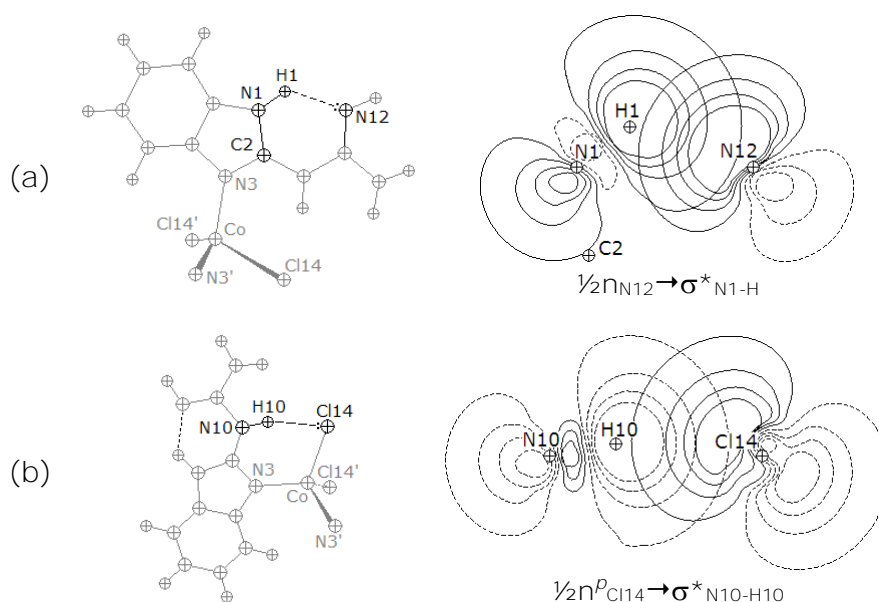


Figura 5.13. Los diagramas de contorno para las interacciones: a)  $\frac{1}{2}n_{N12} \rightarrow \sigma^*_{N1-H1}$  y b)  $\frac{1}{2}n^p_{C14} \rightarrow \sigma^*_{N10-H10}$ ; muestran un traslape importante. Las posiciones de los átomos, sobre el plano del papel, están dadas por  $\oplus$ , el intervalo de contorno es 0.0316 u.a.

Como efecto de la interacción  $\frac{1}{2}n^p_{C14} \rightarrow \sigma^*_{N10-H10}$  (figuras 5.12.b y 5.13.b) se observa un cambio significativo en la ocupación de los OEN  $\frac{1}{2}n^p_{C14}$  (donador) y  $\sigma^*_{N10-H10}$  (aceptor), con una transferencia de carga de aproximadamente 0.023 e<sup>-</sup> ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) entre el medio par libre y el antienlace, lo cual proporciona una estabilidad adicional al compuesto (tabla 5.5). Dicho análisis complementa los resultados de densidad de carga, presentados en la sección 5.2.3.

Tabla 5.5. Parámetros para las interacciones  $\frac{1}{2}n_{N12} \rightarrow \sigma^*_{N1-H1}$  y  $\frac{1}{2}n_{Cl14} \rightarrow \sigma^*_{N10-H10}$ . Cambio en la longitud de enlace,  $\Delta d$ , (Å), energía de segundo orden,  $\Delta E_{D-A}$ , (kcal/mol), transferencia de la densidad electrónica,  $TE$ , integral del traslape,  $S_{DA}$ , ocupación,  $P$  (e<sup>-</sup>), y porcentaje de carácter  $p$ , % $p$ . La cantidad entre paréntesis corresponde a la unidad (') equivalente de la molécula (átomos: N1', N12', Cl14', H1', H10')

	$\alpha$	$\beta$
$\frac{1}{2}n_{N12} \rightarrow \sigma^*_{N1-H1}$		
$\Delta d(N10-H10)$	0.007	
$\Delta E_{D-A}$	10.50 (10.50)	10.50
$TE$	<< 0.001 (<< 0.001)	<< 0.001
$S_{DA}$	0.313 (-0.313)	0.313 (-0.313)
$P$	$n_{N3} = 0.950$ ; $\sigma_{N1-H10}^* = 0.021$	$n_{N3} = 0.950$ ; $\sigma_{N1-H10}^* = 0.021$
% $p$	$n_{N3} = 68.2$ ; $\sigma_{N1-H10}^* = 66.9$	$n_{N3} = 68.2$ ; $\sigma_{N1-H10}^* = 66.9$
$\frac{1}{2}n_{Cl14} \rightarrow \sigma^*_{N10-H10}$		
$\Delta d(N10-H10)$	0.010	
$\Delta E_{D-A}$	10.90	10.57
$TE$	0.023	0.023
$S_{DA}$	-0.285 (0.285)	-0.279 (0.279)
$P$	$n_{Cl14} = 0.977$ ; $\sigma_{N10-H10}^* = 0.027$	
% $p$	$n_{Cl14} = 96.7$ ; $\sigma_{N10-H10}^* = 70.1$	

Las interacciones perturbativas  $\frac{1}{2}n_{N3} \rightarrow \frac{1}{2}n^{s*}_{Co}$  (29.37 kcal/mol, conjunto  $\alpha$ ; 27.66 kcal/mol, conjunto  $\beta$ ) y  $\frac{1}{2}n^{sp^3}_{Cl14} \rightarrow \frac{1}{2}n^{s*}_{Co}$  (31.81 kcal/mol,  $\alpha$ ; 30.98 kcal/mol,  $\beta$ ) constituyen una importante contribución a la deslocalización del sistema, al situarse en los enlaces de coordinación Co-N3 y Co-N12; ambas muestran la importancia de los OEN de los medios pares electrónicos libres en los átomos de nitrógeno N3,  $\frac{1}{2}n_{N3}$ , y cloro Cl14,  $\frac{1}{2}n^{sp^3}_{Cl14}$ , y del OEN no enlazante localizado en el átomo metálico de cobalto(II),  $\frac{1}{2}n^{s*}_{Co}$ , en la estructura altamente resonante y en la coordinación (figuras 5.14-5.15, tabla 5.6). La transferencia electrónica,  $TE (\equiv \Delta P)$ , para el cobalto(II) es aproximadamente:

$$TE(Co) \equiv \Delta P_{Co} \sim -2[\Delta P^{n_{N3}} + (\Delta P^{n_{Cl14}})] \quad (5.3)$$

donde  $\Delta P^{1/2n_{Co}}$ ,  $\Delta P^{1/2n_{N3}}$  y  $\Delta P^{1/2n_{Cl14}}$  corresponden al cambio en la población electrónica de los orbitales de los medios pares electrónicos libres en el cobalto(II), el nitrógeno N3 y el cloro, respectivamente, debido a la transferencia de carga ocurrida entre el aceptor y el donador. El remanente de 0.034 (0.015) electrones debe estar repartido en el resto de la molécula en las interacciones que contribuyen a la deslocalización del sistema (tabla 5.6).

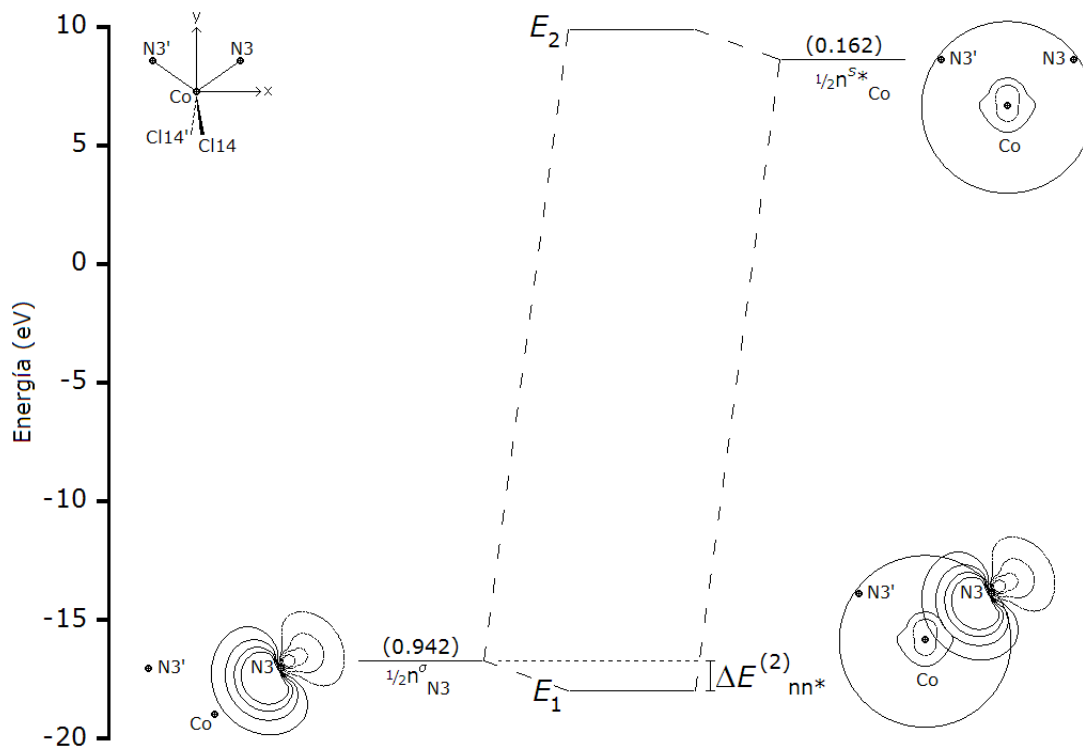


Figura 5.14. La interacción donador-aceptor  $\frac{1}{2}n_{N3} \rightarrow \frac{1}{2}n^{s*}_{Co}$ , en la cual participan el orbital donador  $\frac{1}{2}n_{N3}$ , y el orbital aceptor  $\frac{1}{2}n^{s*}(6)_{Co}$ . Los OEN se representan con diagramas de contorno y los núcleos en el plano por  $\bullet$ . La energía de estabilización,  $\Delta E^{(2)}_{nn^*}$ , es igual a 29.37 kcal/mol ( $\alpha$ ). Se ilustra únicamente la interacción  $N3 \rightarrow Co$ , tomando en consideración que hay una interacción equivalente  $N3' \rightarrow Co$ .

Tabla 5.6. Parámetros para las interacciones  $\frac{1}{2}n_{N3} \rightarrow \frac{1}{2}n^{s*}_{Co}$  y  $\frac{1}{2}n^{sp^3}_{Cl14} \rightarrow \frac{1}{2}n^{s*}_{Co}$ . Longitud de enlace,  $d$ , (Å), energía de segundo orden,  $\Delta E_{D-A}$ , (kcal/mol), transferencia de la densidad electrónica,  $TDE$ , integral del traslape,  $S_{DA}$ , ocupación,  $P$ , ( $e^-$ ), porcentaje de carácter  $p$ ,  $\%p$ , y energía del orbital,  $E^p$ , (eV) del OEN. La cantidad entre paréntesis corresponde al conjunto  $\beta$

Parámetro	
$d$	(Co-N3) = 2.035; (Co-Cl14) = 2.453
$\Delta E_{D-A}$	$(\frac{1}{2}n_{N3} \rightarrow \frac{1}{2}n^{s*}_{Co}) = 29.37 (27.66)$ $(\frac{1}{2}n^{sp^3}_{Cl14} \rightarrow \frac{1}{2}n^{s*}_{Co}) = 31.81 (30.98)$
$TE$	$\frac{1}{2}n^{s*}_{Co} = -0.162 (-0.149)$ ; $\frac{1}{2}n_{N3} = 0.041 (0.044)$ ; $\frac{1}{2}n^{sp^3}_{Cl14} = 0.049 (0.050)$
$S_{DA}$	(Co-N3) = 0.355 (0.355); (Co-Cl14) = 0.345 (0.346)
$P$	$\frac{1}{2}n^{s*}_{Co} = 0.162 (0.149)$ ; $n_{N3} = 0.942 (0.976)$ ; $n^{sp^3}_{Cl14} = 0.951 (0.950)$
$\% p$	$n_{N3} = 72.3 (72.3)$ ; $n^{sp^3}_{Cl14} = 78.24 (77.8)$
$E^p$	$\frac{1}{2}n^{s*}_{Co} = 8.617 (10.136)$ ; $n_{N3} = -16.702 (-16.702)$ ; $n^{sp^3}_{Cl14} = -15.897 (-15.939)$

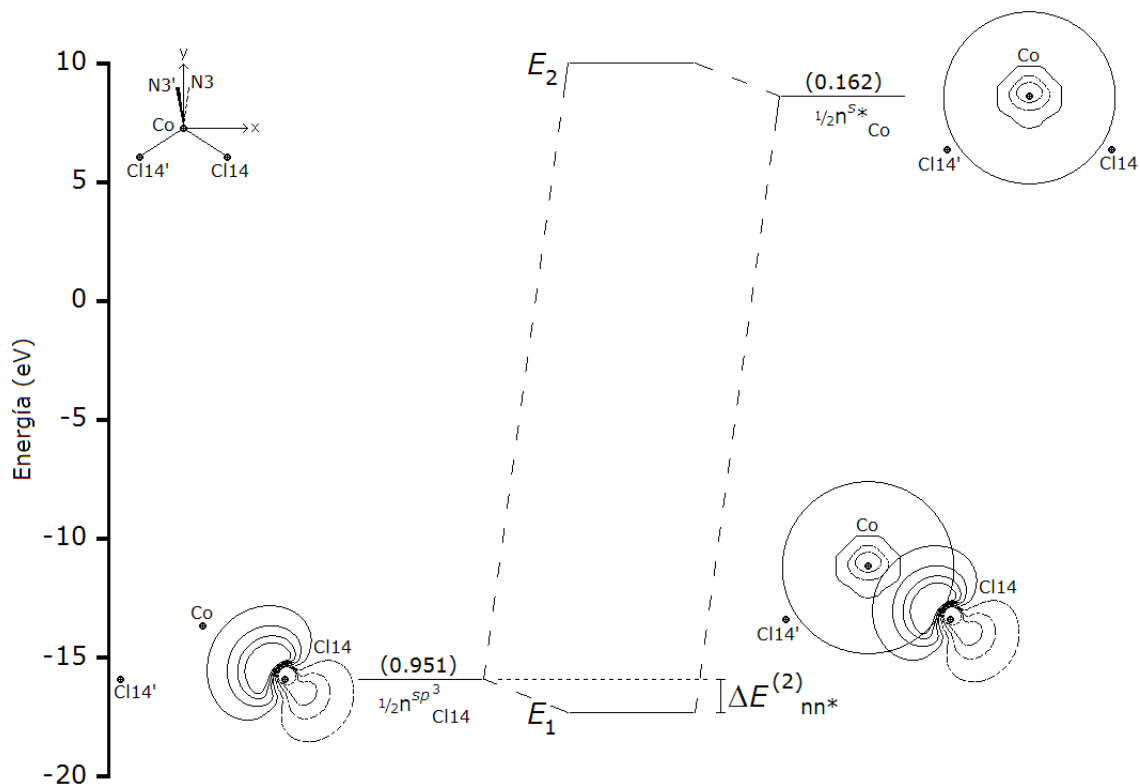


Figura 5.15. La interacción  $\frac{1}{2}n^{sp^3}_{Cl14} \rightarrow \frac{1}{2}n^{s*}_{Co}$ , desde el orbital donador  $\frac{1}{2}n^{sp^3}_{Cl14}$  hacia el orbital aceptor  $\frac{1}{2}n^{s*}_{Co}$ . Los OEN se representan con diagramas de contorno y los núcleos en el plano por  $\odot$ . La energía de estabilización,  $\Delta E^{(2)}_{nn^*} = 31.81$  kcal/mol ( $\alpha$ ). Se ilustra la interacción Cl14-->Co, ya que se tiene la interacción análoga Cl14'-->Co.

La suma de todas las contribuciones de transferencia electrónica involucradas en las interacciones donador-aceptor, genera un incremento en la energía total del sistema y ello indica que las transferencias de carga ocurridas estabilizan al compuesto por -320.67 kcal/mol.

#### HIBRIDACIÓN DE ENLACE

En las tablas C.13-14 se muestra el porcentaje de carácter  $p$  en cada OEN al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G. Los valores y tendencias obtenidos son muy similares a los observados para BVIII.

Para determinar la hibridación de los orbitales analizados, en el capítulo 4 se propuso que una variación razonable para un orbital híbrido  $sp^2$ , es cuando el "valor de la hibridación" está dentro de un intervalo entre 58 y 71% de carácter  $p$

(figura 4.23). Así, el carácter  $p$  sobre los átomos C4, C5, C6 y C7 en los enlaces  $\sigma_{C-C}$  del anillo bencénico, formados por orbitales híbridos de carbono, es 65% (UHF/3-21G//ROHF/3-21G). En los enlaces C7-C8 y C4-C9, el carácter  $p$  sobre los átomos C8 y C9 se reduce a un 59-60%. Los híbridos imidazólicos sobre C8 y C9 presentan una desviación considerable al incrementar su carácter  $p$  hasta un 75%; semejante a lo observado en BVIII. Los OEN de los nitrógenos del imidazol tienen una hibridación entre 62 y 67%, dependiendo del átomo al cual se encuentran enlazados. El carácter  $p$  de los OEN sobre los átomos N10, N12 y N13, es mayor en los enlaces C2-N10, N10-C11 y C11-N13 (amino) que en C11-N12 (imino) en correspondencia con los resultados de longitud y orden de enlace (figura 5.16).

De igual forma que el isómero BVIII, se observa un enlace por puente de hidrógeno intramolecular (N12---H1) con la formación de un anillo de seis miembros. El carácter  $p$  de los OEN de los átomos de nitrógeno que contribuyen a los enlaces involucrados en la formación del anillo (C2-N10, N10-C11, y C11-N12) se incrementa en el orden: C11-N12 < N10-C11 ~ C2-N10. En los dos últimos, el porcentaje de carácter  $p$  en los átomos de nitrógeno es del 65% y en el enlace imino C11-N12 desciende a un 58%.

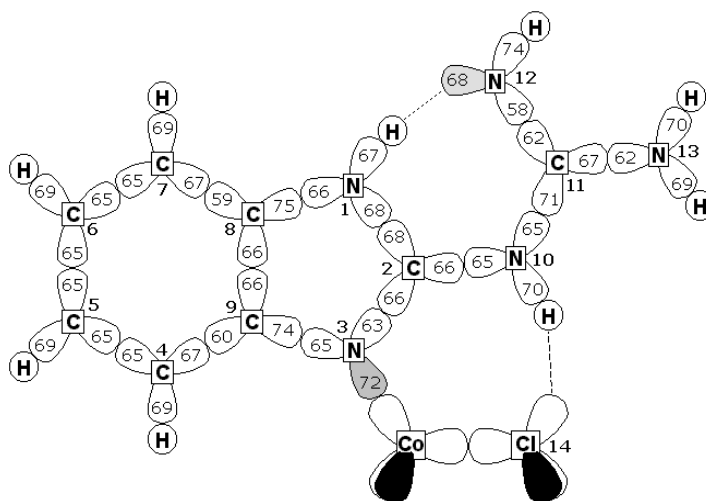


Figura 5.16. El porcentaje del carácter  $p$  para  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  en cada orbital híbrido al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G.

En los enlaces C-H y N-H, los híbridos de carbono y nitrógeno muestran un incremento en el carácter (69-74%). En el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  el enlace N12---H1, también observado en el isómero BVIII, influye en el menor carácter  $p$  del nitrógeno N1 en el enlace N1-H1 (67%), menor al de los otros enlaces N-H.

Los pares electrónicos libres tipo  $\sigma$  ocupan OEN con un porcentaje de carácter  $p$  para el N3 de 72% (coordinado al ion metálico) y para el N12 de 68% (formando el enlace por puente de hidrógeno), ver tabla C.14.

La hibridación de los orbitales de valencia en los enlaces covalentes de los metales de transición, ha recibido poca atención por parte de la química teórica moderna;<sup>386-389</sup> sin embargo, dado que el ion metálico tiene un papel fundamental en los compuestos de coordinación, el tema es tan relevante como en el caso de los elementos del grupo principal. Así, en este trabajo, para complementar el análisis OEN del compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , se examinan los OEN de valencia (tabla 5.7, figuras 5.17-18), los cuales corresponden al OA 4s y a mezclas de los OA 3d, 4p y/o 5s. Al analizar la composición de los híbridos OEN se encuentra que en el conjunto  $\alpha$ : cinco son una mezcla 100%  $d$ , [ $\frac{1}{2}n^\alpha(1)$ ,  $\frac{1}{2}n^\alpha(2)$ ,  $\frac{1}{2}n^\alpha(3)$ ,  $\frac{1}{2}n^\alpha(4)$  y  $\frac{1}{2}n^\alpha(5)$ ] y uno 100%  $s$  [ $\frac{1}{2}n^{\alpha*}(6)$ ]; en el conjunto  $\beta$ : dos presentan una mezcla 100%  $d$  [ $\frac{1}{2}n^\beta(1)$ ,  $\frac{1}{2}n^\beta(2)$ ], otro es 100%  $s$  [ $\frac{1}{2}n^{\beta*}(3)$ ] y tres tienen contribuciones  $d$ ,  $p$  y  $s$  [ $\frac{1}{2}n^{\beta*}(4)$ ,  $\frac{1}{2}n^{\beta*}(5)$  y  $\frac{1}{2}n^{\beta*}(6)$ ]. Los orbitales  $\frac{1}{2}n^{\beta*}(5)$  y  $\frac{1}{2}n^{\beta*}(6)$  presentan un incremento en el porcentaje de carácter  $p$ , mientras sus análogos  $\alpha$ ,  $\frac{1}{2}n^\alpha(2)$  y  $\frac{1}{2}n^\alpha(1)$ , son una mezcla 100%  $d$ . Tres orbitales del conjunto  $\alpha$  y dos del conjunto  $\beta$  se encuentran formalmente ocupados. En el conjunto  $\alpha$ ,  $\frac{1}{2}n^{\alpha*}(6)$  (100% 4s), es el más electropositivo, no así en el conjunto  $\beta$  donde  $\frac{1}{2}n^{\beta*}(3)$  tiene menor energía que los OEN( $d$ ) no ocupados. Todas, son características consecuencia de la consideración inicial de tres electrones desapareados en el ion metálico. Sin embargo, es importante señalar la importancia del porcentaje de contribución de cada OA al híbrido OEN, observándose que aquellas contribuciones inferiores al 10% no parecen influir significativamente en la forma final de éstos (figura 5.18).

Tabla 5.7. Población electrónica,  $P_n$  (e-), energía,  $E^p$  (eV), porcentaje del carácter (s, p, d) y composición de los OEN de valencia del ion metálico

	$P_n$	$E^p$	% s	% p	% d	Composición del híbrido
<b><math>\alpha</math></b>						
$\frac{1}{2}n^\alpha(1)$	0.995	-17.096	0.0	0.3	99.7	$0.907(3d_{xz}) + 0.417(3d_{yz})$
$\frac{1}{2}n^\alpha(2)$	0.998	-16.980	0.0	1.0	99.0	$-0.414(3d_{xz}) + 0.905(3d_{yz})$
$\frac{1}{2}n^\alpha(3)$	0.997	-16.506	0.0	0.1	99.9	$-0.530(3d_{xy}) + 0.837(3d_{x^2-y^2}) - 0.135(3d_z^2)$
$\frac{1}{2}n^\alpha(4)$	0.999	-16.421	0.1	0.4	99.5	$0.627(3d_{xy}) + 0.283(3d_{x^2-y^2}) - 0.722(3d_z^2)$
$\frac{1}{2}n^\alpha(5)$	0.995	-16.207	0.2	0.1	99.7	$0.564(3d_{xy}) + 0.468(3d_{x^2-y^2}) + 0.678(3d_z^2)$
$\frac{1}{2}n^{\alpha*}(6)$	0.162	8.617	99.7	0.1	0.2	$0.999(4s)$
<b><math>\beta</math></b>						
$\frac{1}{2}n^\beta(1)$	0.998	-13.211	0.0	0.1	99.9	$0.097(3d_{xy}) + 0.633(3d_{x^2-y^2}) - 0.767(3d_z^2)$
$\frac{1}{2}n^\beta(2)$	0.994	-13.032	0.1	0.0	99.9	$0.059(3d_{xy}) + 0.765(3d_{x^2-y^2}) + 0.640(3d_z^2)$
$\frac{1}{2}n^{\beta*}(3)$	0.149	10.136	99.7	0.1	0.2	$0.999(4s)$
$\frac{1}{2}n^{\beta*}(4)$	0.014	12.480	3.3	3.1	93.6	$-0.959(3d_{xy}) + 0.098(3d_{x^2-y^2}) - 0.031(3d_z^2) + 0.170(4p_z) + 0.180(5s)$
$\frac{1}{2}n^{\beta*}(5)$	0.017	12.545	0.0	2.8	97.2	$-0.443(3d_{xz}) + 0.879(3d_{yz}) - 0.142(4p_x) + 0.08(4p_y)$
$\frac{1}{2}n^{\beta*}(6)$	0.010	13.166	0.0	33.2	66.8	$0.728(3d_{xz}) + 0.363(3d_{yz}) - 0.241(4p_x) - 0.489(4p_y)$

Después de la revisión de los OEN de valencia del cobalto(II), es conveniente retomar los resultados de las interacción donador-aceptor,  $\frac{1}{2}n_{N_3} \rightarrow \frac{1}{2}n^{s*}_{Co}$  y  $\frac{1}{2}n^{sp^3}_{Cl_{14}} \rightarrow \frac{1}{2}n^{s*}_{Co}$ , presentadas anteriormente (figuras 5.15-5.16, tabla 5.6), donde los medios pares electrónicos del cobalto(II),  $\frac{1}{2}n^{s*}_{Co}$  son:  $\frac{1}{2}n^{\alpha*}(6)$  y  $\frac{1}{2}n^{\beta*}(3)$ . Ambos corresponden al OEN formalmente desocupado de menor energía,  $E^p$ , en cada conjunto de orbitales de espín [8.617 eV,  $\frac{1}{2}n^{\alpha*}(6)$ ; 10.136 eV,  $\frac{1}{2}n^{\beta*}(3)$ ] con valores de energía cercanos.

Los OEN  $\frac{1}{2}n^{\alpha*}(6)$  y  $\frac{1}{2}n^{\beta*}(3)$  tienen un carácter 100% s, lo cual corresponde a lo sugerido por Frenking y Pidum,<sup>389</sup> en el sentido de que en los elementos de transición, los orbitales con menor carácter d prefieren enlazarse a elementos más electronegativos; contrariamente a lo indicado por la regla de Bent.<sup>390,\*\*\*\*\*</sup>

\*\*\*\*\* La regla de Bent fue dada para elementos del grupo principal y establece que los sustituyentes más electronegativos "prefieren" orbitales con un menor carácter s y viceversa.

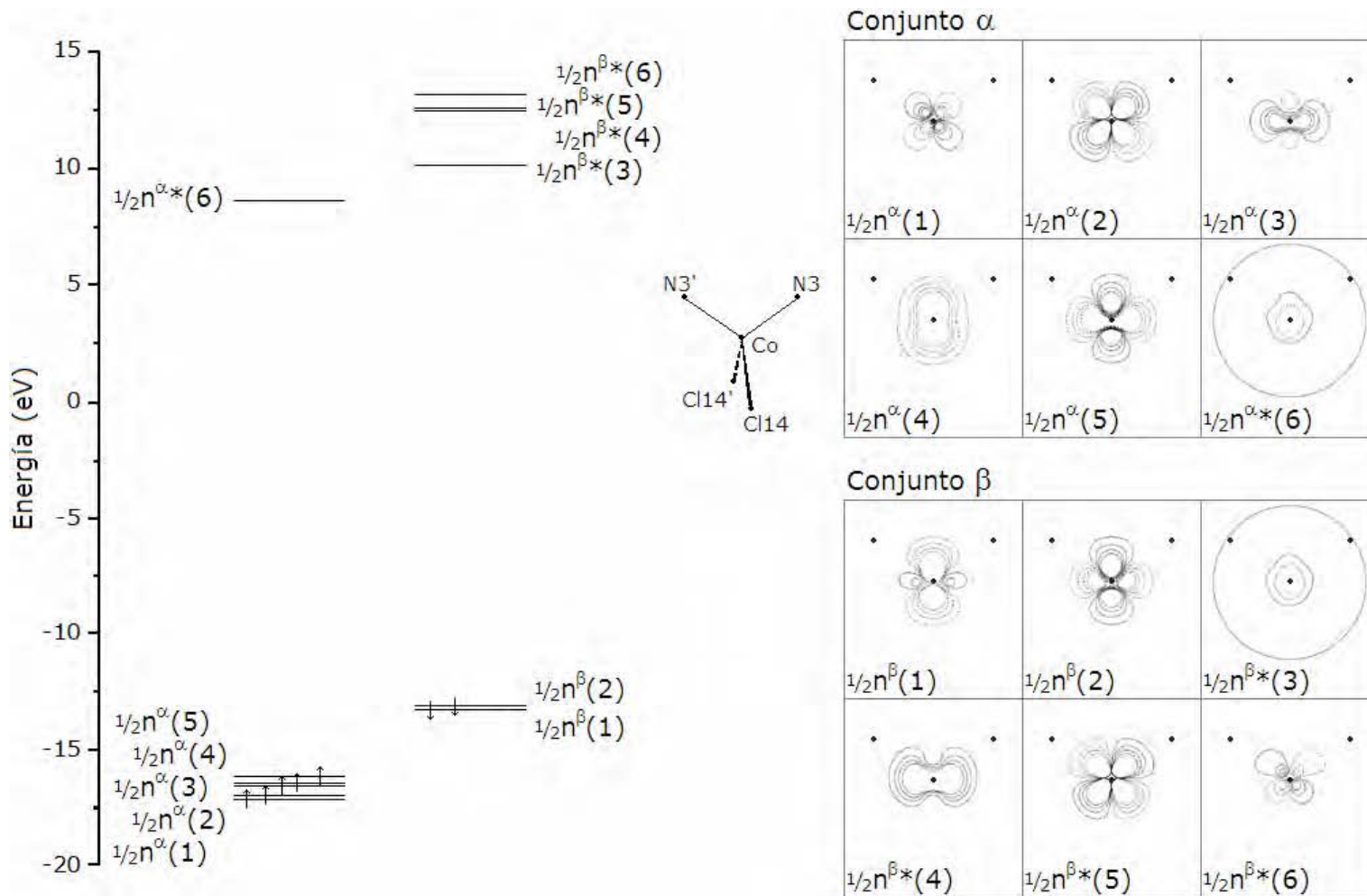


Figura 5.17. Energías (eV) y diagramas de contorno de los OEN de los medios pares electrónicos libres del cobalto(II),  $1/2n^\alpha$  y  $1/2n^\beta$ . Las posiciones de los átomos en el plano están dadas por  $\bullet$ , las diferentes fases de las funciones de onda son representadas por líneas continuas (+) o punteadas (-) y el intervalo de contorno es 0.0316 u.a.



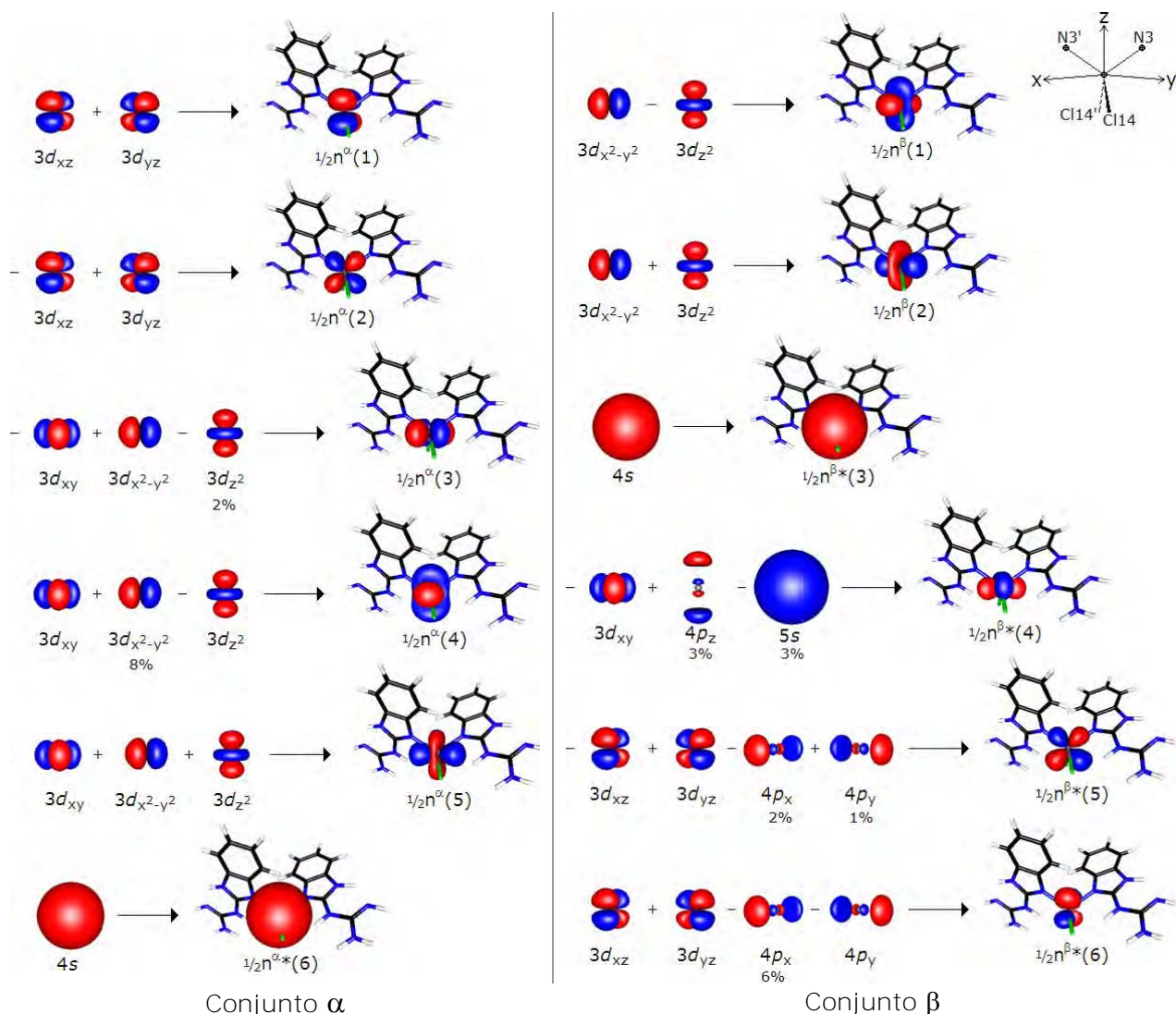


Figura 5.18. Los OEN (3D) de los medios pares electrónicos libres del cobalto(II),  $\frac{1}{2}n^\alpha$  y  $\frac{1}{2}n^\beta$ , y los OAS que participan. Los átomos de cobalto(II), N2 y N3 están sobre el plano del papel, el átomo metálico es el origen del sistema de coordenadas. La contribución de cada OA al híbrido se puede consultar en la tabla 5.7.

Los átomos de cloro, Cl14, Cl14', también presentan hibridación en los orbitales de valencia:  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$  y  $3p_z$ . Los resultados que se obtienen para ambos conjuntos para los átomos de cloro Cl14 y Cl14', son similares. Cada grupo de OEN ( $\alpha$  y  $\beta$ ) cuenta con cuatro orbitales híbridos correspondientes a los medios pares electrónicos libres denominados en orden de energía como  $\frac{1}{2}n^\xi(\alpha)$ ,

y  $\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$ ,  $\frac{1}{2}n^{\xi}(\gamma)$  y  $\frac{1}{2}n^{\xi}(\delta)$ ,  $\xi$  corresponde al espín  $\alpha$  o  $\beta$ , y su localización sobre los átomos Cl14 o Cl14' se hace explícita mediante el símbolo prima ('). El NOB  $\frac{1}{2}n^{\xi}(\alpha)$  es  $\sim s$ , **+++++**  $\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$  es un híbrido  $sp^3$  y los NOBs  $\frac{1}{2}n^{\xi}(\gamma)$  y  $\frac{1}{2}n^{\xi}(\delta)$  son una mezcla 100%  $p$  (tabla 5.8, figura 5.19).

Tabla 5.8. Población electrónica,  $P_n$  (e-), energía,  $E^{\varphi}$  (eV), porcentaje del carácter ( $s$  y  $p$ ) y composición de los OEN de valencia de los átomos de cloro: Cl14 y Cl14'

	$P_n$	$E^{\varphi}$	% $s$	% $p$	Composición del híbrido
Cl14					
<b><math>\alpha</math></b>					
$\frac{1}{2}n^{\alpha}(\alpha)$	0.999	-26.654	73.7	26.3	$0.858(3s) + 0.479(3p_x) + 0.044(3p_y) - 0.178(3p_z)$
$\frac{1}{2}n^{\alpha}(\beta)$	0.951	-15.897	21.8	78.2	$0.466(3s) - 0.615(3p_x) - 0.403(3p_y) + 0.491(3p_z)$
$\frac{1}{2}n^{\alpha}(\gamma)$	0.977	-11.258	3.3	96.7	$0.181(3s) - 0.366(3p_x) + 0.906(3p_y) + 0.113(3p_z)$
$\frac{1}{2}n^{\alpha}(\delta)$	0.998	-10.931	1.3	98.7	$0.115(3s) - 0.508(3p_x) - 0.122(3p_y) - 0.845(3p_z)$
<b><math>\beta</math></b>					
$\frac{1}{2}n^{\beta}(\alpha)$	0.999	-26.897	74.9	25.1	$0.865(3s') + 0.450(3p_x') + 0.054(3p_y') - 0.215(3p_z')$
$\frac{1}{2}n^{\beta}(\beta)$	0.950	-15.941	22.2	77.8	$0.471(3s') - 0.622(3p_x') - 0.376(3p_y') + 0.500(3p_z')$
$\frac{1}{2}n^{\beta}(\gamma)$	0.976	-11.007	2.3	97.7	$0.153(3s') - 0.356(3p_x') + 0.916(3p_y') + 0.103(3p_z')$
$\frac{1}{2}n^{\beta}(\delta)$	0.997	-10.754	0.6	99.4	$0.079(3s') - 0.534(3p_x') - 0.127(3p_y') - 0.832(3p_z')$
Cl14'					
<b><math>\alpha</math></b>					
$\frac{1}{2}n^{\alpha}(\alpha')$	0.999	-26.654	73.7	26.3	$0.858(3s) - 0.479(3p_x) - 0.044(3p_y) - 0.178(3p_z)$
$\frac{1}{2}n^{\alpha}(\beta')$	0.951	-15.897	21.8	78.2	$0.466(3s) + 0.615(3p_x) + 0.403(3p_y) + 0.491(3p_z)$
$\frac{1}{2}n^{\alpha}(\gamma')$	0.977	-11.258	3.3	96.7	$0.181(3s) + 0.366(3p_x) - 0.906(3p_y) + 0.113(3p_z)$
$\frac{1}{2}n^{\alpha}(\delta')$	0.998	-10.931	1.3	98.7	$0.115(3s) + 0.508(3p_x) + 0.122(3p_y) - 0.845(3p_z)$
<b><math>\beta</math></b>					
$\frac{1}{2}n^{\beta}(\alpha')$	0.999	-26.897	74.9	25.1	$0.865(3s') - 0.450(3p_x') - 0.054(3p_y') - 0.215(3p_z')$
$\frac{1}{2}n^{\beta}(\beta')$	0.950	-15.941	22.2	77.8	$0.471(3s') + 0.622(3p_x') + 0.376(3p_y') + 0.500(3p_z')$
$\frac{1}{2}n^{\beta}(\gamma')$	0.976	-11.007	2.3	97.7	$0.153(3s') + 0.356(3p_x') - 0.916(3p_y') + 0.103(3p_z')$
$\frac{1}{2}n^{\beta}(\delta')$	0.997	-10.754	0.6	99.4	$0.079(3s') + 0.534(3p_x') + 0.127(3p_y') - 0.832(3p_z')$

**+++++** Los NBO  $\frac{1}{2}n^{\xi}(\alpha)$  son considerado como  $\sim s$ , pues tienen un porcentaje de carácter  $s > 73\%$  y el porcentaje de  $p \leq 26\%$  está muy por debajo del valor comúnmente utilizado para un orbital  $sp$ .

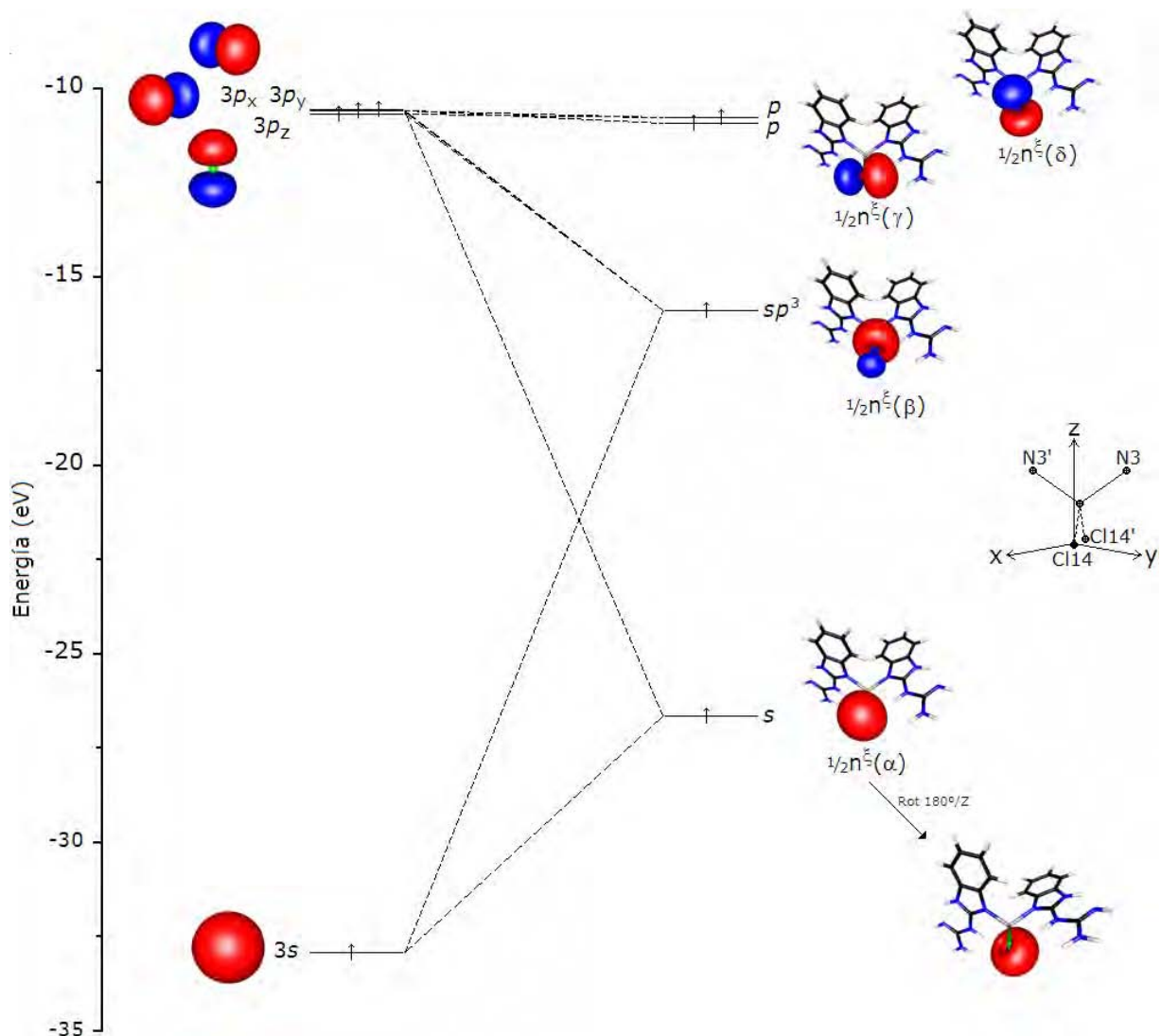


Figura 5.19. Diagrama de correlación orbital para los OAs de valencia  $3s$  y  $3p$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) de los átomos de cloro, Cl14 y Cl14', los cuales sufren hibridación. El cloro se ha colocado en el origen del sistema de coordenadas. Para simplificar el diagrama, solamente se tomaron en cuenta las contribuciones con un coeficiente de expansión  $> \pm 0.35$ .

En la figura 5.20 se proporcionan los diagramas de contorno correspondientes a los conjuntos  $\alpha$  y  $\beta$  para el átomo de cloro Cl14. Como se puede observar los conjuntos  $\alpha$  y  $\beta$  son similares en energía, ocupación, forma e hibridación (en el átomo de cloro Cl14' se tienen los OEN análogos y equivalentes que complementan los dos conjuntos).

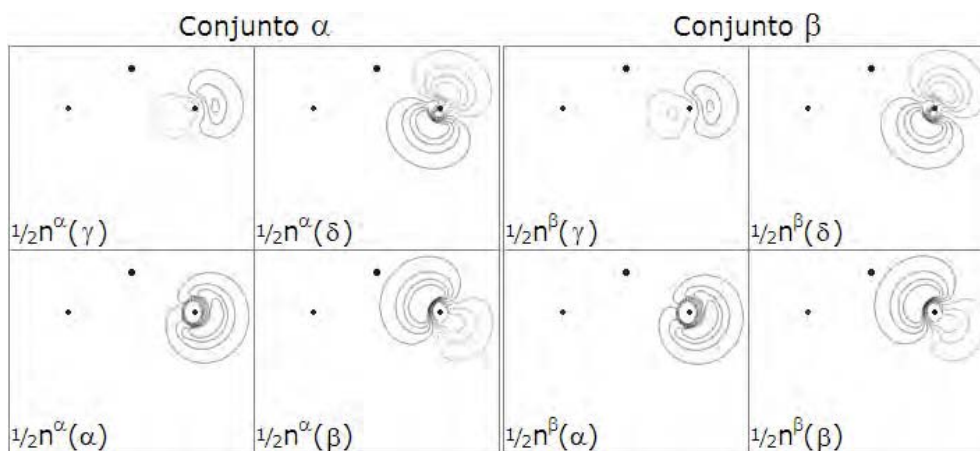
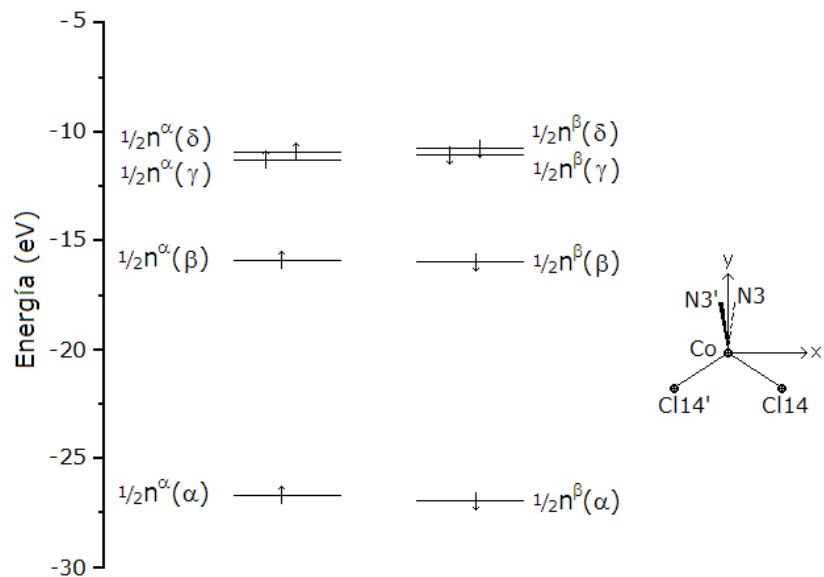


Figura 5.20. Diagramas de energía (eV) y de contorno de los PNBOs de valencia,  $\frac{1}{2}n^\alpha$  y  $\frac{1}{2}n^\beta$ , del cloro Cl14. Las posiciones de los átomos en el plano están dadas por  $\bullet$ , las diferentes fases de las funciones de onda son representadas por líneas continuas (+) o punteadas (-) y el intervalo de contorno es de 0.0316 u.a.

### 5.2.6. ORBITALES MOLECULARES

Los resultados del cálculo de los OMs al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G son discutidos a continuación y pueden ser consultados en las tablas C.15-C.18. El cálculo UHF genera 124 funciones formalmente ocupadas y 201 virtuales para el conjunto "α", y 121 ocupadas y 204 virtuales para el conjunto "β"; no obstante, en esta tesis solamente se presentan los OMs más relevantes para este trabajo.

Los orbitales presentados y discutidos en esta sección, fueron elegidos con fundamento en la teoría de grupos;<sup>300</sup> la cual permite establecer ciertas características generales con respecto al grupo puntual al que pertenece la molécula  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , cuya simetría es  $C_2$ : a) únicamente se distingue entre orbitales simétricos (a) y antisimétricos (b); b) los OAs (localizados sobre el ion metálico)  $s$ ,  $p_z$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  pertenecen a la especie de simetría  $A$ , en tanto que  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  son de simetría  $B$ ; c) los OAs del ion metálico se mezclan según su simetría para formar orbitales híbridos; y d) los ligantes se combinan (linealmente) para corresponder a la simetría  $A$  o  $B$  de los orbitales del metal.

Establecer un marco de referencia es siempre importante, por lo cual la molécula del compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  de geometría tetraédrica y con simetría  $C_2$ , se situó en el sistema de coordenadas  $(x,y,z)$  que muestra la figura 5.21.

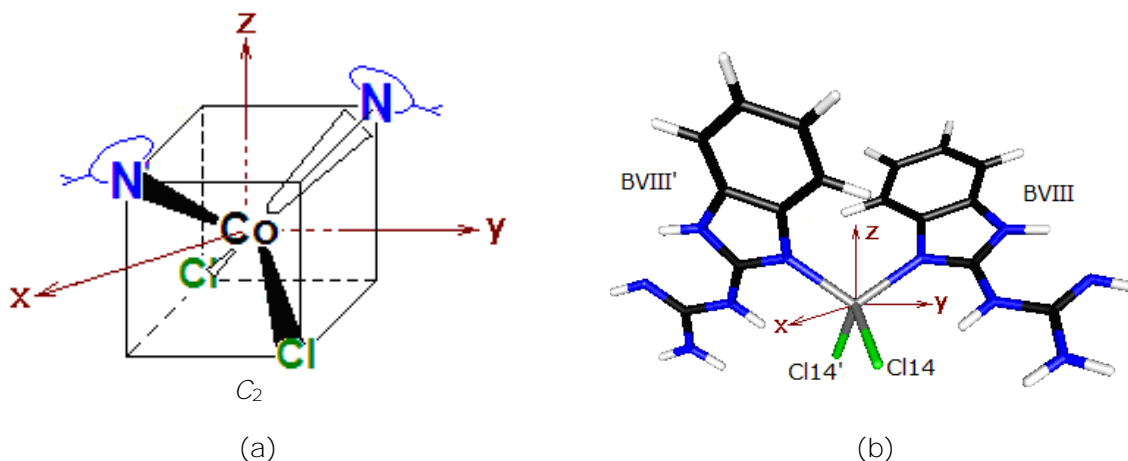


Figura 5.21. Orientación espacial cartesiana del  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  con geometría tetraédrica. a) Los átomos coordinados (N3, N3', Cl14 y Cl14') se colocan en los vértices de un cubo. b) La estructura se orienta en el sistema de coordenadas.

El análisis inicial de los OMs se efectuó en función de los sistemas OEN ( $\sigma$ ,  $\pi$  y  $n$ ) de referencia, localizados sobre el átomo metálico de cobalto(II) y los ligantes BVIII, BVIII', Cl14 y Cl14' (figura 5.10). \*\*\*\*\* De tal forma, con fundamento en las teorías TOM y OEN (ecuaciones 3.8 y 3.43, respectivamente)

\*\*\*\*\* Enlaces tipo  $\sigma$ , enlaces tipo  $\pi$  y medios pares electrónicos no compartidos,  $\frac{1}{2}n$ . Los resultados para los medios pares electrónicos no compartidos del ion metálico,  $\frac{1}{2}n^{\xi}(l)$ , se encuentran en la tabla 5.7 (figura 5.18) y para los ligantes de cloro,  $\frac{1}{2}n^{\xi}(l)$ , en la tabla 5.8 (figura 5.19).

las funciones de onda de los OMs del compuesto de coordinación [Co(2gb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] pueden expresarse de forma general, como:

$$\psi_i = \sum a_{\lambda i} \psi_{2n_i}^{(\text{Co})} \pm \sum b_{\mu i} \psi_i^{2\text{gb}} \pm \sum c_{\nu i} \psi_i^{\text{Cl}}, \quad (5.4)$$

donde  $a_{\lambda i}$ ,  $b_{\mu i}$  y  $c_{\nu i}$  son los coeficientes de contribución correspondientes a la matriz de transformación OEN→OMC (orbitales moleculares canónicos),  $\psi_{2n_i}^{(\text{Co})}$  son las funciones de OEN del ion metálico,  $\psi_i^{2\text{gb}}$  y  $\psi_i^{\text{Cl}}$  son las funciones de onda de los ligantes de 2gb y cloro (BVIII, BVIII', Cl y Cl'). Sin embargo, es más común expresar las funciones de onda de los OMs como combinaciones lineales de los orbitales atómicos del metal (OA) <sup>§§§§§§§§§§</sup> y de los ligantes (OAs y OMs con la simetría adecuada). Así, al efectuar las transformaciones  $\psi(\phi^{\text{OEN}}) \rightarrow \psi(\phi^{\text{OA}})$ , los OMs quedan en los siguientes términos

$$\psi_i = \sum \lambda_i \phi_{\lambda}^{\text{Co}} \pm \mu_i \Gamma^{(2\text{gb})} \pm \nu_i \Gamma^{(\text{Cl})}, \quad (5.5)$$

en donde  $\lambda_i$ ,  $\mu_i$  y  $\nu_i$  son los coeficientes de expansión del orbital molecular,  $\phi_{\lambda}^{\text{Co}}$  los OAs del ion metálico participantes,  $\Gamma^{(2\text{gb})}$  y  $\Gamma^{(\text{Cl})}$  los *grupos orbital ligante* (GOL) contruidos a partir de la suma de las funciones de onda,  $\psi_i$ , de los OAs u OMs de los ligantes, los cuales cumplen con las características adecuadas de simetría.

#### INTERACCIONES TIPO $\sigma$

Los OAs del centro metálico que tienen la posibilidad de participar en la formación de los OMs por su orientación espacial en el entorno molecular y se consideran en este análisis son: los cinco orbitales 3d (xy, xz, yz, x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> y z<sup>2</sup>), 4s, 5s, 4p<sub>z</sub> y 5p<sub>z</sub>.

Los GOL ( $\sigma$ ) correspondientes al ligante de 2gb (figura 5.22),  $\Gamma^{(2\text{gb})}$ , están formados principalmente por dos posibles combinaciones del OM del isómero BVIII,  $\Sigma_2$  ( $\epsilon_{\Sigma_2} = -11.099$  eV),

$$\Gamma_+^{(\Sigma_2)} (A) = \mu_i (\psi_{\Sigma_2} + \psi_{\Sigma_2}')_{\text{BVIII}}, \quad (5.6)$$

$$\Gamma_-^{(\Sigma_2)} (B) = \mu_i (\psi_{\Sigma_2} - \psi_{\Sigma_2}')_{\text{BVIII}}. \quad (5.7)$$

---

<sup>§§§§§§§§§§</sup> Ya anteriormente se mencionó porque se empleaba la denominación de OA, orbital atómico natural, en vez de OA, orbital atómico; pues en el método NBO se hace la diferenciación entre ambos, dado que la función de un OA corresponde a una función cartesiana y la de un OA a una función angular.

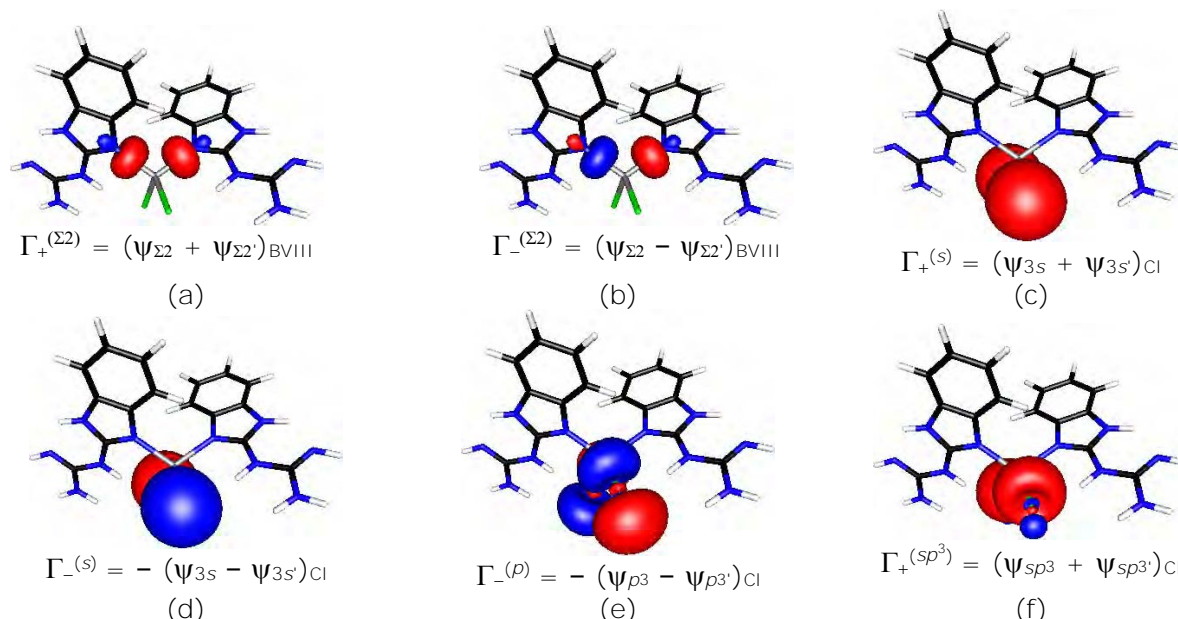


Figura 5.22. Ejemplos de los principales grupos orbital ligante (GOLs) tipo  $\sigma$ . Formados por los ligantes de 2gb: a)  $\Gamma_+^{(\Sigma^2)}$  (a); b)  $\Gamma_-^{(\Sigma^2)}$  (b). Construidos a partir de los ligantes de Cl: c)  $\Gamma_+^{(s)}$  (a); d)  $\Gamma_-^{(s)}$  (b); y e)  $\Gamma_-^{(p)}$  (b); f)  $\Gamma_+^{(sp^3)}$  (a).

Los GOLs que involucran a los ligantes de cloro,  $\Gamma^{(\text{Cl})}$ , se construyen con diferentes orbitales atómicos,  $\phi_i$ , u orbitales híbridos,  $h$ , siempre y cuando cumplan con las expresiones:

$$\Gamma_{\pm}^{(\text{Cl})} (A, B) = v_i(\phi_i \pm \phi'_i)_{\text{Cl}}, \quad (5.8)$$

$$\Gamma_{\pm}^{(\text{Cl})} (A, B) = v_i(h_i \pm h'_i)_{\text{Cl}}. \quad (5.9)$$

De este modo, para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , los OMs simétricos (a) y asimétricos (b) quedan descritos por las expresiones generales:

$$\psi_i (A) = \sum \lambda_i \phi_{\lambda} \pm \mu_i \Gamma_+^{(\Sigma^2)} (A) \pm v_i \Gamma_+^{(\text{Cl})} (A), \quad (5.10)$$

$$\psi_i (B) = \sum \lambda_i \phi_{\lambda} \pm \mu_i \Gamma_-^{(\Sigma^2)} (B) \pm v_i \Gamma_-^{(\text{Cl})} (B). \quad (5.11)$$

Igualmente importantes son las funciones que representan las contribuciones a los enlaces de hidrógeno,  $\Gamma_+^{(\sigma)}$ ,  $\Gamma_+^{(\sigma^*)}$ ,  $\Gamma_-^{(\sigma)}$  y  $\Gamma_-^{(\sigma^*)}$ :

$$\Gamma_+^{(\sigma)} = \sigma_{\text{N10-H10}} + \sigma_{\text{N10'-H10'}}, \quad (5.12)$$

$$\Gamma_+^{(\sigma^*)} = \sigma_{\text{N10-H10}}^* + \sigma_{\text{N10'-H10'}}, \quad (5.13)$$

$$\Gamma_-^{(\sigma)} = -(\sigma_{\text{N10-H10}} - \sigma_{\text{N10'-H10'}}, \quad (5.14)$$

$$\Gamma_-^{(\sigma^*)} = (\sigma_{\text{N10-H10}}^* - \sigma_{\text{N10'-H10'}}, \quad (5.15)$$

La composición de cada OM tipo  $\sigma$  del conjunto  $\alpha$  se da en la tabla C.16. Los resultados proporcionan cuatro orbitales enlazantes, dos de no enlace y siete de antienlace. En el conjunto  $\alpha$ , el primer orbital tipo  $\sigma$  se encuentra a una profundidad de -26.732 eV y se denomina  ${}^{\alpha}\Sigma_s$  (figura 5.23). Los resultados numéricos muestran que sobre el átomo metálico se tiene una tenue mezcla de los OAs de valencia  $4s$  (91%) y  $3d_{xy}$  (9%), en una proporción 10:1; lo cual permite hacer una aproximación por demás aceptable y el orbital puede quedar expresado sólo en función de  $4s$ . Sin embargo, cabe aclarar que la forma del orbital resultado de la mezcla, sí se ve determinada en gran medida por la contribución del OA  $3d_{xy}$ . La participación de los enlaces ( $\sigma_{N10-H10}$  y  $\sigma_{N10'-H10'}$ ) y antienlaces ( $\sigma^*_{N10-H10}$  y  $\sigma^*_{N10'-H10'}$ ) al OM  ${}^{\alpha}\Sigma_s$ , contribuye a reafirmar, mediante la TOM, la propuesta de la formación de los enlaces por puente de hidrógeno intramolecular, anteriormente discutida en términos de las interacciones donador-aceptor H10---Cl14 e H10'---Cl14'.

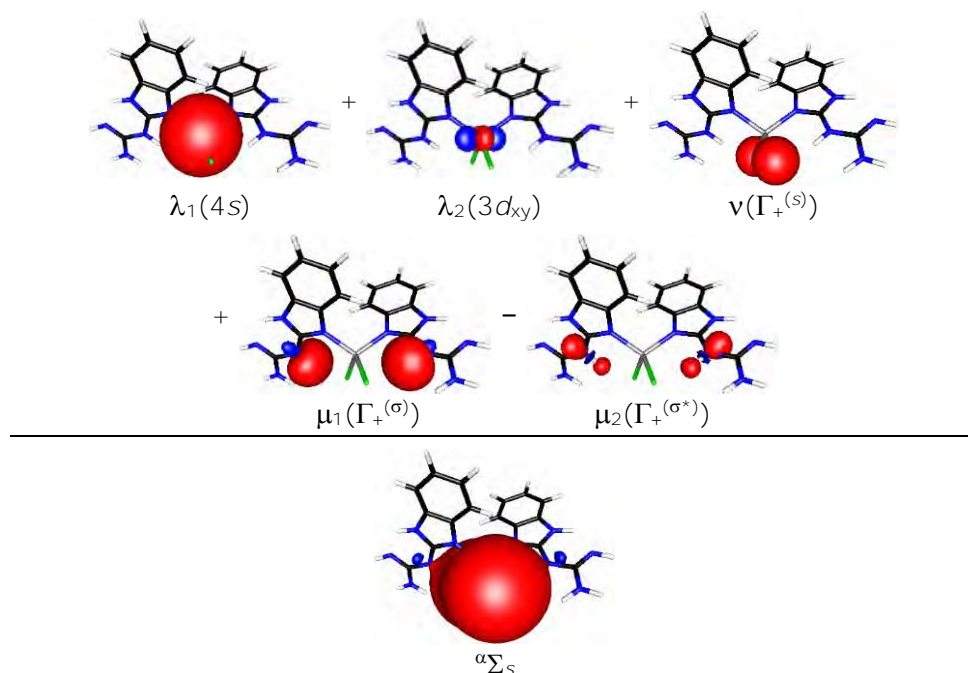


Figura 5.23. Descripción del OM  ${}^{\alpha}\Sigma_s$ . En el sitio de coordinación participan los OAs  $4s$  y  $3d_{xy}$  del metal y  $3s$  de los ligantes de cloro, Cl14 y Cl14'. Por otra parte, también se observa la formación de los enlaces por puente de hidrógeno Cl14---H10 y Cl14'---H10'.



El siguiente OM,  ${}^{\alpha}\Sigma_{S(Cl)}$  (figura 5.24), no muestra contribuciones por parte del ion metálico sino únicamente de los ligantes. En éste también se observa la formación de enlaces de hidrógeno: H10---Cl14 e H10'---Cl14'.

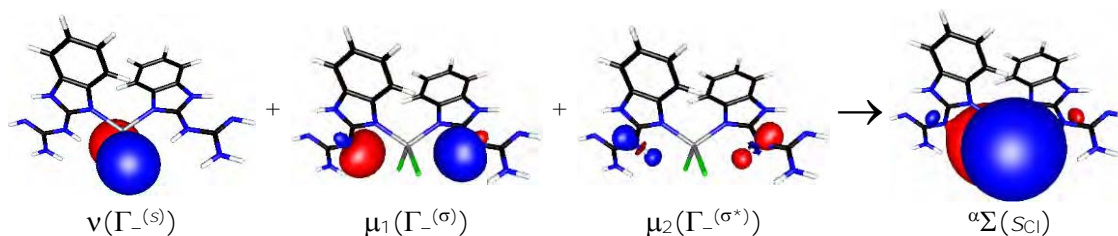


Figura 5.24. Descripción del OM  ${}^{\alpha}\Sigma_{S(Cl)}$ . Participan los OAs 3s de los ligandos de cloro, Cl14 y Cl14' y también se observan los enlaces por puente de hidrógeno Cl14---H10 y Cl14'---H10'.

Ascendiendo en energía, se encuentran los OMs  ${}^{\alpha}\Sigma_{h-}$  (-18.247 eV) y  ${}^{\alpha}\Sigma_{xy}$  (-17.965 eV), cuya característica principal es la participación de los medios pares electrónicos tipo  $\sigma$  localizados en los nitrógenos N3 y N3',  $\frac{1}{2}n_{N3}$  y  $\frac{1}{2}n_{N3'}$ , de los ligantes (figura 5.25) los cuales se traslapan con una mezcla de los OAs  $3d_{xz}$ :  $3d_{yz}$  del ion metálico en  ${}^{\alpha}\Sigma_{h-}$  y  $3d_{xy}$  en  ${}^{\alpha}\Sigma_{xy}$ .

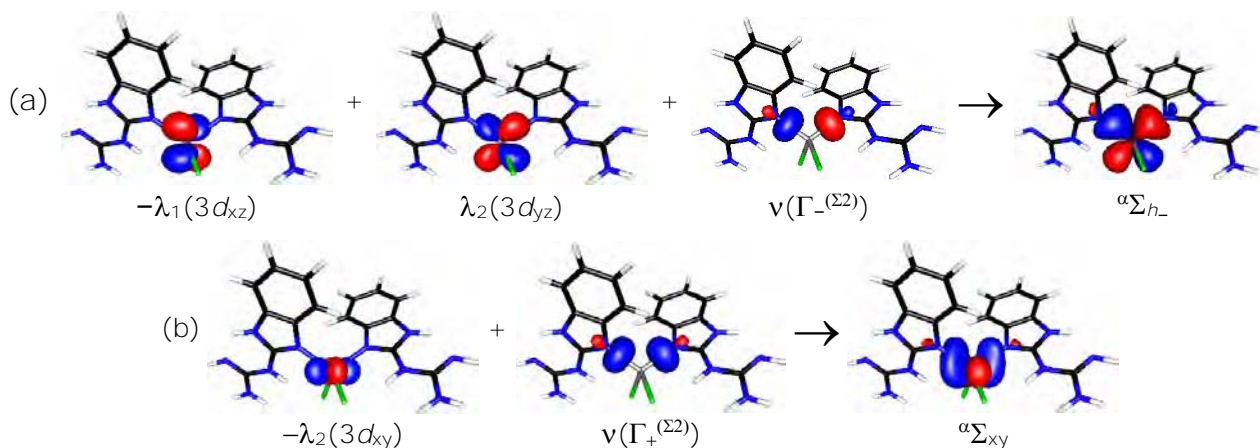
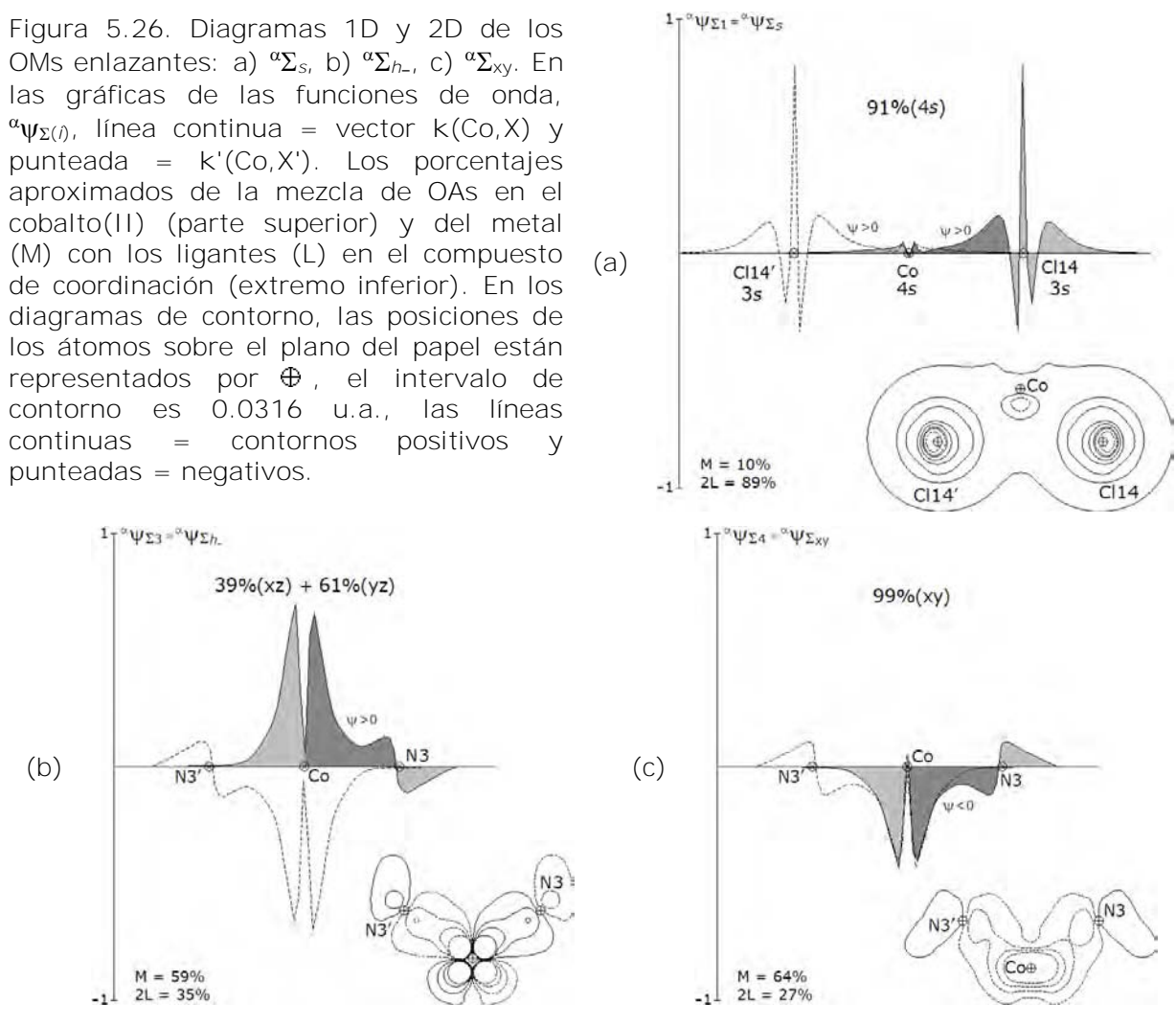


Figura 5.25. Descripción de los OMs: a)  ${}^{\alpha}\Sigma_{h-}$  y b)  ${}^{\alpha}\Sigma_{xy}$ .

Las gráficas de las funciones de onda permiten visualizar las regiones en las que  $\psi_i$  toma valores diferentes de cero. Las representaciones 1D de las funciones  ${}^{\alpha}\psi_{\Sigma_S}$ ,  ${}^{\alpha}\psi_{\Sigma_{h-}}$  y  ${}^{\alpha}\psi_{\Sigma_{xy}}$  (figura 5.26), muestran una mayor amplitud sobre el ion metálico en los orbitales tercero y cuarto  ${}^{\alpha}\psi_{\Sigma_{h-}} > {}^{\alpha}\psi_{\Sigma_{xy}}$ ; mientras que en  ${}^{\alpha}\psi_{\Sigma_S}$

y  ${}^{\alpha}\psi_{\Sigma_h}$ , ésta se localiza sobre los átomos de cloro Cl14 y Cl14'. En las cuatro funciones hay un incremento de la amplitud en la región situada entre los núcleos, detalle característico de una función de enlace. Complementariamente, el producto de los vectores [ $k(\text{Co},X)$  y  $k'(\text{Co},X')$ ] permite determinar la simetría del orbital, \*\*\*\*\* resultando:  ${}^{\alpha}\Sigma_s$  y  ${}^{\alpha}\Sigma_{xy}$  simétricos (a), y  ${}^{\alpha}\Sigma_{h-}$  asimétrico (b). El traslape de los orbitales que forman los enlaces Co-N3, Co-N3' Co-Cl14 y Co-Cl14' en los OMs  ${}^{\alpha}\Sigma_s$ ,  ${}^{\alpha}\Sigma_{h-}$  y  $\Sigma_{xy}$ , es fundamental en la coordinación y, cualitativamente, los diagramas de contorno correspondientes muestran un traslape orbital eficiente.

Figura 5.26. Diagramas 1D y 2D de los OMs enlazantes: a)  ${}^{\alpha}\Sigma_s$ , b)  ${}^{\alpha}\Sigma_{h-}$ , c)  ${}^{\alpha}\Sigma_{xy}$ . En las gráficas de las funciones de onda,  ${}^{\alpha}\psi_{\Sigma(i)}$ , línea continua = vector  $k(\text{Co},X)$  y punteada =  $k'(\text{Co},X')$ . Los porcentajes aproximados de la mezcla de OAs en el cobalto(II) (parte superior) y del metal (M) con los ligantes (L) en el compuesto de coordinación (extremo inferior). En los diagramas de contorno, las posiciones de los átomos sobre el plano del papel están representados por  $\oplus$ , el intervalo de contorno es 0.0316 u.a., las líneas continuas = contornos positivos y punteadas = negativos.



\*\*\*\*\*  $A(+)\ A'(+)\ =\ A(-)\ A'(-)\ >\ 0$ , simétrico (a);  $A(+)\ A'(-)\ =\ A(-)\ A'(+)\ <\ 0$ , asimétrico (b).

Por otra parte, los resultados de la integral del traslape,  $S_{ij}$ ,

$$\psi_i = \sum a_{\lambda i} \frac{1}{2} n_i^{(Co)} \pm \sum b_{\mu} \psi_i^{2gb} \pm \sum c_{\nu} \psi_i^{Cl}, \quad (5.4)$$

indican que el solapamiento orbital es mejor para el traslape  $s,s$  que para el  $d,s$  (tablas C.18-19):  $S(4s_{Co}, sp^3_{Cl}) = 0.346 > S(4s_{Co}, 3s_{Cl}) = 0.208 \gg S(xy_{Co}, 3s_{Cl}) = 0.010 \sim S(xz_{Co}, 3s_{Cl}) = S(yz_{Co}, 3s_{Cl}) = 0.009$ . Respecto a los orbitales no enlazantes localizados sobre los nitrógenos N3 y N3', el traslape de la coordinación con el híbrido,  $h-$ , es  $S(h-, \frac{1}{2}n_{N3})^{\alpha} = 0.035$  y con el orbital  $3d_{xy}$   $S(xy, \frac{1}{2}n_{N3})^{\alpha} = 0.010$ . Hecho que explica el porque el orbital  $^{\alpha}\Sigma_{h-}$  (asimétrico) es de menor energía que  $^{\alpha}\Sigma_{xy}$  (simétrico); pues al haber un mayor traslape se da una mayor estabilización del OM. Sin embargo, es importante considerar que aun cuando, el traslape de los orbitales  $d$  puede resultar cuantitativamente ineficiente sí es cualitativamente apropiado.<sup>47</sup>

Las gráficas de las funciones de onda correspondientes al enlace H10---Cl14,  $^{\alpha}\psi_{\sigma(H10---Cl14)}$ , en los orbitales moleculares  $^{\alpha}\Sigma_s$  y  $^{\alpha}\Sigma_{s(Cl)}$ , muestran una mayor amplitud localizada sobre el átomo de cloro Cl14, con un valor  $> 0$  en la región situada entre los núcleos (figura 5.27); característica fundamental en una función de enlace. En los diagramas de contorno se observa que el traslape de los orbitales en el enlace H10---Cl14 es cualitativamente eficiente.

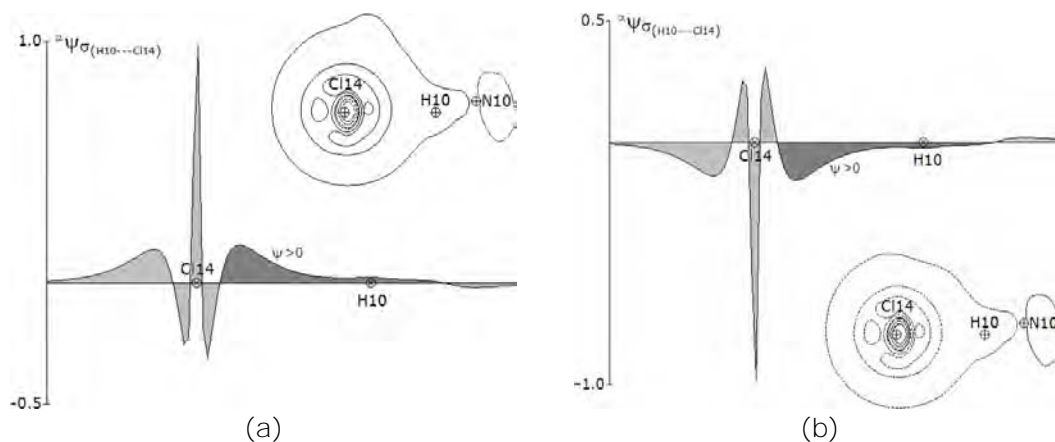


Figura 5.27. Diagramas 1D y 2D para la fracción H10---Cl14 de los OMs: a)  $^{\alpha}\Sigma_s$ , b)  $^{\alpha}\Sigma_{s(Cl)}$ . Los gráficos 1D corresponden al vector  $k(H,Cl)$ , donde la zona de atracción en el enlace H10---Cl14 está sombreada en gris oscuro ■. Los parámetros son los mismos de la figura 5.27 y los utilizados en adelante.

Respecto a los resultados de la integral del traslape,  $S_{ij}$  (5.16), para los enlaces por puente de hidrógeno, Cl--H, se obtienen los siguientes valores de solapamiento  $s,s$  (tablas C.18-19):  $S(3s_{Cl}, 1s_H) = S(3s_{Cl}, 2s_H) = 0.125$ . Valor que resulta considerablemente importante si se toma en cuenta que los enlaces C-H y N-H en promedio tienen un valor de solapamiento de  $S(2s_N, 1s_H) = 0.570$  y  $S(2s_C, 1s_H) = 0.595$ , lo cual corresponde a un 21-22 % del traslape de los enlaces N-H y C-H en el resto de la molécula.

Con un carácter esencialmente no enlazante y localizados sobre el centro metálico, se encuentran los OMs quinto y sexto,  $\alpha N_{x^2-y^2}$  y  $\alpha N_{z^2}$  (figura 5.28). En ambos orbitales la contribución mayormente predominante es de  $x^2-y^2$  (96%) y  $z^2$  (97%) respectivamente. Las gráficas de las funciones de onda  $\alpha\psi_{N_{x^2-y^2}}$  y  $\alpha\psi_{N_{z^2}}$ , indican que la mayor amplitud se localiza sobre el átomo de cobalto(II) y al alejarse de éste la función tiende a cero. Los diagramas de contorno muestran una densidad del orbital localizada sobre el ion metálico.

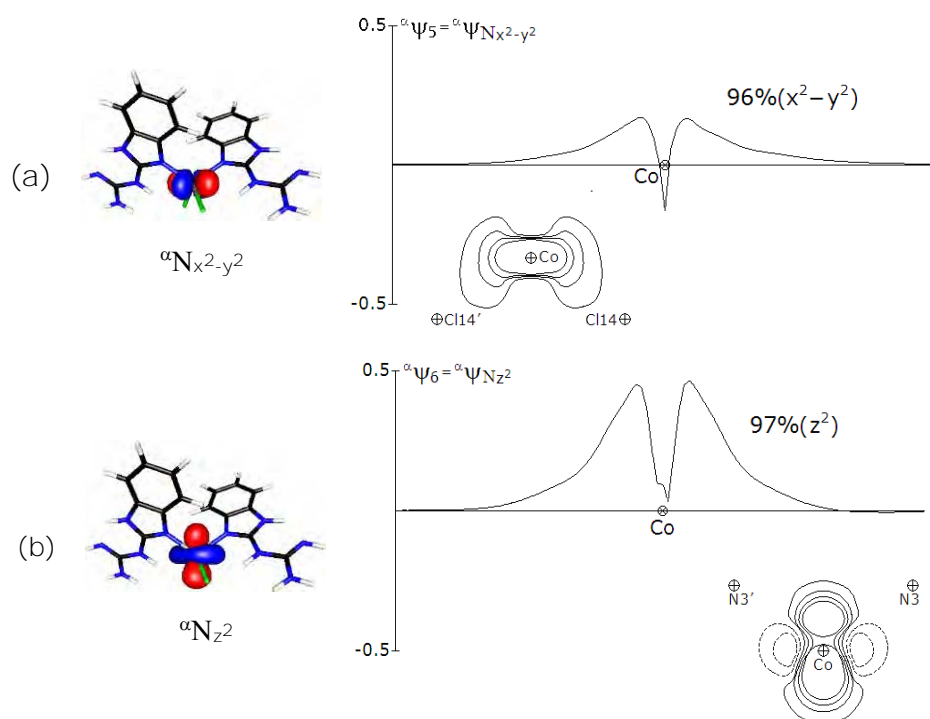


Figura 5.28. Gráficas de las funciones de onda y los diagramas de contorno de los OMs  $\alpha$  no enlazantes. a)  $\alpha\psi_{N_{x^2-y^2}}$ ,  $\alpha N_{x^2-y^2}$ . b)  $\alpha\psi_{N_{z^2}}$ ,  $\alpha N_{z^2}$ .

Los orbitales de antienlace  $\sigma_{xy}^*$  y  $\sigma_{h-}^*$  (figura 5.29) son propuestos como el complemento antienlazante de los orbitales de enlace  $\sigma_{xy}$  y  $\sigma_{h-}$  ya presentados (figura 5.25). La función de onda del orbital antienlazante de menor energía (-14.868 eV),  $\sigma_{xy}^*$ , muestra al igual que la de su orbital enlazante complementario,  $\sigma_{xy}$ , contribuciones de los OAs  $3d_{xy}$  (46%),  $4s$  (27%) y  $3d_{x^2-y^2}$  (26%) con un considerable incremento en la participación de los orbitales  $4s$  y  $3d_{x^2-y^2}$ ; lo cual contribuye a sustentar los modelos interpretativos sobre la estabilización proporcionada por la mezcla de orbitales.<sup>391</sup> Sin embargo, comparando los diagramas de contorno y la forma final de los OMs de  $\sigma_{xy}$  y  $\sigma_{xy}^*$ , la mayor influencia orbital es proporcionada por  $3d_{xy}$ . El orbital  $\sigma_{h-}^*$  tiene una contribución de los OAs  $3d_{xz}$  (37%)  $3d_{yz}$  (63%) similar a la de su contraparte enlazante  $\sigma_{h-}$ . Los diagramas 1D de dichas funciones de onda antienlazantes (figuras 5.30), presentan un nodo entre los núcleos, donde la función se anula, indicando un cambio de fase. Fundamentalmente, las funciones de onda de los átomos involucrados se refuerzan entre sí en la región situada entre los núcleos en un OM enlazante, pero en un OM de antienlace se anulan, dando lugar al nodo internuclear. Los orbitales  $\sigma_{xy}^*$  y  $\sigma_{h-}^*$  muestran la mayor repulsión en la región comprendida entre los núcleos. En los diagramas de contorno se distinguen los planos nodales entre los lóbulos positivos y negativos que forman los antienlaces  $\sigma_{Co-N3}^*$  y  $\sigma_{Co-N3'}$ .

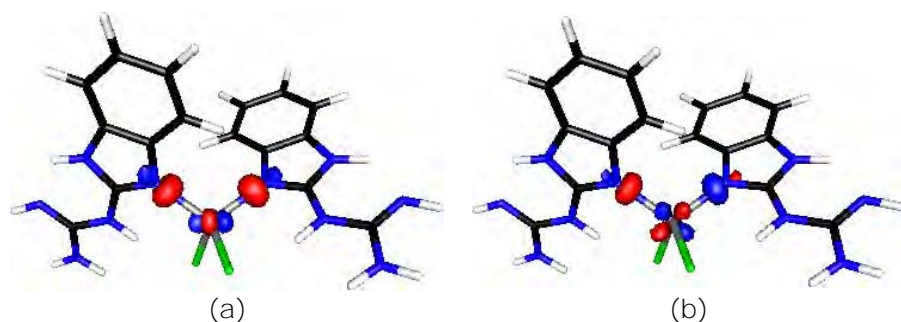


Figura 5.29. Orbitales moleculares antienlazantes tipo  $\sigma$ . a)  $\sigma_{xy}^*$ ,  $\epsilon_{\sigma_{xy}} = -14.868$  eV. b)  $\sigma_{h-}^*$ ,  $\epsilon_{\sigma_{h-}} = -14.423$  eV.

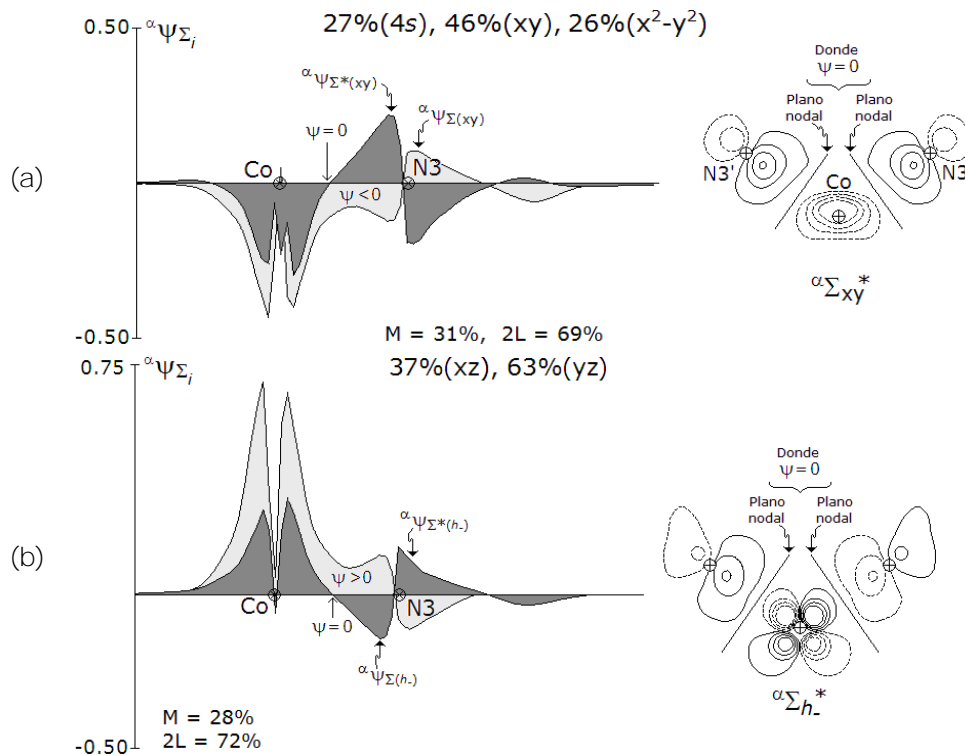


Figura 5.30. OMs antienlazantes. a)  $\alpha\Sigma_{xy}^*$ . b)  $\alpha\Sigma_{h-}^*$ . Las gráficas de antienlace se han sobrepuesto sobre la enlazante correspondiente,  $\alpha\Sigma_{xy}$  y  $\alpha\Sigma_{h-}$  (figura 5.26). El área bajo la curva está sombreada: ■ orbital enlazante y ■ orbital antienlazante.

Los orbitales noveno y décimo,  $\alpha\Sigma_{\Sigma 1-}^*$  y  $\alpha\Sigma_{\Sigma 1+}^*$  (figura 5.31), se encuentran localizados sobre los nitrógenos N12 y N12' en los OEN no enlazantes  $\frac{1}{2}n_{N12}$  y  $\frac{1}{2}n_{N12'}$ , y sobre los enlaces N1-H1 y N1'-H1'. Donde  $\Gamma_{-}^{(\Sigma 1)}$  y  $\Gamma_{+}^{(\Sigma 1)}$  son los GOL, asimétrico y simétrico, formados por las posibles combinaciones del OM  $\Sigma 1$  del isómero BVIII (figura 4.32.b):

$$\Gamma_{-}^{(\Sigma 1)} = (\Sigma 1^{BVIII} - \Sigma 1^{BVIII'}), \quad (5.17)$$

$$\Gamma_{+}^{(\Sigma 1)} = (\Sigma 1^{BVIII} + \Sigma 1^{BVIII'}). \quad (5.18)$$

Así, la TOM muestra como los orbitales no enlazantes tipo  $\sigma$   $\frac{1}{2}n_{N12}$  y  $\frac{1}{2}n_{N12'}$ , y los enlaces N1-H1 y N1'-H1' están orientados en forma tal que puede tener lugar la formación del puente de hidrógeno intramolecular N12---H1 propuesto y analizado en secciones anteriores. Los diagramas de contorno mostrados en la figura 5.32, corresponden a la fracción analizada y muestran la interacción donador-aceptor factible entre el OEN no enlazante  $\frac{1}{2}n_{N12}$  ( $\frac{1}{2}n_{N12'}$ ) y el enlace  $\sigma_{N1-H1}$  ( $\sigma_{N1'-H1'}$ ); reforzando la propuesta de la formación del enlace por puente de

hidrógeno intramolecular N12---H1 (N12'---H1'). Adicionalmente, los resultados de solapamiento orbital proporcionan valores que permiten respaldar la propuesta de formación de enlaces por puente de hidrógeno:  $S(\frac{1}{2}n_{N12}, \sigma_{N1-H1}) = 0.169$  y  $S(2s_{N12}, 1s_{N1}) = 0.161$  (tablas C.21-22). La formación de los enlaces de hidrógeno se sustenta mediante el modelo de interacciones donador-aceptor y se puntualiza la interacción  $\frac{1}{2}n_{N12} \rightarrow \sigma_{N1-H1}^*$  (10.5 kcal/mol) como una interacción de hiperconjugación importante, lo cual aunado al valor de solapamiento  $S(\frac{1}{2}n_{N12}, \sigma_{N1-H1}^*) = 0.313$ , favorece el planteamiento de la estabilización de enlaces de hidrógeno (figura 5.12).

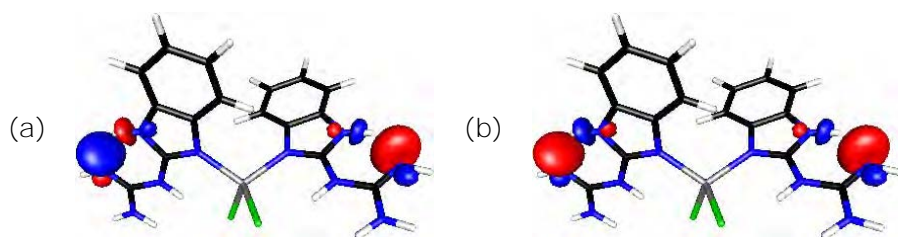


Figura 5.31. Orbitales moleculares no enlazantes. a)  $\alpha\Sigma_{-}^*$ . b)  $\alpha\Sigma_{+}^*$ .

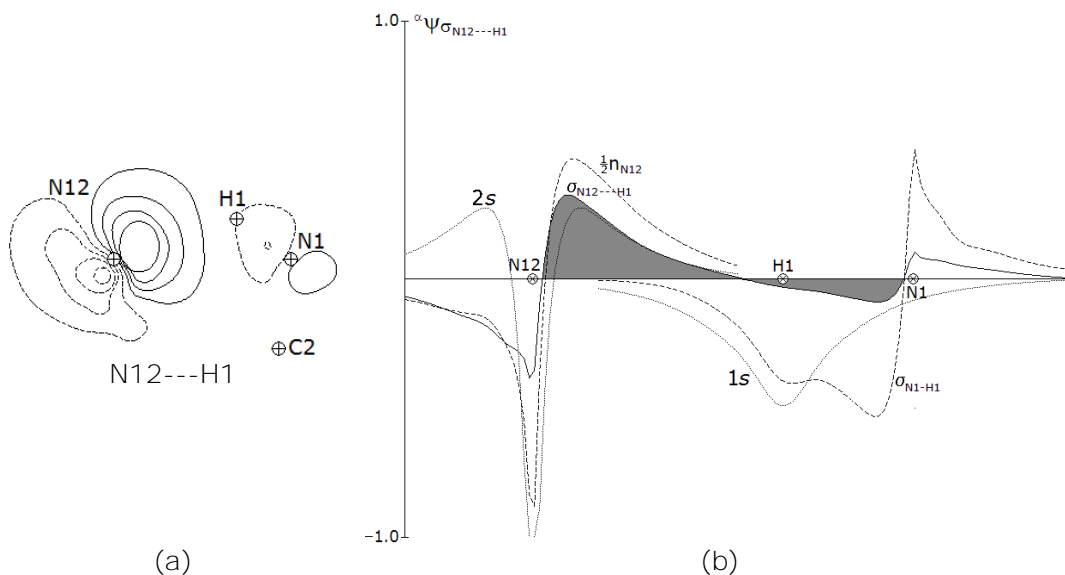


Figura 5.32. Diagrama de contorno y de la función de onda para el enlace N12---H1 observado en los OMs  $\alpha\Sigma_{-}^*$ , y  $\alpha\Sigma_{+}^*$  (—), incluyendo los orbitales componentes: el medio par electrónico  $\frac{1}{2}n_{N12}$ , el OEN tipo  $\sigma$  N1-H1 (- - -) y los OA  $1s_{H1}$  y  $2s_{N12}$  (· · ·).

El orbital  ${}^{\alpha}\Sigma_s^*$  (figura 5.33), es el 11<sup>o</sup> orbital y muestra una importante contribución de los OA 3p de los Cl14 y Cl14'. La gráfica correspondiente a la función de onda del orbital  ${}^{\alpha}\Sigma_s^*$ , presenta la característica distintiva de una función antienlazante: un punto, en la región internuclear, donde el valor de ésta es nulo. La zona de mayor repulsión está localizada alrededor de los átomos de cloro, los cuales son los átomos más electronegativos en el enlace de coordinación y por lo tanto ejercen una mayor repulsión en el antienlace. Este OM también muestra contribuciones del 2gb mediante los nitrógenos N3 y N3', también formando un antienlace.

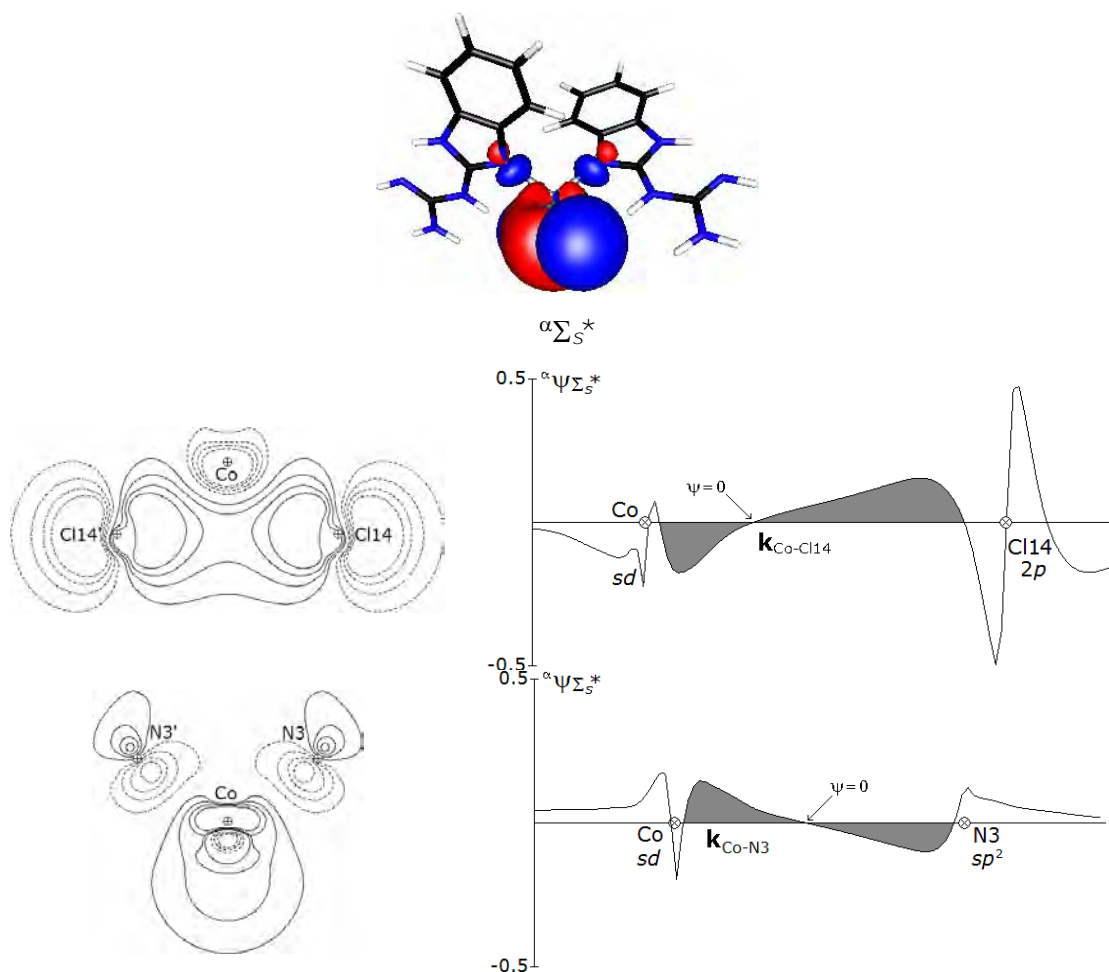


Figura 5.33. Orbital molecular antienlazante  ${}^{\alpha}\Sigma_s^*$ ,  ${}^{\alpha}\epsilon_{\Sigma^*(s)} = -11.055$  eV. Diagramas 1D y 2D. Se grafica a lo largo de los vectores  $\mathbf{k}_{\text{Co-Cl14}}$  y  $\mathbf{k}_{\text{Co-N3}}$  la zona de repulsión bajo la curva está sombreada en el tono más oscuro ■. El intervalo de contorno es de 0.05 u.a.



Los orbitales moleculares 12º, 13º son el grupo de antienlace de mayor energía que complementan los OMs tipo  $\sigma$  del conjunto  $\alpha$ , son denominados como  $\alpha\Sigma_{s_2}^*$  y  $\alpha\Sigma_{s_3}^*$  (figura 5.34). En estos orbitales la contribución de los OAs 4s y 5s es fundamental; sin embargo, en  $\alpha\Sigma_{s_3}^*$  la participación de los orbitales 4p<sub>z</sub> y 5p<sub>z</sub> contribuye a la estabilización.

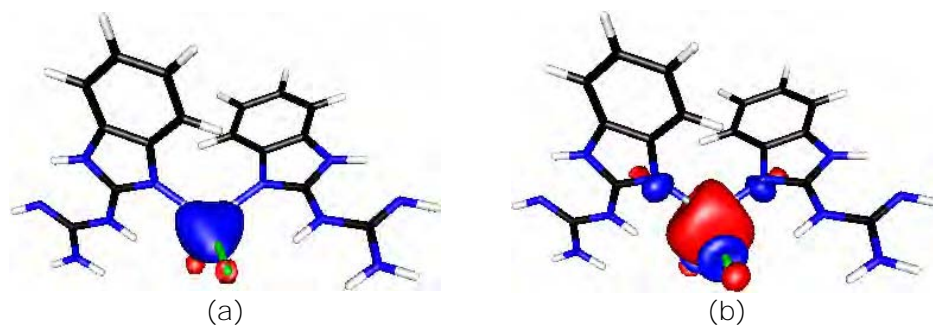


Figura 5.34. Orbitales moleculares antienlazantes de más alta energía para el conjunto  $\alpha$ . a)  $\alpha\Sigma_{s_2}^*$ ,  $\epsilon_i = 4.140$  eV. b)  $\alpha\Sigma_{s_3}^*$ ,  $\epsilon_i = 7.871$  eV.

Las gráficas de la figura 5.35 corresponden a las funciones de onda típicamente antienlazantes de los orbitales  $\alpha\Sigma_{s_2}^*$  y  $\alpha\Sigma_{s_3}^*$ . En el orbital  $\alpha\Sigma_{s_2}^*$  la región de mayor repulsión está localizada alrededor de los átomos de cloro, los átomos más electronegativos y los que mayor repulsión ejercen en el antienlace. Para el orbital de mayor energía  $\alpha\Sigma_{s_3}^*$ , los diagramas 2D de las funciones de onda para los vectores  $k_{Co-N3}$  y  $k_{Co-Cl14}$ , igualmente muestran repulsión sobre los átomos de nitrógeno y cloro. La repulsión sobre el centro metálico es también importante, principalmente en el antienlace Co-N3, hecho explicable con fundamento en las contribuciones de los OAs del ion metálico y los nitrógenos N3 y N3' de los ligantes de 2gb y cloros Cl14 y Cl14' (83%, 10% y 6% respectivamente).

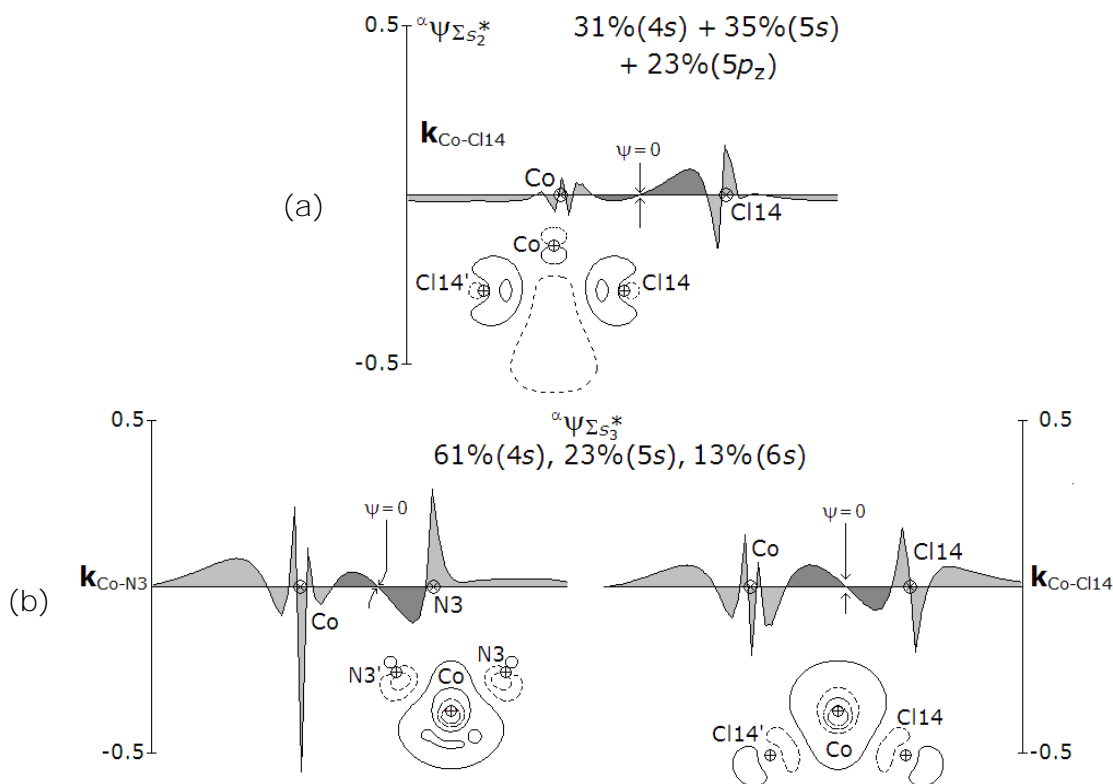


Figura 5.35. Gráficas de la función de onda y diagramas de contorno para los OM de antienlace. a)  $\alpha\Sigma_{s_2}^*$  y b)  $\alpha\Sigma_{s_3}^*$ . La función de onda se graficó a lo largo de los vectores  $k_{\text{Co-Cl14}}$  o  $k_{\text{Co-N3}}$ ; la zona de repulsión bajo la curva está sombreada en un gris más oscuro.

Un diagrama de la interacción orbital para los orbitales  $\sigma$  del conjunto  $\alpha$ , se encuentra en la figura 5.36. En dicho diagrama se pueden observar en conjunto las interacciones entre los OAs y los GOLs que generan cada OM y se observa la relación de los OA del ion metálico, los átomos de cloro y las moléculas de 2gb no coordinados con los OAs del Co(II) y los GOL correspondientes, involucrados en la coordinación, y a su vez con los OM resultantes. Observándose que los OAs del ion metálico no coordinado se desestabilizan con la presencia de los ligantes, incrementando su energía, 20 eV en promedio, los cuales se estabilizan al formar el OM. Por ejemplo, el orbital 4s del ion metálico es fuertemente estabilizado con la coordinación (36 eV), participando en el OM de menor energía  $\alpha\Sigma_s$ . Por su parte, los orbitales de los ligantes, en general, descienden en energía para formar los GOLs apropiados para la coordinación; el OA 3s del cloro se estabiliza ( $\sim 8$  eV) al participar en el OM  $\alpha\Sigma_s$ . La coordinación estabiliza los orbitales y  $\alpha\Sigma_s$ ,

$\alpha\Sigma_{h-}$  y  $\alpha\Sigma_{xy}$  se encuentran a menor energía que los orbitales del ion metálico y los orbitales de los ligantes que los forman. Los orbitales  $\alpha(x^2-y^2)$  y  $\alpha(z^2)$ , son esencialmente de no enlace y se ubican en energías extremadamente cercanas a las de los orbitales que los generaron (con una disminución de 0.1 eV). Los OMs antienlazantes  $\alpha\Sigma_{xy}^*$  y  $\alpha\Sigma_{h-}^*$ , están aproximadamente simétricos en torno al baricentro con respecto a sus correspondientes parejas de enlace  $\alpha\Sigma_{xy}$  y  $\alpha\Sigma_{h-}$ . También de antienlace  $\alpha\Sigma_s^*$  se sitúa a energías mayores que los orbitales de los que proviene debido a las repulsiones del antienlace.  $\alpha\Sigma_{s_2}^*$  y  $\alpha\Sigma_{s_3}^*$  son OM de antienlace con relativa estabilidad respecto a sus precursores. En  $\alpha\Sigma_{s_2}^*$  hay contribución de OAs tipo  $s$  y  $p_z$  en tanto que en  $\alpha\Sigma_{s_3}^*$  las contribuciones son exclusivamente de tipo  $s$ .  $\alpha\Sigma_{s_1-}^*$  y  $\alpha\Sigma_{s_1+}^*$  conservan una energía cercana a la del OM  $\Sigma_1$  del 2gb-BVIII libre (descenso  $\sim 0.4$  eV), explicable por tratarse de OMs en los cuales no hay traslape con los OAs del ion metálico, cuya importancia radica en robustecer la propuesta de la formación del enlace por puente de hidrógeno intramolecular N12---H1 (N12'---H1').

Para el conjunto  $\beta$  se obtuvieron los resultados de la composición orbital mostrados en la tabla D.16. Los OMs de menor energía  $\beta\Sigma_s^*$  y  $\beta\Sigma_{h+}^*$  (figuras 5.37 y 5.38) visualmente tienen características similares a las de sus análogos de espín  $\alpha$  (figuras 5.23 y 5.24); sin embargo, al efectuar un análisis más detallado se observan las diferencias. Los orbitales  $\alpha\Sigma_s$  y  $\beta\Sigma_s^*$  tienen forma y composición similar, pero mientras que el análogo  $\alpha$  es un orbital enlazante, el equivalente  $\beta$  es antienlazante. El contraste más notable se encuentra en la composición de  $\alpha\Sigma_{s(Cl)}$  y  $\beta\Sigma_{h+}^*$ . En  $\beta\Sigma_{h+}^*$  hay contribuciones de los OAs  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  principalmente ( $p_x$  y  $p_y$  tenuemente), y de los OAs  $3s$  de los ligantes Cl14 y Cl14', mientras que en  $\alpha\Sigma_{s(Cl)}$  solamente participan los OAs  $3s$  de los ligantes Cl14 y Cl14'. El orbital  $\beta\Sigma_{h+}^*$  es de naturaleza antienlazante. Particularidades explicables por ser un sistema de capa abierta. Un rasgo importante en ambos orbitales,  $\beta\Sigma_s^*$  y  $\beta\Sigma_{h+}^*$ , al igual que  $\alpha\Sigma_s$  y  $\alpha\Sigma_{s(Cl)}$ , es la formación de enlaces por puente de hidrógeno intramolecular, H10---Cl14 y H10'---Cl14', discutido anteriormente.

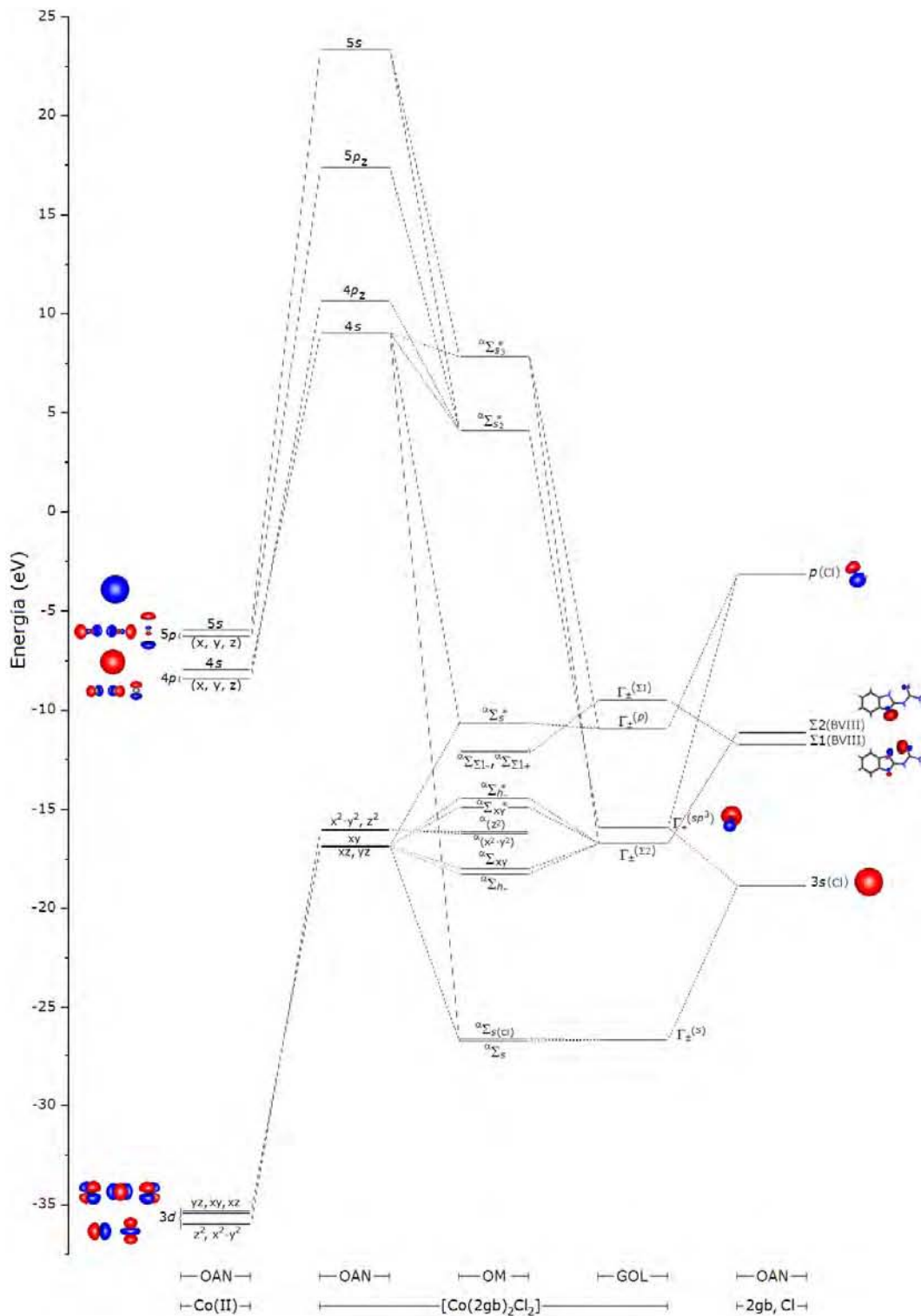


Figura 5.36. Diagrama de interacción de orbitales sólo  $\sigma$  (espín  $\alpha$ ), construido a partir de los resultados obtenidos para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  al nivel ROHF/3-21G//UHF/3-21G. OA = orbital atómico natural, GOL = grupo orbital ligante, OM = orbital molecular.

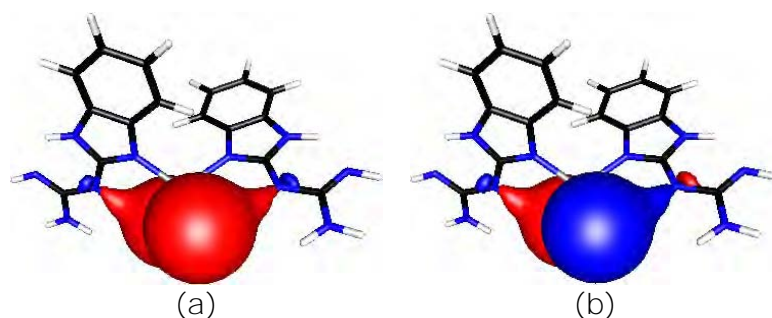


Figura 5.37. Orbitales moleculares  $\beta$  de menor energía. a)  $\beta\Sigma_s$ . b)  $\beta\Sigma_{h+}$ .

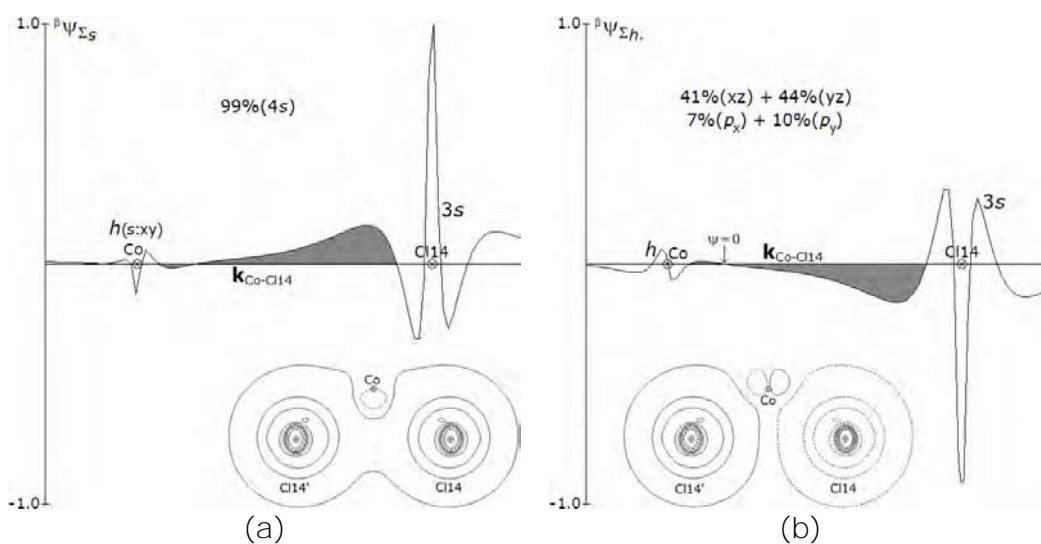


Figura 5.38. Diagramas 1D y 2D de los OMs: a)  $\beta\Sigma_s$ , b)  $\beta\Sigma_{h+}$ .

Ascendiendo energéticamente, se encuentra el tercer OM de espín  $\beta$ , el cual tiene contribución de los medios pares electrónicos tipo  $\sigma$  del 2gb, localizados en los nitrógenos N3 y N3' ( $\frac{1}{2}n_{N3}$  y  $\frac{1}{2}n_{N3'}$ ), traslapando con los orbitales 4s y  $3d_{x^2-y^2}$  localizados sobre el ion metálico. Como la mezcla  $s:x^2-y^2$  en este orbital genera un híbrido localizado sobre el eje y primordialmente, el OM es nombrado como  $\beta\Sigma_{sy^2}$  (figura 5.39). El orbital  $\beta\Sigma_{sy^2}$  no tiene análogos en el conjunto  $\alpha$ , pues en aquel conjunto el orbital  $x^2-y^2$  permanece como un orbital no enlazante.

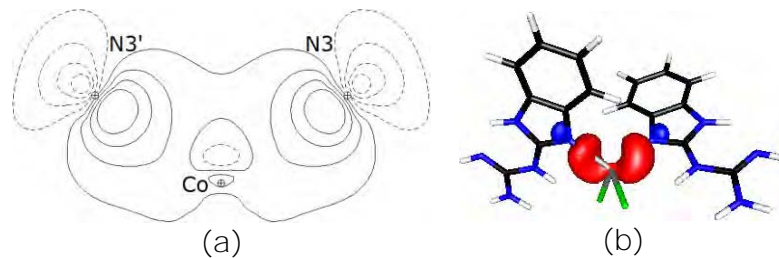


Figura 5.39. Orbital molecular  $\beta\Sigma_{sy}^2$ , a. a) Diagrama 2D. b) Representación 3D. Las posiciones de los átomos sobre el plano del papel están representados por  $\oplus$ , el intervalo de contorno es 0.0316 u.a., las líneas continuas corresponden a contornos positivos y las punteadas a los negativos.

Los orbitales  $\beta\Sigma_{h-y}$   $\beta\Sigma_{2h-}$ , cuarto y sexto, están formados por los medios pares electrónicos tipo  $\sigma$ ,  $\frac{1}{2}n_{N3}$  y  $\frac{1}{2}n_{N3'}$ , una mezcla de OAs  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$  (híbrido  $h_+$ ) y una contribución  $p_x$  y  $p_y$  (figura 5.40). El sexto nivel energético, como se puede observar en el diagrama de contorno (figuras 5.41 y 5.42) es un orbital de enlace. El diagrama 1D del orbital corresponde a una función de enlace y comparando con el de  $\beta\Sigma_{h-}$ , existe gran similitud entre ambos.

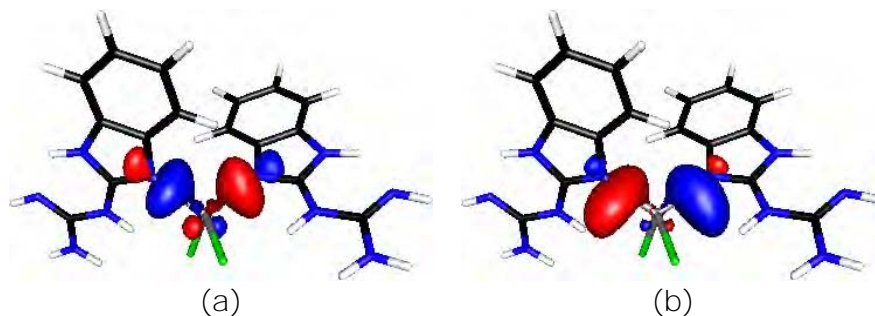


Figura 5.40. Orbitales moleculares que involucran la mezcla de los OAs  $xz:yz$ . a)  $\beta\Sigma_{h-}$ , b. b)  $\beta\Sigma_{h+}$ , b.

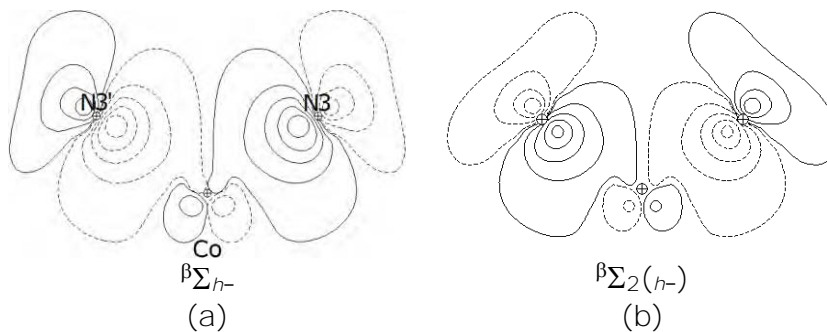


Figura 5.41. Diagramas 2D de los OMs ( $\sigma$ ): a)  $\beta\Sigma_{h-}$ . b)  $\beta\Sigma_{2h-}$ . Las posiciones de los átomos (sobre el plano del papel) se representan por  $\oplus$ ; las líneas continuas corresponden a contornos positivos y las punteadas a los negativos.

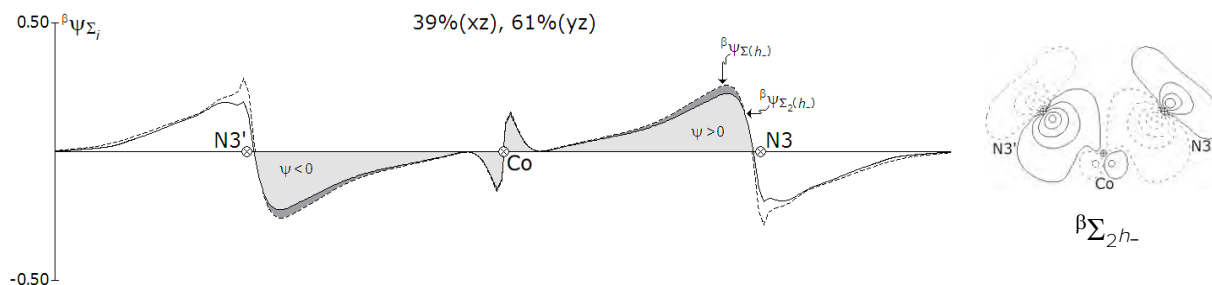


Figura 5.42 Diagrama 1D del OM  $\beta\Sigma_{2h-}$ , la gráfica de la función  $\beta\psi_{\Sigma_{2h-}}$  se ha sobrepuesto sobre la de  $\beta\psi_{\Sigma_{h-}}$  del orbital de menor energía y comparar la similitud. Las áreas bajo la curva están sombreadas: ■ orbital  $\beta\Sigma_{h-}$  y □ orbital  $\beta\Sigma_{2h-}$ .

Intermedio  $\beta\Sigma_{h-}$  y  $\beta\Sigma_{2h-}$ , está el quinto OM,  $\beta N_{z^2} \equiv \beta z^2$ , de carácter no enlazante se localiza sobre el ion metálico con una contribución importante de  $z^2$  (85%) y es similar a su análogo  $\alpha N_{z^2}$  (figura 5.28.b). Los orbitales séptimo y octavo,  $\beta\Sigma_{\Sigma_{1-}^*}$  y  $\beta\Sigma_{\Sigma_{1+}^*}$ , no enlazantes, están localizados sobre el 2gb y son equivalentes a  $\alpha\Sigma_{\Sigma_{1-}^*}$  y  $\alpha\Sigma_{\Sigma_{1+}^*}$  (figura 5.31).

El noveno orbital  $\beta\Sigma_{\Sigma_{y^2}^*}$  (figura 5.43) es complementario de  $\beta\Sigma_{\Sigma_{y^2}}$  y, al igual que aquel, muestra contribuciones de los OAs 4s y  $3d_{x^2-y^2}$ ; con participación de los medios pares electrónicos  $\sigma$  localizados sobre los nitrógenos N3 y N3' provenientes del ligante. En  $\beta\Sigma_{\Sigma_{y^2}^*}$  hay contribución de orbitales tipo  $p$  por parte de los ligantes de Cl14 y Cl14'.

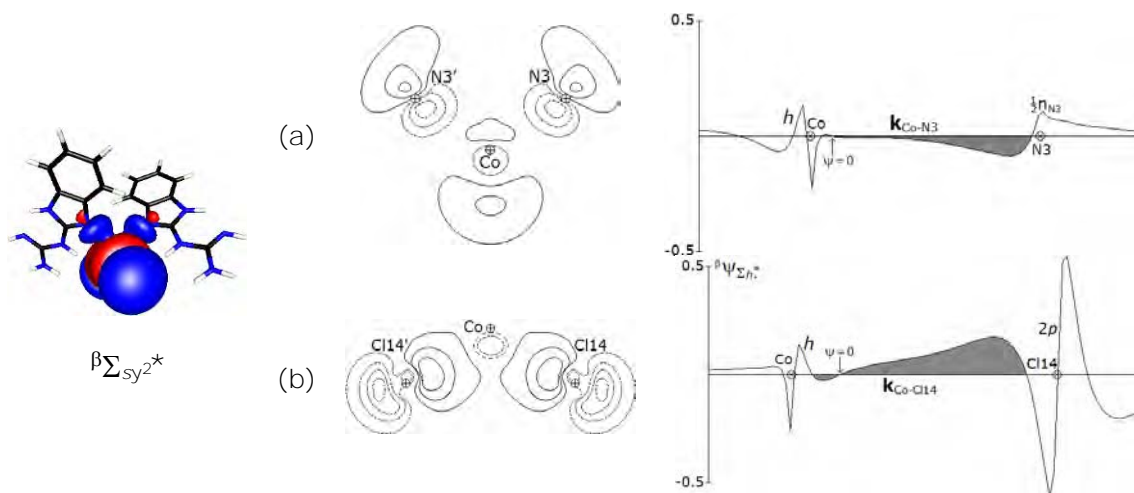


Figura 5.43. Orbital molecular antienlazante  $\beta\Sigma_{\Sigma_{y^2}^*}$  y diagramas 1D y 2D para el OMs de antienlace  $\alpha\Sigma_{\Sigma_{y^2}^*}$ . a) Plano N3'-Co-N3 y vector  $k_{Co-N3}$ . b) Plano Cl14'-Co-Cl14 y vector  $k_{Co-Cl14}$ . El intervalo de contorno es de 0.05 u.a.

A mayor energía se encuentra el décimo orbital,  $\beta\Sigma_{h_+}^*$ , complemento antienlazante de  $\beta\Sigma_{h_+}$ , con una fuerte contribución de los OAs  $3p$  de Cl14 y Cl14' y el híbrido  $h_+$  (figura 5.44). Los siguientes OMs de carácter antienlazante,  $11^\circ \beta\Sigma_s^*$  y  $12^\circ \beta\Sigma_{s_2}^*$ , tienen una importante aportación de tipo  $s$  por parte del centro metálico,  $p$  y  $sp^3$  de los átomos de cloro y de los medios pares electrónicos,  $\frac{1}{2}n_{N3}$  y  $\frac{1}{2}n_{N3'}$ , procedentes del 2gb. Estos orbitales muestran sobre el centro metálico un porcentaje principal de carácter  $s$ ,  $5s > 4s$  en  $\beta\Sigma_s^*$  y  $4s \gg 5s$  en  $\beta\Sigma_{s_2}^*$ , y una mínima participación de los orbitales  $4p_z$  y  $5p_z$ . La forma espacial de  $\beta\Sigma_s^*$  y  $\beta\Sigma_{s_2}^*$  tiene gran similitud con la de sus análogos de espín  $\alpha$ .

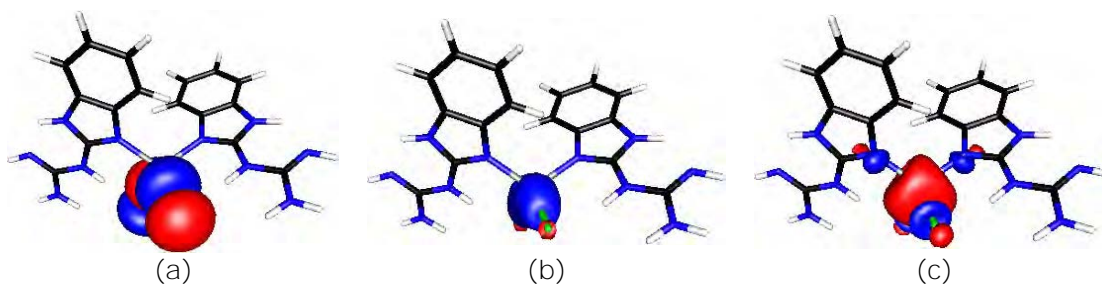


Figura 5.44. Orbitales moleculares antienlazantes. a)  $\beta\Sigma_{h_+}^*$ . b)  $\beta\Sigma_s^*$ . c)  $\beta\Sigma_{s_2}^*$ .

El OM de mayor energía  $\beta N_{xy}^*$ , esencialmente no enlazante, está localizado sobre el centro metálico y es  $\sim 85\%$   $3d_{xy}$  (figura 5.45). Rasgo particularmente notable, pues en el conjunto  $\alpha$  el orbital  $\alpha d_{xy}$  participa en la formación de OMs de enlace y antienlace, mientras que en el conjunto  $\beta$  permanece como un orbital no enlazante. Los resultados NBO muestran valores de energía elevados para los orbitales  $\beta d_{xy}$ ,  $\beta d_{xz}$  y  $\beta d_{yz}$  (11.653, 12.009 y 11.957 eV), pero no puede atribuirse únicamente a este hecho, la no contribución del orbital  $\beta d_{xy}$  en la formación de los OMs, si  $\beta d_{xz}$  y  $\beta d_{yz}$  con similar energía participan. Sin embargo, éstos lo hacen por medio de híbridos  $h_+$  (13.166 eV) y  $h_-$  (12.545 eV), los cuales tienen la orientación espacial adecuada para lograr un traslape eficiente con los orbitales de los ligantes y  $d_{xy}$  no. De tal forma, se hace el planteamiento sobre dicha particularidad como el resultado de una



combinación de *elevada energía y orientación espacial inadecuada*. Como complemento, los resultados de la integral de traslape,  $S_{ij}$ , (tablas C.19-20), muestran el siguiente orden decreciente en la eficiencia del traslape:

$$S(h-, \frac{1}{2}n_{N3})^{\beta} = 0.133 > S(h+, \frac{1}{2}n_{N3})^{\beta} = 0.099 > S(xy, \frac{1}{2}n_{N3})^{\beta} = 0.071.$$

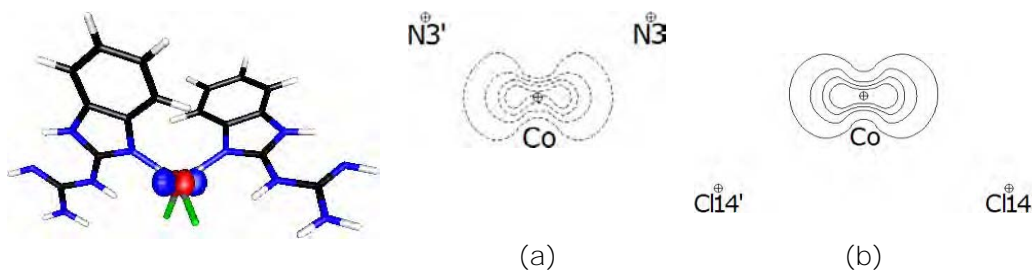


Figura 5.45. Orbital molecular no enlazante  $\beta N_{xy}^*$ . Forma espacial y diagramas 2D. b) Plano N3'-Co-N3. c) Plano Cl14'-Co-Cl14.

En el diagrama de interacción orbital  $\sigma$  del conjunto  $\beta$  (figura 5.46), así como en el conjunto  $\alpha$ , los orbitales del ion metálico (de los átomos de cloro y del 2gb no coordinados) se relacionan con los OAs del Co(II) y los GOLs adecuados para formar los correspondientes OMs. Al analizarlo se observó que el conjunto  $\beta$  guarda semejanzas con el conjunto  $\alpha$  respecto a los cambios de energía de los OAs del ion metálico al desestabilizarse por la presencia de los ligantes, habiendo un incremento energético de 20 eV en promedio, estabilizándose posteriormente con la formación del OM y donde los OAs  $4s$ ,  $5s$ ,  $4p_z$  y  $5p_z$  tienen un comportamiento energético y de coordinación muy similar al de sus análogos  $\alpha$ . Los orbitales  $\beta d_{xz}$  y  $\beta d_{yz}$  al igual que  $\alpha d_{xz}$  y  $\alpha d_{yz}$  forman híbridos. El orbital  $\beta d_{z^2}$ , así como  $\alpha d_{z^2}$ , es esencialmente de no enlace y conserva una energía extremadamente cercana a la del OA del que se origina. Las diferencias relevantes entre ambos conjuntos se dan en el comportamiento de los orbitales  $\beta d_{x^2-y^2}$  y  $\beta d_{xy}$ , pues mientras que  $\alpha d_{x^2-y^2}$  es un orbital no enlazante,  $\beta d_{x^2-y^2}$  si participa en el traslape y  $\beta d_{xy}$  permanece como de no enlace, en tanto que  $\alpha d_{xy}$  si contribuye a la formación de orbitales tipo  $\sigma$ .

Respecto a los OMs, los orbitales de enlace  $\beta \Sigma_s$  y  $\beta \Sigma_{h+}$  se encuentran a menor energía que los OA del ion metálico y los GOL de los que provienen; sus

respectivos orbitales de antienlace  $\beta_{\Sigma_s^*}$  y  $\beta_{\Sigma_{h_+}^*}$  están muy por arriba del baricentro. Los OMs antienlazantes  $\beta_{\Sigma_{sy^2}^*}$  y  $\beta_{\Sigma_{h_+}^*}$  están aproximadamente simétricos en torno al baricentro con respecto a sus correspondientes parejas de enlace  $\beta_{\Sigma_{sy^2}}$  y  $\beta_{\Sigma_{h_+}}$ . Los orbitales de antienlace  $\beta_{\Sigma_s^*}$  y  $\beta_{\Sigma_{s_2}^*}$  con altos valores de energía se encuentran muy por encima de los OAs y los GOL. Los orbitales  $\beta_{\Sigma_{\pi 1}^-}$  y  $\beta_{\Sigma_{\pi 1}^+}$ , esencialmente no enlazantes, conservan una energía cercana (desciende  $\sim 0.4$  eV) a la del OM del 2gb(BVIII) libre; se ha mencionado reiteradamente, pero es importante decir que este par de orbitales apoyan la propuesta de los enlaces por puente de hidrógeno intramolecular, N12---H1 y N12'---H1'. Los niveles energéticos de cada uno de los OMs presentados para ambos conjuntos de espín,  $\alpha$  y  $\beta$ , se encuentran en la figura 5.47.

Complementando los resultados ya discutidos, se puede referir que en los orbitales de menor energía  $\alpha_{\Sigma_s}$ ,  $\alpha_{\Sigma_{sCl}}$ ,  $\beta_{\Sigma_s}$  y  $\beta_{\Sigma_{h_+}}$  hay una mayor participación de los OAs de los Cl14 y Cl14', éstos son inferiores energéticamente a los OAs del ion metálico y sus coeficientes de contribución al orbital son mayores, pues el halógeno es más electronegativo que el Co(II) y por tanto los OMs tienen una forma muy parecida a los OAs del ligante. Recíprocamente, en los antienlaces correspondientes, por ejemplo  $\alpha_{\Sigma_s^*}$  y  $\beta_{\Sigma_s^*}$ , el OA de menor energía contribuye en menor proporción al orbital de antienlace y por tanto los OMs de antienlace se asemejan más al OA 4s del ion metálico que es menos electronegativo.

#### INTERACCIONES TIPO $\pi$

Hasta el momento han sido analizado las interacciones tipo  $\sigma$  entre los OA  $d$  del metal y orbitales  $s$ ,  $p^\sigma$  y  $\frac{1}{2}n^{\xi}$  del ligante, no obstante, en el capítulo 4 se hizo énfasis en la importancia de la aromaticidad del ligante; además los resultados de las poblaciones NBO para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  indican que la coordinación con el ion metálico contribuye al incremento de la deslocalización en la fracción bencimidazólica (sección 5.2.5). El análisis confirma que sí hay formación de enlaces de tipo  $\pi$  entre los OAs del ion metálicos y los OMs de los ligantes de 2gb y los OAs tipo  $p$  de los cloros.

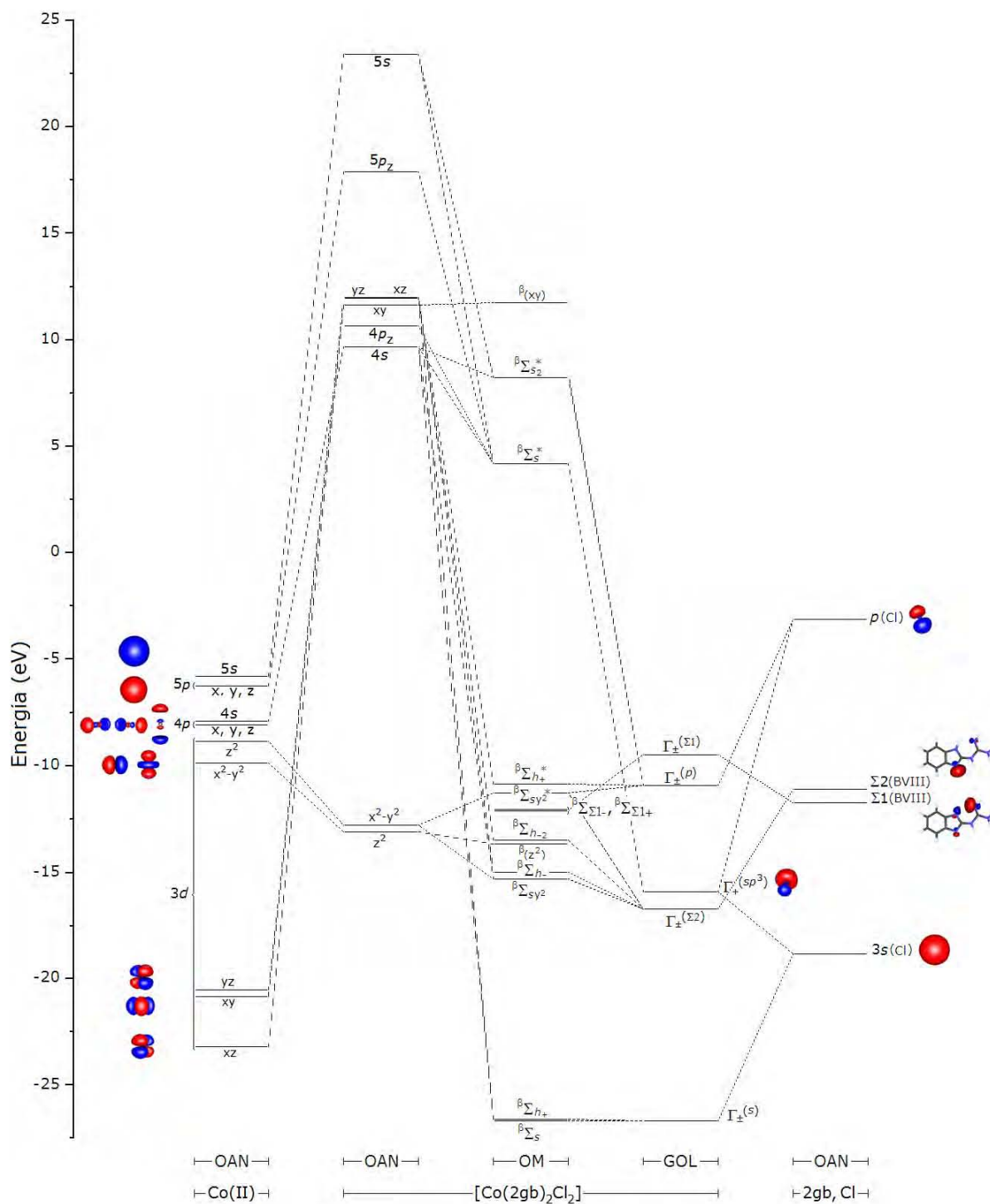


Figura 5.46. Diagrama de interacción de orbitales sólo  $\sigma$  (conjunto  $\beta$ ). No se incluye la ocupación orbital.

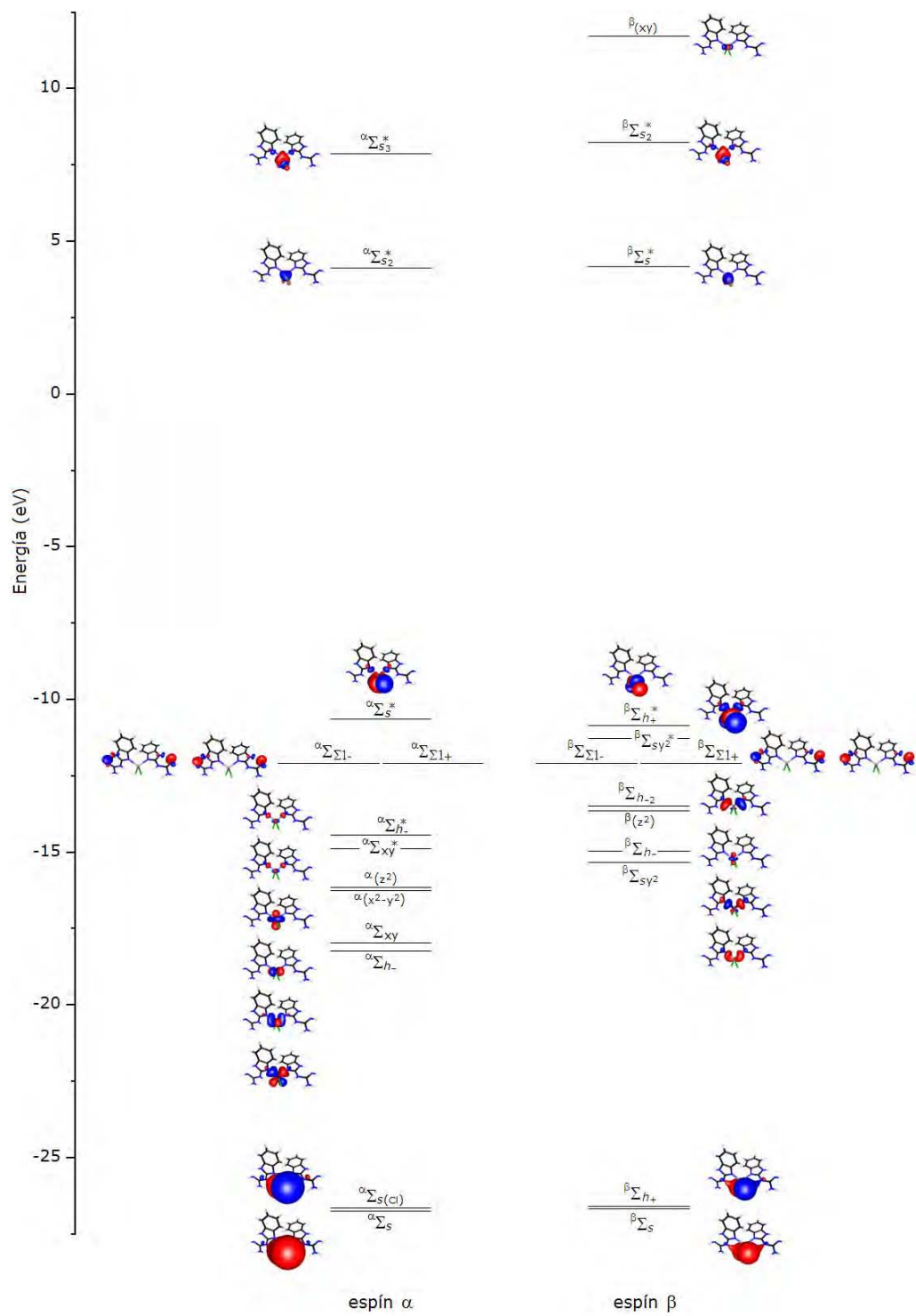


Figura 5.47. Diagrama de OMs, espines  $\alpha$  y  $\beta$ , para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ .

Utilizando como base la expresión (5.4), la función de onda de un OM tipo  $\pi$ ,  $\xi\Pi_i$ , quedaría expresada, de forma general, como:

$$\psi_i = \sum a_{\lambda_i} \frac{1}{2} n_i^{(Co)} \pm \sum b_{\mu} \psi_i^{2gb} \pm \sum c_{\nu} \psi_i^{Cl} \quad (5.19)$$

donde  $a_{\lambda_i}$ ,  $b_{\mu}$  y  $c_{\nu}$  son los coeficientes de contribución,  $\psi_i^{2gb}$  las funciones de onda tipo  $\pi$  de los ligantes de 2gb (BVIII, BVIII'),  $\psi_i^{Cl}$  las funciones de onda de los átomos de cloro (Cl14, Cl14') y para expresar dicha función como dependiente de los OAs del ion metálico y de los OMs de los ligantes, una vez efectuadas las transformaciones  $\psi(\phi^{OEN}) \rightarrow \psi(\phi^{OA})$ , cada OM queda expresado como

$$\psi_i = \sum \lambda_i \phi_{\lambda}^{Co} \pm \mu_i \Gamma^{(2gb)} \pm \nu_i \Gamma^{(Cl)}, \quad (5.20)$$

en donde  $\lambda_i$ ,  $\mu_i$  y  $\nu_i$  son los coeficientes de expansión del orbital molecular,  $\phi_{\lambda}^{Co}$  los OAs del ion metálico,  $\Gamma^{(2gb)}$  y  $\Gamma^{(Cl)}$  los GOL construidos a partir de la suma de las funciones de onda  $\pi$ ,  $\psi_{\Pi_i}$ , de los OMs de los ligantes, siempre y cuando cumplan con las características adecuadas de simetría. Cada GOL ( $\pi$ ) de los ligantes está formado por las posibles combinaciones de un determinado OM, del isómero BVIII:

$$\Gamma_+^{(\Pi)} (A) = \mu_i (\psi_{\Pi_i} + \psi_{\Pi_i'})_{Ligante}, \quad (5.21)$$

$$\Gamma_-^{(\Pi)} (B) = \mu_i (\psi_{\Pi_i} - \psi_{\Pi_i'})_{Ligante}. \quad (5.22)$$

Los resultados de composición de los OMs tipo  $\pi$  se encuentran en la tabla D.17. Dichos OMs presentan generalidades y diferencias entre ambos conjuntos de espín. En el conjunto  $\alpha$  participan los cinco orbitales 3d del ion metálico, en tanto que en el conjunto  $\beta$  solamente los hacen los orbitales  $3d_{xy}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$ . Son importantes ciertas observaciones, dependiendo del conjunto.

Conjunto  $\alpha$ . i) Los OA  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  interviene en los OMs tipo  $\sigma$  pero, contra la regla, también lo hace en los tipo  $\pi$ . ii) El orbital  $3d_{xy}$  forma híbridos con los orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$ , estos últimos no participan en la formación de los OMs tipo  $\sigma$ . iii) Los OAs  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  contribuyen mezclándose y formando híbridos. iv) El OA  $3d_{yz}$  también contribuye a los OMs  $\pi$  participando en forma pura.

Conjunto  $\beta$ . i) El OA  $3d_{xy}$  que permanece como no enlazante en la

formación de los OMs tipo  $\sigma$ , participa en forma híbrida en los tipo  $\pi$ . ii) El orbital  $3d_{xy}$  se mezcla con los orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$ , este último no participa en la formación de los OMs tipo  $\sigma$ . iii) Los OAs  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$  forman entre sí dos híbridos, de los cuales sólo uno participa en la formación de los OMs.

Son 21 OMs tipo  $\pi$  para cada conjunto de espín, donde los orbitales  $\xi\Pi_1$ - $\xi\Pi_{10}$  y  $\xi\Pi_{16}$ - $\xi\Pi_{21}$  muestran una importante participación de distintos OMs altamente deslocalizados del 2gb y en  $\xi\Pi_{11}$ - $\xi\Pi_{15}$  las interacciones  $\pi$  son con los OAs  $3p$  de Cl14 y Cl14'.

Los OMs de menor energía,  ${}^a\Pi_1$  y  ${}^a\Pi_2$ , exhiben una amplia deslocalización que involucra los átomos N1, C2, N3, C7, C8, C9, N10, C11, N12 y N13 que en términos del modelo NBO proviene de una mezcla de enlaces y medios pares electrónicos tipo  $\pi$  sobre los OEN  $\pi_{N3-C9}$ ,  $\pi_{C7-C8}$ ,  $\pi_{C11-N12}$ ,  $\frac{1}{2}n_{N1}$ ,  $\frac{1}{2}n_{C2^*}$ ,  $\frac{1}{2}n_{C6}$ ,  $\frac{1}{2}n_{N10}$  y  $\frac{1}{2}n_{N13}$ ; lo cual corresponde a la participación del OM  $\Pi_1$  del ligante 2gb (BVIII) (figura 5.48). Los orbitales  ${}^a\Pi_1$  y  ${}^a\Pi_2$  incluyen la contribución de los OAs del ion metálico,  $3d_{xy}$  (86%) y  $3d_{yz}$  (99%) respectivamente. Los OM  ${}^a\Pi_3$  y  ${}^a\Pi_4^n$  están deslocalizados sobre los enlaces  $\pi_{N3-C9}$ ,  $\pi_{C7-C8}$  y el medio par no enlazante  $\frac{1}{2}n_{N1}$ ; y el enlace  $\pi_{C11-N12}$  y los medios pares no enlazantes  $\frac{1}{2}n_{N10}$  y  $\frac{1}{2}n_{N13}$ , equivalente a la participación del OM  $\Pi_2$  del ligante 2gb (BVIII) (figura 5.49). Los OAs  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$  se mezclan para contribuir al OM  ${}^a\Pi_3$ , formando un híbrido. El orbital  ${}^a\Pi_4^n$  es no enlazante, pues no muestra contribuciones del ion metálico y corresponde exclusivamente al GOL de sustracción del OM  $\Pi_2$  del 2gb (figura 5.53.b).

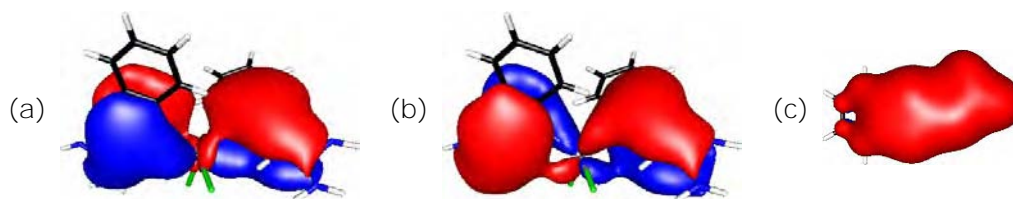


Figura 5.48. Orbitales moleculares  $\pi$  altamente deslocalizados. a)  ${}^a\Pi_1$ , b)  ${}^a\Pi_2$ , c) OM  $\Pi_1$  del ligante 2gb (BVIII), -17.464 eV.

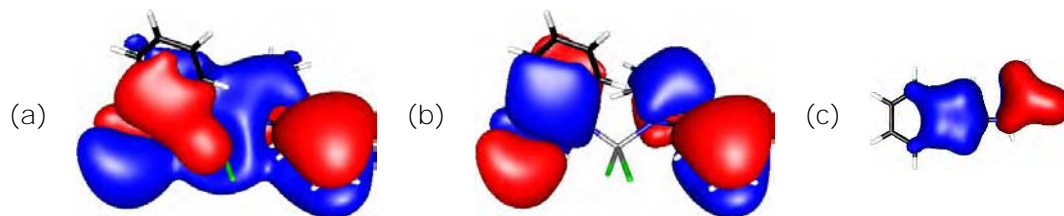


Figura 5.49. Orbitales moleculares  $\pi$ . a)  ${}^{\alpha}\Pi_3$ , a. b)  ${}^{\alpha}\Pi_4^n$ , b. e) OM  $\Pi_2$  del ligante 2gb (BVIII), -15.873 eV.

La deslocalización entre el ion metálico y los ligantes de 2gb, BVIII $\rightleftharpoons$ Co $\rightleftharpoons$ BVIII', observada en los orbitales  ${}^{\alpha}\Pi_1$ - ${}^{\alpha}\Pi_3$  como consecuencia de la coordinación, es importante y se corrobora al analizar las funciones de onda (figura 5.50) y los diagramas de contorno (figura 5.51), resultados complementarios a la discusión sobre la población electrónica (sección 5.2.5), donde se observa que la coordinación contribuye al incremento de la deslocalización en el isómero BVIII. Los diagramas de las funciones de onda de los OMs  ${}^{\alpha}\Pi_1$  y  ${}^{\alpha}\Pi_2$  muestran la formación del enlace Co-N3 ( $k_{\text{Co-N3}}$ ) y se puede corroborar la interacción metal-ligante entre un OA 3d y el N3 del 2gb. Mostrándose las curvas de los OA 3d del Co(II),  $2p_z$  del N3 y el OEN  $\pi_{\text{N3-C2}}$ , es factible comparar los cambios en la amplitud de la función debida al traslape con respecto a las funciones originales y de la región bajo la curva en la zona enlazante Co-N3.

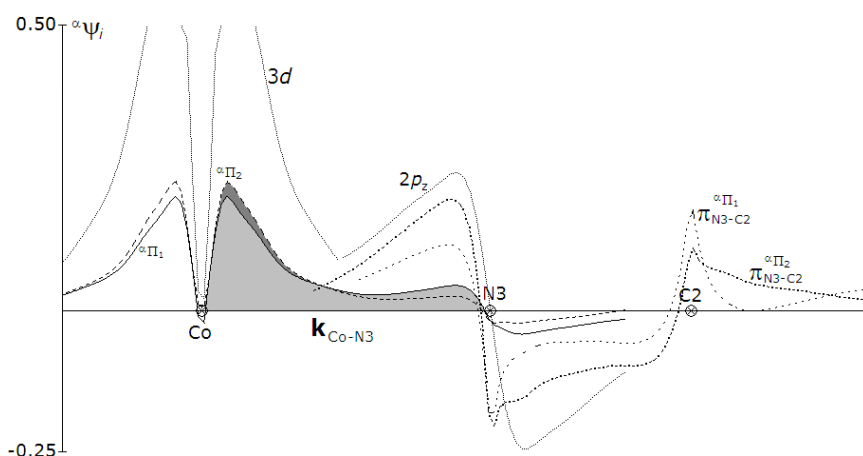


Figura 5.50. Diagrama de la función de onda para el enlace Co-N3 en los OMs  ${}^{\alpha}\Pi_1$  (—) y  ${}^{\alpha}\Pi_2$  (- - -). Incluye el medio par electrónico  $\frac{1}{2}n_{\text{N12}}$  y el OEN tipo  $\sigma$  N1-H1 (- - -) y los OA  $1s_{\text{H1}}$  y  $2s_{\text{N12}}$  ( $\cdot \cdot \cdot$ ).

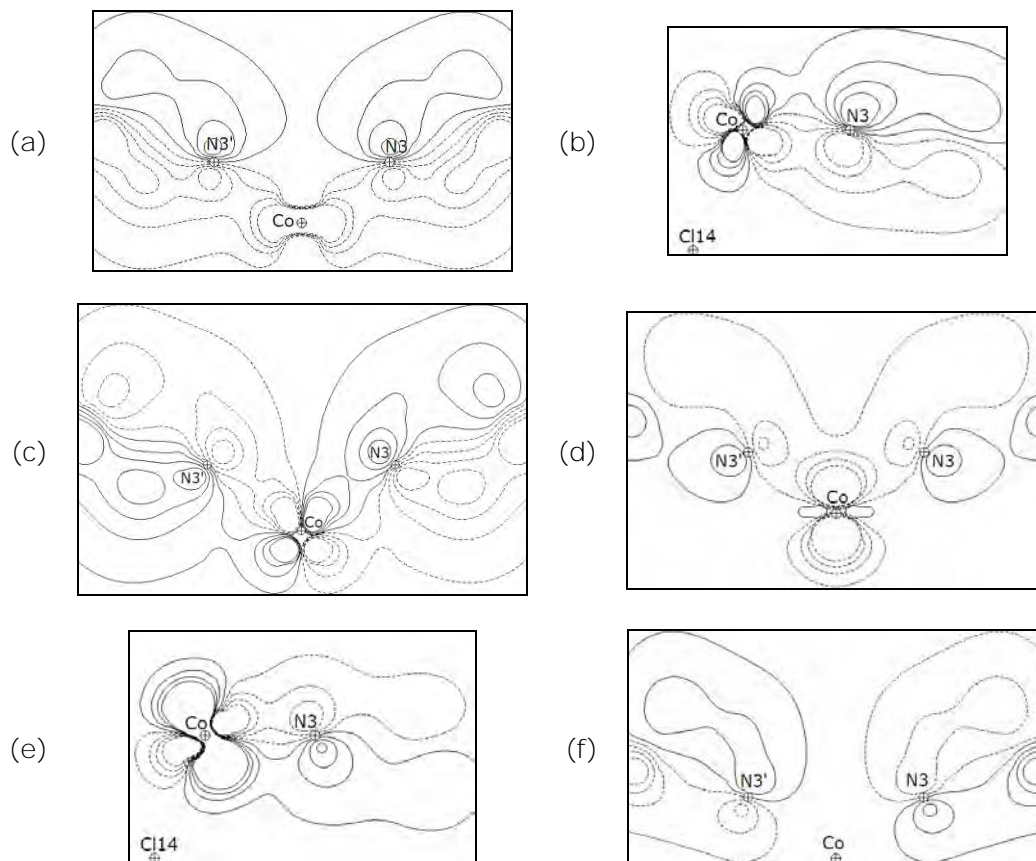


Figura 5.51. Diagramas de contorno. a)  ${}^{\alpha}\Pi_1$ . b)  ${}^{\alpha}\Pi_1$ , corte horizontal sobre el enlace Co–N3. c)  ${}^{\alpha}\Pi_2$ . d)  ${}^{\alpha}\Pi_3$ . e)  ${}^{\alpha}\Pi_3$ , corte horizontal sobre el enlace Co–N3. f)  ${}^{\alpha}\Pi_4^n$ . Línea continua = (+), línea punteada = (-).

El conjunto  $\alpha$  también incluye otro tipo de orbitales, los cuales cuentan con la contribución de OMs tipo  $\pi$  altamente deslocalizados por parte de los ligantes de 2gb, pero sin tener traslape con los OAs del ion metálico, como los orbitales  ${}^{\alpha}\Pi_4^n$ - ${}^{\alpha}\Pi_6^n$  (figura 5.52). Análogamente, en el conjunto  $\beta$  se tiene el grupo de OMs  ${}^{\beta}\Pi_1^n$ - ${}^{\beta}\Pi_4^n$  y  ${}^{\beta}\Pi_6^n$  (figura 5.53). En ambos conjuntos de espín, dichos orbitales “no enlazantes” tienen una forma muy similar a la de los GOL que los constituyen. En el orbital  ${}^{\beta}\Pi_5$  (figura 5.53) participan los OAs del metal  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$ , que se mezclan para formar un híbrido.



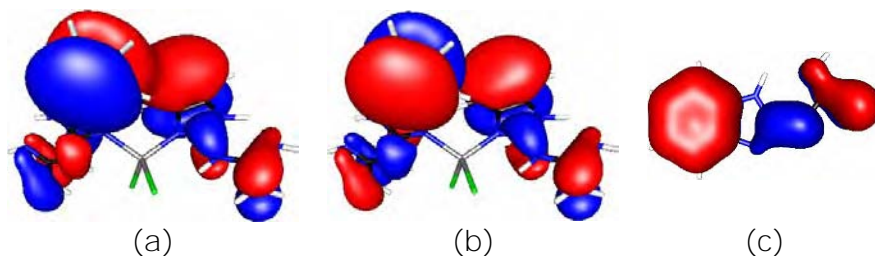


Figura 5.52. Orbitales moleculares  $\pi$  de espín  $\alpha$ . a)  ${}^{\alpha}\Pi_5^n$ , a. b)  ${}^{\alpha}\Pi_6^n$ , b. e) OM  $\Pi_3$  del ligante 2gb (BVIII), -13.338 eV.

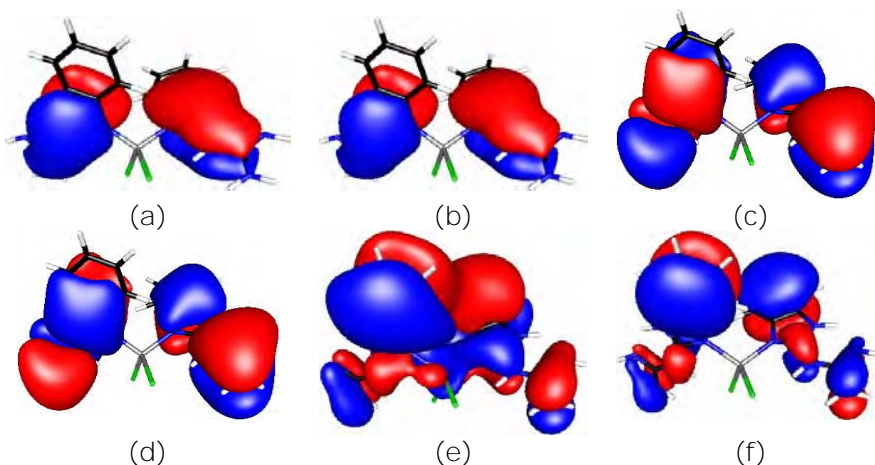


Figura 5.53. Orbitales moleculares  $\pi$  de espín  $\beta$ . a)  ${}^{\beta}\Pi_1^n$ , a. b)  ${}^{\beta}\Pi_2^n$ , b. c)  ${}^{\beta}\Pi_3^n$ , a. d)  ${}^{\beta}\Pi_4^n$ , b. e)  ${}^{\beta}\Pi_5$ , a. f)  ${}^{\beta}\Pi_6^n$ , b.

Ascendiendo en energía, los OMs están menos deslocalizados, contribuciones del 2gb y del ion metálico,  ${}^{\alpha}\Pi_7^*$ - ${}^{\alpha}\Pi_{10}^*$  (figura 5.54). Los orbitales  ${}^{\alpha}\Pi_7^*$  y  ${}^{\alpha}\Pi_{10}^*$  con participación de los OAs  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{z^2}$  y  $4p_z$  (< 2%),  ${}^{\alpha}\Pi_8^*$  con una mezcla  $xz:yz$  y  ${}^{\alpha}\Pi_9^*$  un 93%  $3d_{yz}$ . Los análogos con espín  $\beta$ ,  ${}^{\beta}\Pi_7^n$ - ${}^{\beta}\Pi_{10}$  (figura 5.55).  ${}^{\beta}\Pi_8^*$  y  ${}^{\beta}\Pi_{10}$  tienen contribuciones de  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$ . En  ${}^{\alpha}\Pi_7^*$ ,  ${}^{\alpha}\Pi_8^*$ ,  ${}^{\beta}\Pi_7^n$  y  ${}^{\beta}\Pi_8^*$  participa el OM  $\Pi_5$  del 2gb y en  ${}^{\alpha}\Pi_9^*$ ,  ${}^{\alpha}\Pi_{10}^*$ ,  ${}^{\beta}\Pi_9^n$  y  ${}^{\beta}\Pi_{10}$  lo hace  $\Pi_6$ . En los diagramas de contorno de las funciones de onda para  ${}^{\alpha}\Pi_7^*$ - ${}^{\alpha}\Pi_{10}^*$  y  ${}^{\beta}\Pi_8^*$ , se puede ratificar la naturaleza antienlazante de las funciones, así como la coordinación a través del sistema  $\pi$  del 2gb (figuras 5.56-5.58). El orbital  ${}^{\beta}\Pi_{10}$  es de naturaleza enlazante.

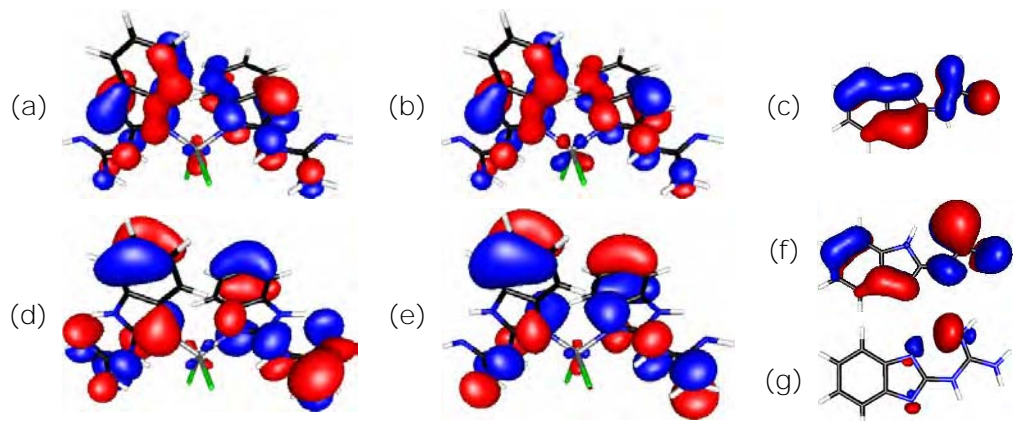


Figura 5.54. Orbitales moleculares  $\pi$ . a)  $\alpha\Pi_7^*$ , a. b)  $\alpha\Pi_8^*$ , b. c) OM  $\Pi_5$  de BVII). d)  $\alpha\Pi_9^*$ , b. e)  $\alpha\Pi_{10}^*$ , a. OMs  $\Pi_6$  (f) y  $\Sigma_1$  (g) de BVIII.

Figura 5.55. Orbitales moleculares  $\pi$ . a)  $\beta\Pi_7^n$ , a. b)  $\beta\Pi_8^*$ , b. c)  $\beta\Pi_9^n$ , b. d)  $\beta\Pi_{10}$ , a.

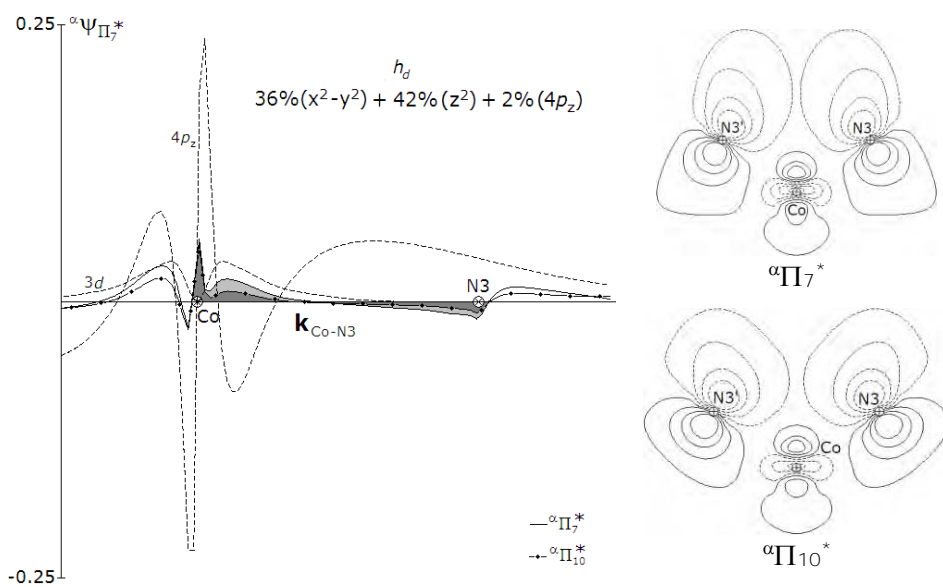
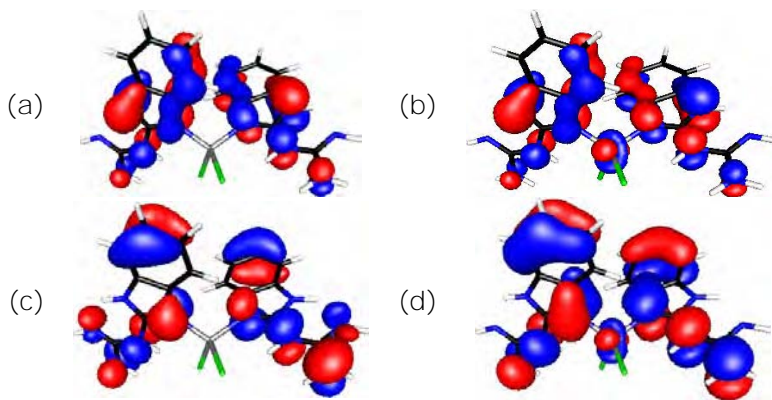


Figura 5.56. Diagrama de la función de onda para el enlace Co–N3 en los OMs  $\alpha\Pi_7$  (—) y  $\alpha\Pi_{10}$  (- - -) incluyendo los OAs contribuyentes (línea punteada).

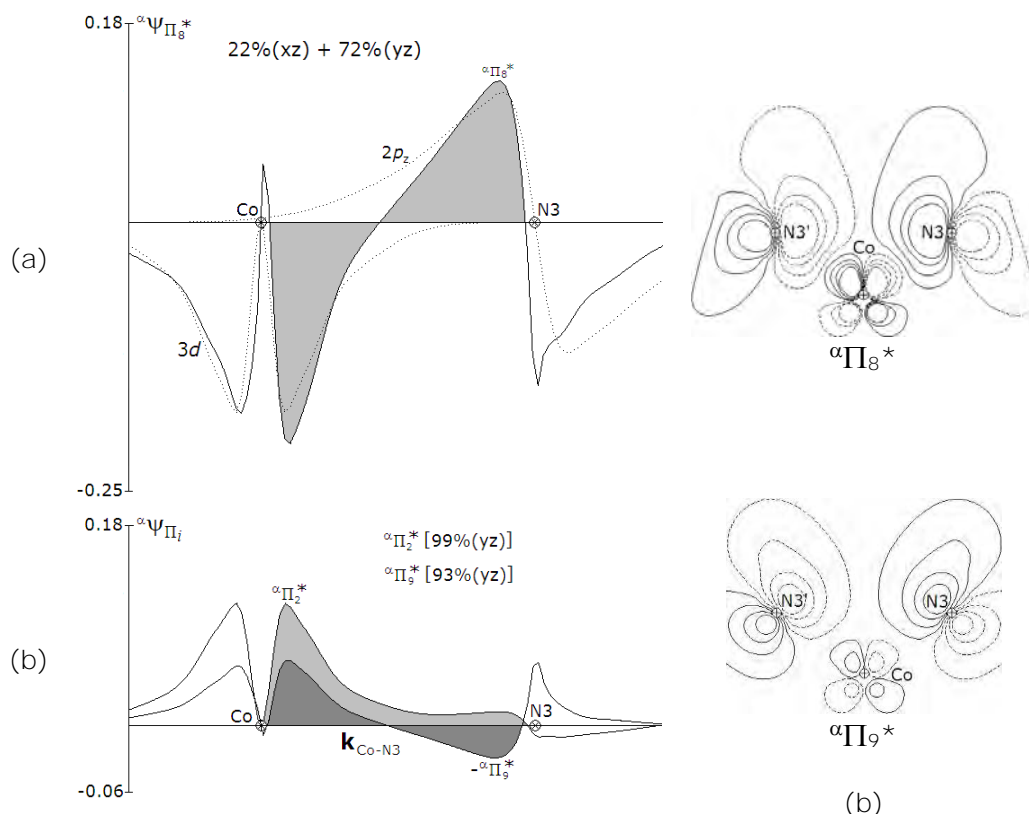


Figura 5.57. Diagramas de contorno y de la función de onda para los orbitales moleculares  $\alpha\Pi_8^*$  (a) y  $\alpha\Pi_9^*$  (b). Graficado a lo largo del enlace Co-N3. En (a) se incluyen las funciones de los OAs  $3d$  del Co(II) y  $2p_z$  del N3 (líneas punteadas). En (b) las curvas corresponden a los orbitales complementarios,  $\alpha\Pi_2^*$  y  $\alpha\Pi_3^*$ , se observa su similitud y la naturaleza enlazante y antienlazante de éstos.

Un punto a destacar es la contribución del OM  $\Sigma 1$  por parte del 2gb en los OMs  $\alpha\Pi_9^*$  y  $\beta\Pi_9^*$  (figura 5.58), lo cual contribuye a reforzar la propuesta del enlace por puente de hidrógeno, N12---H1 (N12'---H1'), observándose nuevamente la interacción entre el medio par electrónico localizado sobre N3,  $\frac{1}{2}n_{N3}$ , y el antienlace N1-H1 ( $\frac{1}{2}n_{N12} \rightarrow \sigma^*_{N1-H1}$ ), discutido anteriormente.

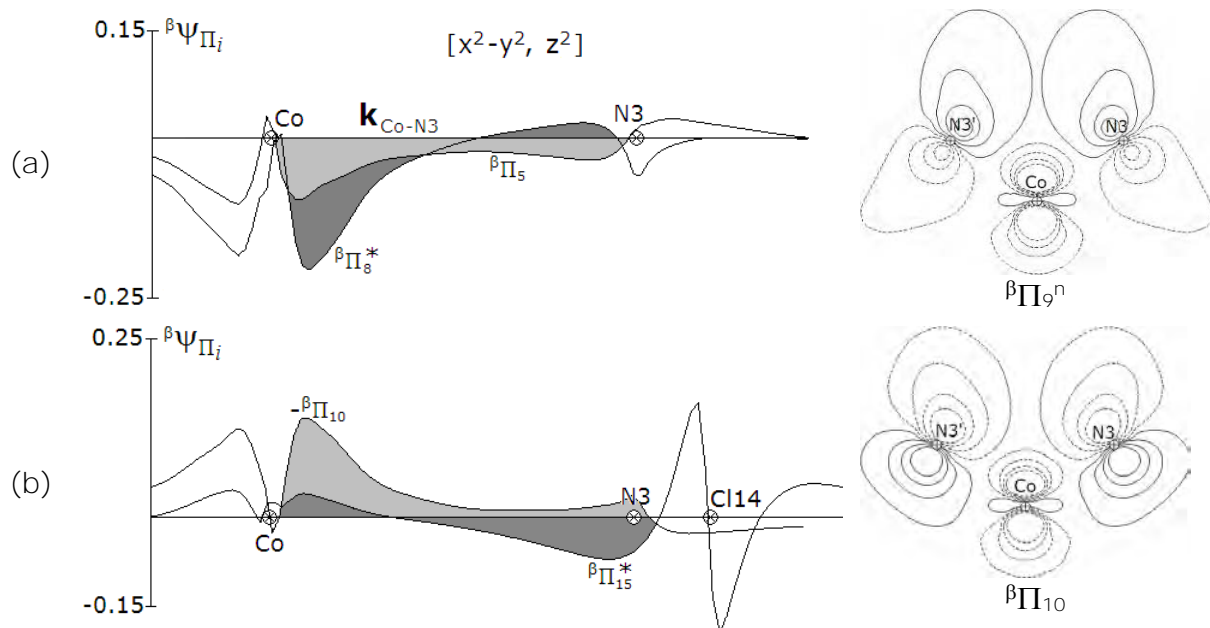


Figura 5.58. Diagramas de la función de onda y de contorno para los enlaces Co-N3 y Co-Cl14 en los OMs: a)  $\beta\Pi_5$  y  $\beta\Pi_8^*$  y b)  $\beta\Pi_9$  y  $\beta\Pi_{10}^*$ . En (b) se puede observar la diferencia entre una función de onda para un enlace Co-N $^n$  y otro Co-Cl $^{3p}$ , dado que las funciones base de los OAs del nitrógeno y el cloro difieren en que los orbitales de valencia de éstos tienen un diferente número cuántico principal,  $n$ :  $n_N = 2$  y  $n_{Cl} = 3$ .

Se han presentado OMs tipo  $\pi$ , en los cuales toman parte los dos ligantes de 2gb; sin embargo, también se tiene la coordinación de los átomos de cloro (Cl14 y Cl14'), lo cual genera otro conjunto de orbitales:  $\alpha\Pi_{11}$ - $\alpha\Pi_{15}^*$  (figura 5.59) y  $\beta\Pi_{11}^*$ - $\beta\Pi_{15}^*$  (figura 5.60). En ambos conjuntos, las contribuciones del ion metálico son mezclas de OAs:  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  ( $\alpha\Pi_{11}$ ,  $\alpha\Pi_{12}^*$ ,  $\alpha\Pi_{16}^*$ ),  $3d_{xy}$  y  $3d_{x^2-y^2}$  ( $\alpha\Pi_{13}^*$ ) y  $3d_{xy}$  con  $3d_{z^2}$  ( $\alpha\Pi_{15}^*$ );  $3d_{xy}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$  ( $\beta\Pi_{12}^*$ ,  $\alpha\Pi_{14}^*$ ),  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$  ( $\beta\Pi_{15}^*$ ). Por su parte, los átomos de cloro participan en forma pura o también con algunas mezclas de orbitales:  $3p_z$  ( $\alpha\Pi_{11}$ ,  $\alpha\Pi_{14}^*$ ),  $3p_x$  y  $3p_y$  ( $\alpha\Pi_{12}^*$ ,  $\alpha\Pi_{13}^*$ ),  $3p_x$ ,  $3p_y$  y  $3p_z$  ( $\alpha\Pi_{15}^*$ );  $3p_x$  y  $3p_y$  ( $\beta\Pi_{11}^*$ ,  $\beta\Pi_{13}^n$ ),  $3p_z$  ( $\beta\Pi_{12}^*$ ),  $3p_y$  y  $3p_z$  ( $\alpha\Pi_{14}^*$ ),  $3p_x$ ,  $3p_y$  y  $3p_z$  ( $\alpha\Pi_{15}^*$ ). Las gráficas de la función de onda y los diagramas de contorno 2D para dichos orbitales se encuentran en la figura 5.61 y se puede observar la naturaleza de las funciones (antienlazante o enlazante), la participación de los OAs  $p$  de los cloros y la diversidad en la mezcla de OAs por parte del Co(II).

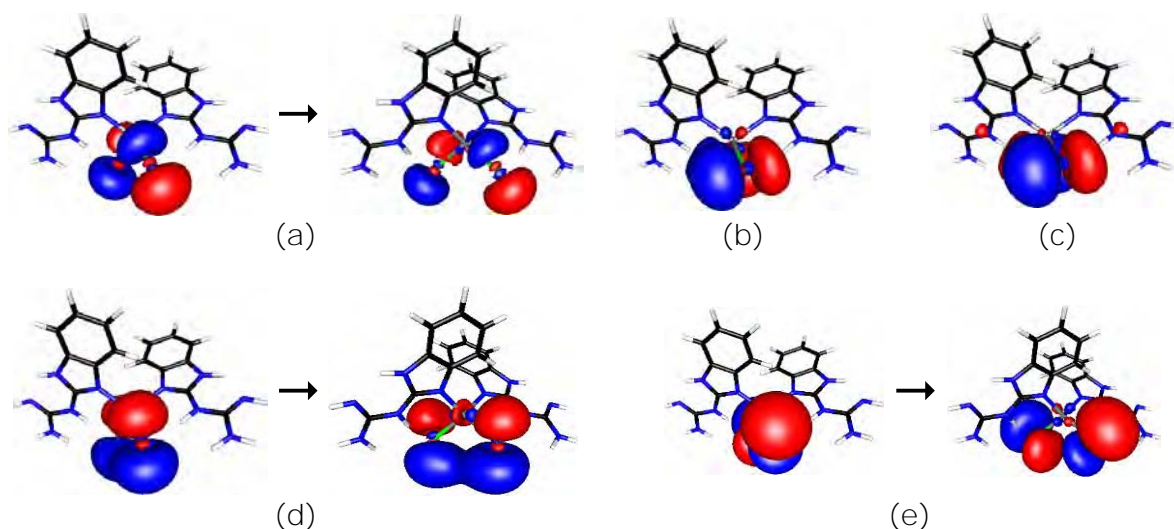


Figura 5.59. Orbitales moleculares  $\pi$  que incluyen a los átomos de cloro de espín  $\alpha$ . a)  ${}^{\alpha}\Pi_{11}$ . b)  ${}^{\alpha}\Pi_{12}^*$ . c)  ${}^{\alpha}\Pi_{13}^*$ . d)  ${}^{\alpha}\Pi_{14}^*$ . e)  ${}^{\alpha}\Pi_{15}^*$ .

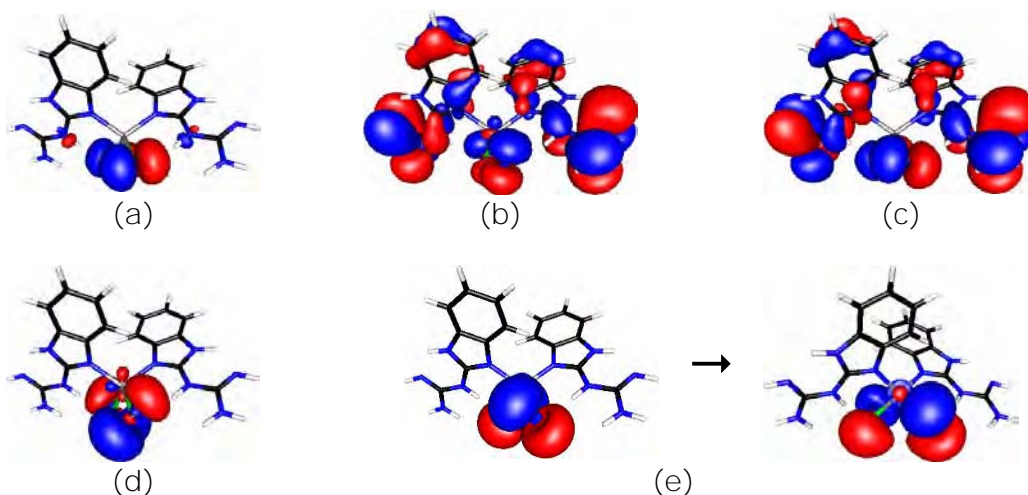


Figura 5.60. Orbitales moleculares  $\pi$  con participación de los átomos de cloro de espín  $\beta$ . a)  ${}^{\beta}\Pi_{11}^*$ . b)  ${}^{\beta}\Pi_{12}^*$ . c)  ${}^{\beta}\Pi_{13}^n$ . d)  ${}^{\beta}\Pi_{14}^*$ . e)  ${}^{\beta}\Pi_{15}^*$ .

Los siguientes orbitales  $\alpha$  y  $\beta$  son muy similares y con una importante presencia del OM  $\Pi_7$  del 2gb (figura 5.62);  ${}^{\alpha}\Pi_{16}^n$ ,  ${}^{\alpha}\Pi_{17}^n$  y  ${}^{\beta}\Pi_{17}^n$  son de naturaleza no enlazantes y  ${}^{\beta}\Pi_{16}^*$  cuenta con la participación de los OAs  $3d_{xy}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$  del ion metálico.

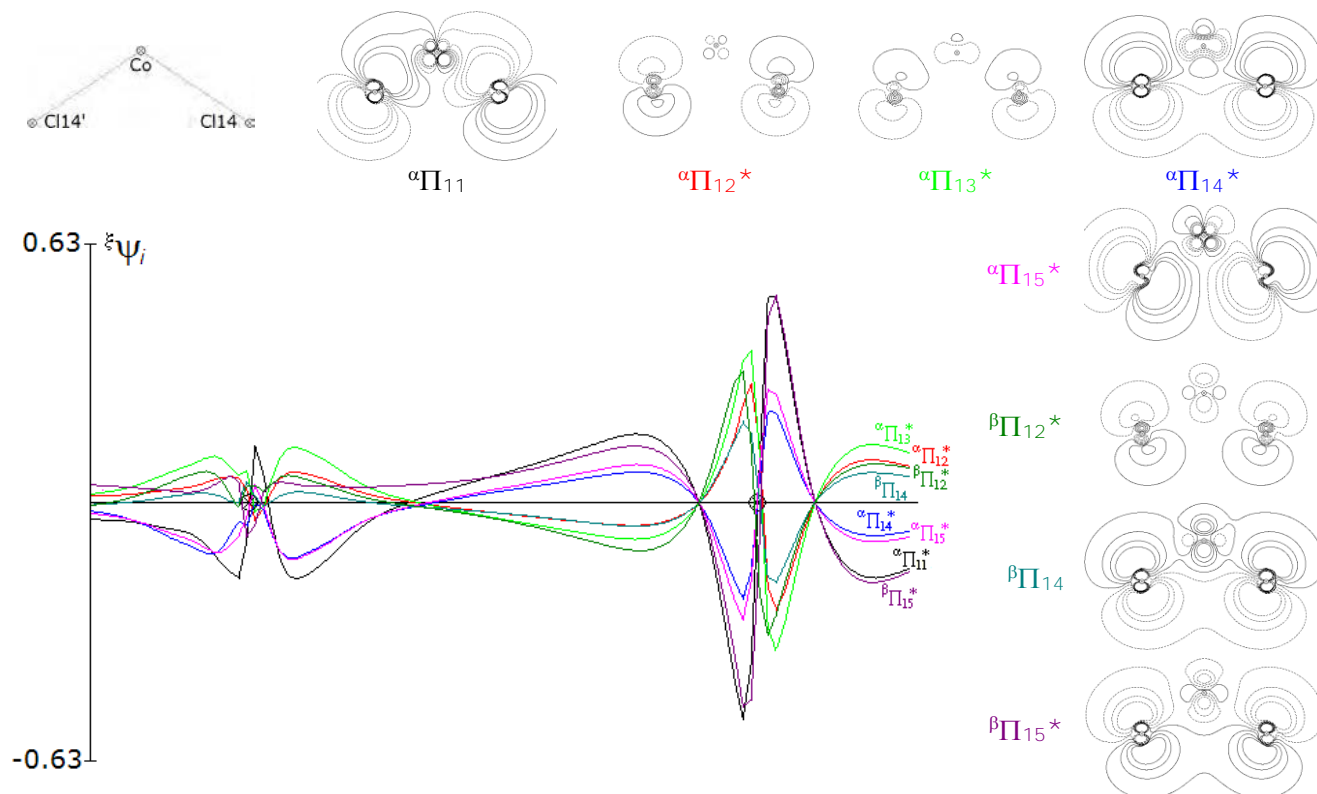


Figura 5.61. Gráficas de las funciones onda para los OMs  $\pi$  con contribuciones Co(II)-Cl.

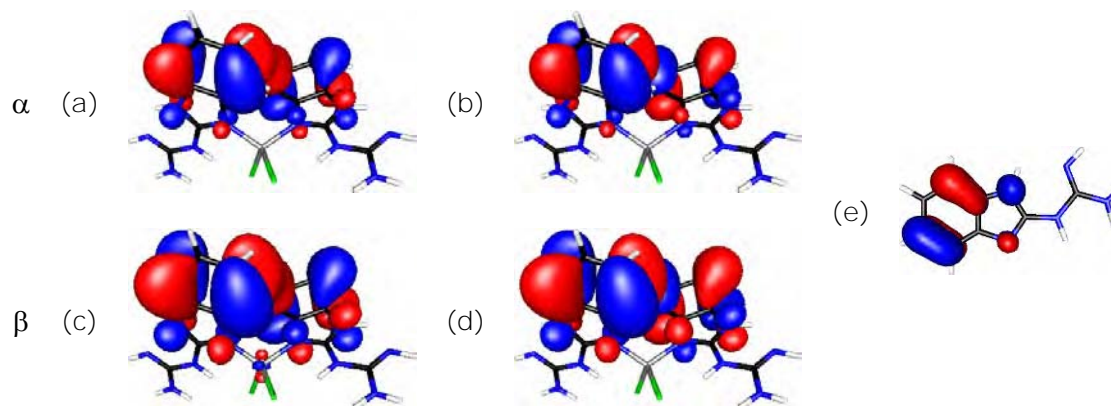


Figura 5.62. Orbitales moleculares  $\pi$  de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . a)  ${}^{\alpha}\Pi_{16}^n$ , a. b)  ${}^{\alpha}\Pi_{17}^n$ , b. c)  ${}^{\beta}\Pi_{16}^*$ , a. d)  ${}^{\beta}\Pi_{17}^n$ , b. e)  $\Pi_7$ , -8.166 eV.

En los diagramas de interacción orbital tipo  $\pi$  para los conjuntos,  $\alpha$  y  $\beta$ , se observan las interacciones entre los OAs del Co(II) y los cloros, y los OMs del 2gb (figura 5.63); las cuales dan lugar a la formación de los OMs de enlace, no enlace y antienlace. Se pueden constatar las generalidades y diferencias entre ambos

conjuntos de espín, mencionadas al comienzo de la sección; la participación de los OAs  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$  (conjunto  $\alpha$ ) y  $3d_{xy}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$  (conjunto  $\beta$ ). En la formación de los orbitales  $\Pi$ , los OAs localizados sobre el ion metálico contribuyen formando híbridos de la simetría adecuada para traslaparse con el sistema  $\pi$  del ligante de 2gb y con los OAs  $3p$  de los átomos de cloro. Solamente el OA  $3d_{yz}$  se traslapa con el sistema  $\pi$  del 2gb ( $\Pi 1$  y  $\Pi 6$ ) para formar los OMs  $\Pi 2$  y  $\Pi 9^*$ . Las combinaciones de los OAs localizados sobre el ion metálico son:

a) Conjunto  $\alpha$ :  $xy: x^2-y^2$ ,  $xy: z^2$ ,  $xz: yz$ ,  $x^2-y^2: z^2$  y  $x^2-y^2: z^2: p_z$ .

b) Conjunto  $\beta$ :  $x^2-y^2: z^2$  y  $xy: x^2-y^2: z^2: p_z$ .

#### ORBITALES FRONTERA

El sistema estudiado es de capa abierta con tres electrones desapareados, por lo cual cuenta con más electrones  $\alpha$ , así al analizar los orbitales frontera SOMO,  ${}^{\alpha}\Psi_S$ , y LUMO,  ${}^{\alpha}\Psi_L$ , y los niveles contiguos (SOMO-n,  ${}^{\alpha}\Psi_{S-n}$ , y LUMO+1,  ${}^{\alpha}\Psi_{S+1}$ ) haciendo uso de las ecuaciones (5.4) y (5.5), se tiene que las funciones de estos dos conjuntos pueden generalizarse como

$${}^{\alpha}\psi_{i(L)} = \lambda_i \psi_{\Pi 8}(BVIII) \pm \lambda'_i \psi_{\Pi 8}(BVIII'), \quad (5.23)$$

$${}^{\alpha}\psi_{i(S)} = \lambda_i \psi_{\Pi 9^*}(BVIII) \pm \lambda'_i \psi_{\Pi 9^*}(BVIII'). \quad (5.24)$$

$\Pi 8$  y  $\Pi 9^*$  corresponden a los orbitales frontera del isómero BVIII no coordinado. Los orbitales a la frontera están conformados por fuertes contribuciones tipo  $\pi$  del isómero BVIII, pero sin contribuciones de los OAs del ion metálico (tabla D.18, figura 5.64). En el conjunto  $\beta$ , se tienen cuatro OMs con características similares a éstos. Los OMs  ${}^{\alpha}\Pi_{18}^n = {}^{\alpha}\Psi_{S-1}$ ,  ${}^{\alpha}\Pi_{19}^n = {}^{\alpha}\Psi_S$ ,  ${}^{\beta}\Pi_{18}^n$  y  ${}^{\beta}\Pi_{19}^n$  son orbitales de naturaleza no enlazante, pero están conformados por contribuciones  $\pi$  de enlace por parte del 2gb. Los orbitales  ${}^{\alpha}\Pi_{20}^n = {}^{\alpha}\Psi_L$ ,  ${}^{\alpha}\Pi_{21}^n = {}^{\alpha}\Psi_{L+1}$ ,  ${}^{\beta}\Pi_{20}^n$  y  ${}^{\beta}\Pi_{21}^n$  son igualmente de naturaleza no enlazante, pero con aportaciones  $\pi$  de antienlace localizadas sobre los ligantes de 2gb. En la figura 5.64 se muestra el diagrama de OMs para los  ${}^{\alpha}$ SOMO y  ${}^{\alpha}$ LUMO.

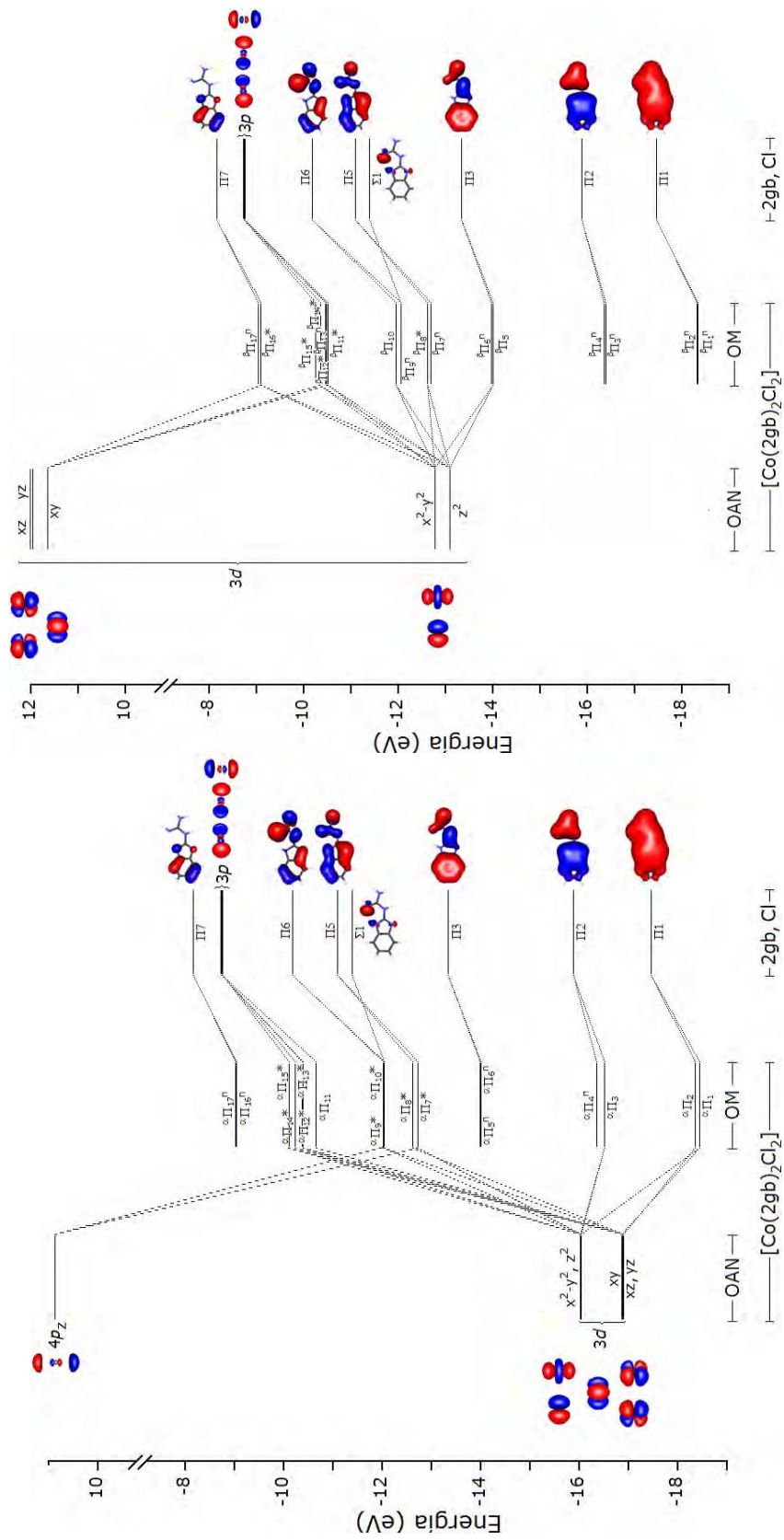


Figura 5.63. Diagramas de interacción orbital para los OMs tipo  $\pi$  de los conjuntos  $\alpha$  y  $\beta$ .



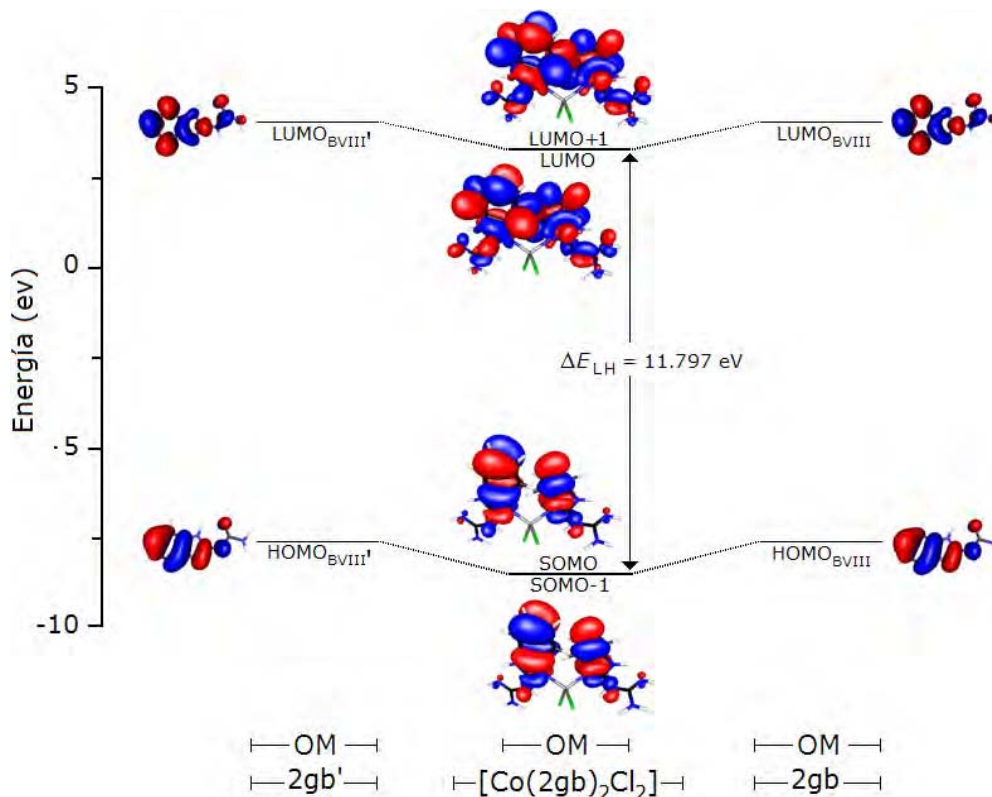


Figura 5.64. Diagrama de la interacción de los orbitales SOMO y LUMO del ligante al formar los orbitales frontera del compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ .

Empleando el teorema de Koopmans,<sup>+++++</sup> expresión (4.26), la energía de ionización para el sistema estudiado  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  es  $E_I = -\epsilon_{19} = 8.488$  eV y el  $\Delta E_{\text{LH}} = 11.797$  eV (figura 5.64). El orbital SOMO está directamente involucrado con el proceso de ionización y éste se vería afectado por el cambio en la ocupación electrónica, generándose variaciones en la estructura molecular. Así, analizando los resultados del porcentaje del carácter del OM por OEN,  $\varphi_i$  (tabla 5.9), se tiene que el carácter del orbital es 53% antienlazante en los enlaces N3-C9, N3'-C9', C4-C5, C4'-C5', C7-C8 y C7'-C8'; 40% no enlazante sobre los carbonos C6 y C6'; y 8% enlazante. Estos valores sugieren que la ionización del electrón del SOMO, afectaría considerablemente los enlaces mencionados, pues son los que contribuyen principalmente al carácter del orbital.

<sup>+++++</sup> Nota de pie de página ++, pág. 124.

Tabla 5.9. Porcentaje del carácter del orbital en SOMO y LUMO para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , al nivel RHF/3-21G

OM Carácter	SOMO		LUMO	
	<i>No enlazante</i>	<i>Antienlazante</i>	<i>No enlazante</i>	<i>Antienlazante</i>
C2			8.2	
C2'			8.2	
C6	10.7			
C6'	10.7			
N3-C9		14.1		
N3'-C9'		14.1		
C4-C5		6.2	12.3	12.3
C4'-C5'		6.2	12.3	12.3
C7-C8		5.4	9.7	9.7
C7'-C8'		5.4	9.7	9.7
Total	39.5	52.5	33.2	52.10

Para complementar los resultados, en el apéndice C se incluyen los datos del porcentaje de carácter de enlace para cada OM (tablas C.21).

#### 5.2.7. HÍBRIDOS ATÓMICOS<sup>386-389, 391-394</sup>

Un punto substancial de este análisis ha sido la reiterada mención de mezclas de los OAs localizados sobre el ion metálico. Éste es un hecho fundamental para la forma y la simetría de los OMs, así como para interpretar ciertas peculiaridades de ellos. Generalmente, los conjuntos de orbitales híbridos son equivalentes y simétricos; sin embargo, para la molécula estudiada se trata de orbitales híbridos no equivalentes, dado que los orbitales atómicos constituyentes no están distribuidos equivalentemente en el conjunto.

Lo relevante de los híbridos mencionados está en que las mezclas se constituyen por los cinco OAs  $3d$  ( $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $x^2-y^2$  y  $z^2$ ), primordialmente, con cierta participación de los OAs  $4s$  y  $4p$  ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). Las mezclas son en distintas y variadas combinaciones, dando lugar a la formación de orbitales híbridos,  $h_i$ , cuya función de onda se da bajo la expresión

$$h_i = \lambda_i \phi_\lambda \pm \mu_i \phi_\mu \pm \nu_i \phi_\nu \dots \quad (5.25)$$

donde  $\lambda_i$ ,  $\mu_i$ ,  $\nu_i$  son los coeficientes de expansión del orbital híbrido,  $\phi_\lambda$ ,  $\phi_\mu$ , y  $\phi_\nu$  los diferentes OAs del ion metálico. Así, mediante la adición y sustracción de las funciones de onda individuales, los orbitales híbridos adquieren la forma adecuada para cada caso en particular (tablas 5.10 y C.22).

Tabla 5.10. Composición de los orbitales híbridos  $d$

Híbrido	Composición	Vista frontal	Vista superior	OM en el que participa
$h_+$	$= \lambda_1 \phi_{yz} + \mu_1 \phi_{xz}$			$\alpha \Pi_{11}^*$ , $\alpha \Pi_{15}^*$ , $\beta \Sigma_{h_+}$ , $\beta \Sigma_{h_+}^*$
$h_-$	$= \lambda_2 \phi_{yz} - \mu_2 \phi_{xz}$			$\alpha \Sigma_{h_-}$ , $\alpha \Sigma_{h_-}^*$ , $\beta \Sigma_{h_-}$ , $\beta \Sigma_{h_-}^*$ , $\alpha \Pi_8^*$ , $\alpha \Pi_{12}^*$
$h_{sx}$	$= \lambda_1 \phi_s + \mu_1 \phi_{xy}$			$\alpha \Sigma_{sx}$ ( $= \alpha \Sigma_s$ ), $\alpha \Sigma_s^*$ , $\beta \Sigma_s^*$
$h_{sy}$	$= \lambda_2 \phi_s - \mu_2 \phi_{xy}$			
$h_{sx^2}$	$= \lambda_1 \phi_s + \mu_1 \phi_{x^2-y^2}$			$\beta \Sigma_{sy^2}$ , $\beta \Sigma_{sy^2}^*$
$h_{sy^2}$	$= \lambda_2 \phi_s - \mu_2 \phi_{x^2-y^2}$			
$h_{xy}$	$= \lambda_1 \phi_{xy} + \mu_1 \phi_{x^2-y^2}$			
$h_{x^2-y^2}$	$= \lambda_2 \phi_{xy} - \mu_2 \phi_{x^2-y^2}$			$\alpha \Pi_1$ y $\alpha \Pi_{13}^*$
$h_{xy+r^2}^{(a)}$	$= \lambda_1 \phi_{xy} + \mu_1 \phi_{z^2}$			
$h_{xy-r^2}^{(a)}$	$= \lambda_2 \phi_{xy} - \mu_2 \phi_{z^2}$			$\beta \Pi_{14}^*$
$h_{y^2}$	$= \lambda_1 \phi_{x^2-y^2} + \mu_1 \phi_{z^2}$			
$h_{x^2}$	$= \lambda_2 \phi_{x^2-y^2} - \mu_2 \phi_{z^2}$			$\alpha \Pi_3$ , $\beta \Pi_5$ , $\beta \Pi_8^*$ , $\beta \Pi_{10}$ , $\beta \Pi_{15}^*$
$h_{x^2 p_z}$	$= -\lambda_1 h_x - \mu_1 4 p_z$			$\alpha \Pi_7^*$ , $\alpha \Pi_{10}^*$

(continúa en la página siguiente)

Tabla 5.10. (continuación)

Híbrido	Composición	Vista frontal	Vista superior	OM en el que participa
$h_{z^2-y^2}$	$= \lambda_1\phi_{xy} + \mu_1\phi_{x^2-y^2} + \nu_1\phi_{z^2}$			$\beta\Pi_{14}^*$
$h_{x^2-z^2}$	$= \lambda_1\phi_{xy} + \mu_1\phi_{x^2-y^2} - \nu_1\phi_{z^2}$			$\beta\Pi_{16}^*$
$h_{z^2+xy}$	$= \lambda_1\phi_{xy} - \mu_1\phi_{x^2-y^2} + \nu_1\phi_{z^2}$			$\beta\Pi_{12}^*$

(a) La denominación proviene de la componente angular  $3d_{z^2} = 3z^2 - r^2$ .

Si bien en la sección 5.2.5 se examinaron los cinco OEN de valencia localizados sobre el ion metálico, estos fueron mostrados como entidades híbridas fijas equivalente a los OAs puros y como un resultado inalterable del método NBO. Sin embargo, es oportuno precisar que se consideró relevante presentar los híbridos atómicos independientemente, debido a que en la literatura no se encontraron referencias sobre la hibridación entre OAs  $d$ , así como por las bastedad y diversidad encontrada al analizar a fondo los resultados del cálculo.

Sobre los híbridos presentados, en forma general, se puede decir que su participación en la formación de los OMs  $\sigma$  y  $\pi$  (espín  $\alpha$  y  $\beta$ ) depende de la simetría y la disponibilidad de los OAs localizados sobre el Co(II). La diferencia en la hibridación entre los dos conjuntos de espín es atribuible a los contrastes de origen entre ambos, como por ejemplo la diferencia en los valores de los OAs.

Los OAs  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  forman los dos híbridos  $h_+$  y  $h_-$ , tanto en el conjunto de espín  $\alpha$  como en el de espín  $\beta$ ; sin embargo,  $\beta h_+$  y  $\beta h_-$  son de mayor energía que  $\alpha h_+$  y  $\alpha h_-$  (figura 5.65), diferencia atribuible a la separación de espín. Los orbitales  $\beta d_{z^2}$  y  $\alpha d_{z^2}$  son esencialmente de no enlace y conservan una energía extremadamente cercana a la del OA del que se origina. Las diferencias más significativas entre ambos conjuntos, se dan en el comportamiento de los orbitales  $\beta d_{x^2-y^2}$  y  $\beta d_{xy}$ . Mientras que  $\alpha d_{x^2-y^2}$  es un orbital no enlazante,  $\beta d_{x^2-y^2}$  si participa en el traslape y  $\beta d_{xy}$  permanece como de no enlace, en tanto que  $\alpha d_{xy}$  si contribuye a la coordinación. El orbital  $\beta d_{xy}$  es el OM de mayor energía.

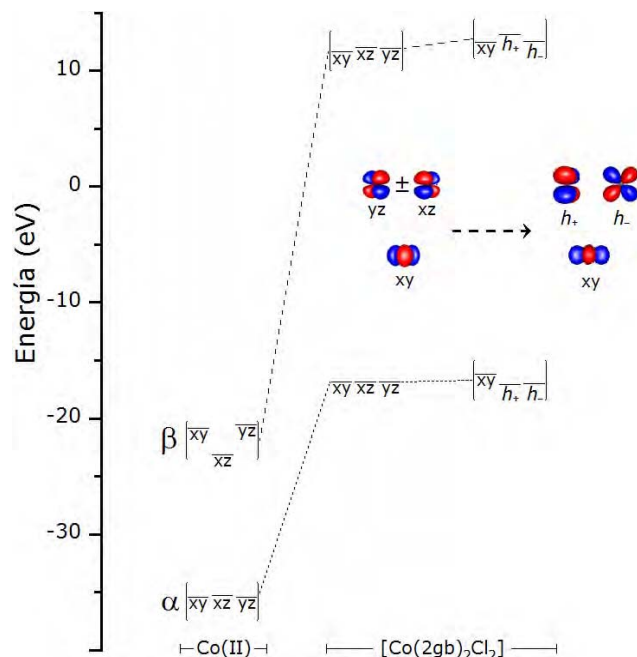


Figura 5.65. Comparación de la energía,  $\varepsilon_i$ , de los OA  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  con los orbitales híbridos  $h_+$  y  $h_-$  de ambos conjuntos de espín  $\alpha$  y  $\beta$ .

### 5.3. ANÁLISIS ESTÉRICO

El método NBO ha introducido el concepto de análisis estérico natural en el cual expresa la repulsión de intercambio estérico como la diferencia de energía debida a la ortogonalización orbital,<sup>230-233</sup> mediante el acoplamiento entre los orbitales de enlace natural "ortogonales" individuales (NBO = OEN) y los orbitales de enlace naturales "preortogonales" (PNBO = OENP) y así determinar los componentes estéricos o electrostáticos clásicos [ecuaciones (3.46)]. A partir de la versión NBO 5.0 se ha realizado un reemplazo sistemático de los NBOs (OEN) por los NLMOs (OMLN, *orbital molecular localizado natural*) y de este modo incorpora el acoplamiento de las repulsiones estéricas con los efectos de deslocalización descritos por las débiles "terminaciones" de los NLMOs. Así, la expresión (3.46) queda como

$$E_{int}^{NLMO} = \sum_i (F_{ii}^{NLMO} - F_{ii}^{PNLMO}) \quad (5.26)$$

En términos químicos este concepto puede tratarse como el traslape entre las contribuciones localizadas (de Lewis) y las contribuciones deslocalizadas

(no-Lewis) y sintetizarse como

$$E_{\text{int(T)}} = \sum_i (E_{\text{LW}} + E_{\text{NLW}})_i \quad (5.27)$$

$E_{\text{int(T)}}$  la energía de intercambio estérico total,  $E_{\text{LW}}$  las contribuciones localizadas de Lewis y  $E_{\text{NLW}}$  las contribuciones deslocalizadas no Lewis.

Adicionalmente NBO introduce otra particularidad consistente en efectuar una estimación relacionada con parejas de átomos, enlaces y moléculas; con fundamento en la ortogonalidad parcial que involucra solamente dos entidades simultáneamente [expresión (3.51)] y con las correcciones de NBO 5.0 a (3.51), la energía de intercambio estérico entre pares [ $dE(i-j)$ ] se transforma en

$$\Delta E_{\text{est}}^{\text{NLMO}}(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B}) = E_{\text{int}}^{\text{NLMO}}(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B}) - [E_{\text{int}}^{\text{NLMO}}(\mathbf{A}) + E_{\text{int}}^{\text{NLMO}}(\mathbf{B})]_{\text{ref}} \cdot \quad (5.28)$$

Si bien esta segunda aproximación es menos exacta, sí es más cercana y está más relacionada con el concepto de contacto estérico entre entidades electrónicas individuales.

Por el tipo de estructura analizada y como ésta es tratada por NBO, se consideró que ambas aplicaciones podían ser utilizadas con la convicción de que los resultados proporcionados serían razonables, los cuales son discutidos a continuación y se pueden consultar en las tablas C.23 y C.24.

Los resultados de la energía de intercambio estérico (EIE), en general, tienen comportamientos similares en ambos conjuntos de espín. La energía de intercambio estérico total,  $E_{\text{int(T)}}$ , determinada por la expresión (5.26) (tabla 5.11) mostró un valor total de 987.49 kcal/mol/mol (espín  $\alpha$ ) y 986.72 kcal/mol (espín  $\beta$ ), que proviene mayormente de la contribución neta de repulsión de los dos ligantes de 2gb (1,039.88 kcal/mol,  $\alpha$ ; 1,973.44 kcal/mol,  $\beta$ ). Los valores de EIE parciales,  $E_{\text{int}(i)}$ , para los átomos de carbono y nitrógeno son típicamente negativas para los OMLN de valencia y positivas para los orbitales de las capas internas. Sin embargo, para el Co(II) sí son inferiores a cero para los orbitales de valencia  $\frac{1}{2}n^\alpha(1)$ ,  $\frac{1}{2}n^\alpha(2)$ ,  $\frac{1}{2}n^\alpha(3)$ ,  $\frac{1}{2}n^\alpha(4)$ ,  $\frac{1}{2}n^\alpha(5)$ ,  $\frac{1}{2}n^\beta(1)$  y  $\frac{1}{2}n^\beta(2)$  y muy superiores a cero para los orbitales internos como  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$  y  $3p_z$  (en ambos conjuntos de espín), pero atípicamente menores a cero para  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$  (figura 5.66). Los anterior puede atribuirse no a un comportamiento anómalo en

sí mismo, sino más bien a que el Co(II) es un elemento de transición y los orbitales tanto de las capas internas como los de la capa de valencia (orbitales *d*) tienen un comportamiento diferente frente a agentes externos e internos, al que tendrían los orbitales de átomos con un número atómico menor, como es el caso del carbono y el nitrógeno. De tal forma, se puede argumentar que los orbitales de capas muy internas con  $n = 1$  y  $2$ , se ven afectados en menor medida por los efectos estéricos debidos a los ligantes un vez ocurrida la coordinación.

En los átomos de cloro (Cl14 y Cl14') también hay un comportamiento diferente, para el orbital  $2s$  los valores son positivos, pero para los orbitales de valencia,  $\frac{1}{2}n^\xi(\alpha)$ ,  $\frac{1}{2}n^\xi(\beta)$ ,  $\frac{1}{2}n^\xi(\gamma)$  y  $\frac{1}{2}n^\xi(\delta)$  de ambos conjuntos ( $\xi = \alpha, \beta$ ), éstos son irregularmente mayores a cero y para los orbitales  $1s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$  son negativos (figura 5.67); sin embargo, para  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$  son ligeramente negativos (-2.32, -2.39 y -2.32 kcal/mol) en comparación con  $1s$  con un valor fuertemente menor a cero (-403.11 kcal/mol). Al parecer los orbitales externos de los átomos de cloro, Cl14 y Cl14', se ven fuertemente afectados por los efectos estéricos de la coordinación y los de capas internas como el conjunto  $2p$  se ven ligeramente estabilizados, en tanto que el orbital  $1s$  se ve fuertemente favorecido, no así el orbital  $2s$  que es afectado por la interacciones estéricas y se desestabiliza por 135.39 kcal/mol.

Tabla 5.11. Energía de intercambio estérico total,  $E_{int(t)}$ , en kcal/mol

Unidad	Espín $\alpha$	Espín $\beta$
[Co(2gb) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	987.49	986.72
Co(II)	- 9.69	- 7.02
2gb	519.94	518.35
2gb'	519.94	518.35
Cl14	- 21.35	- 21.48
Cl14'	- 21.35	- 21.48

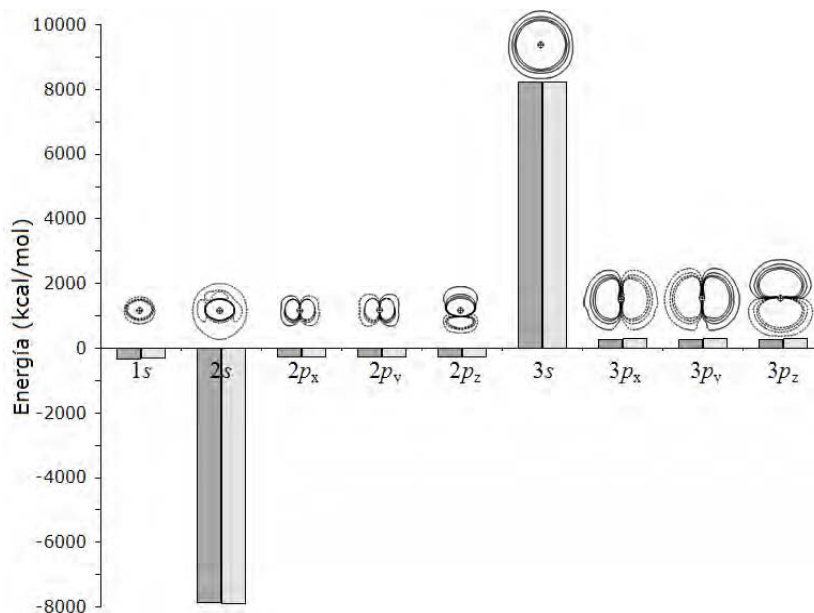


Figura 5.66. Energía de intercambio estérico,  $E_{int(l)}$ , de los orbitales internos del Co(II).

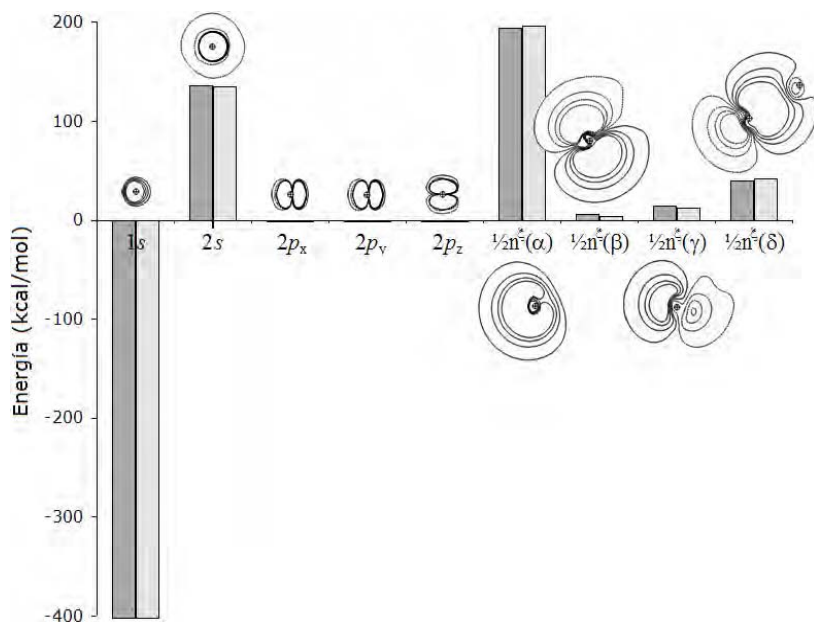


Figura 5.67. Energía de intercambio estérico,  $E_{int(l)}$ , de los orbitales (OMLN), internos y de valencia, del cloro.

Respecto a las energías de intercambio estérico entre pares (EIEP) de OMLN,  $\Delta E_{est}(A \cdots B)$ , (tablas C.25 y 5.12) determinada por la ecuación (5.28), los resultados muestran tendencias similares en ambos conjuntos de espín. El cálculo generó valores positivos para las EIEPs entre dos unidades (figura 5.68), lo cual

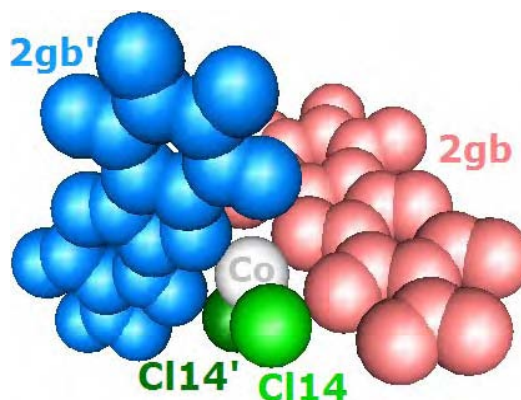


indica repulsión entre éstas. La repulsión estérica más fuerte es entre el ion metálico y el 2gb (Co(II)···2gb, Co(II)···2gb' (11.83 kcal/mol, espín  $\alpha$ ; 9.91 kcal/mol, espín  $\beta$ ), seguida por la repulsión entre el 2gb y el átomo de cloro de la misma unidad simétrica (2gb···Cl14, 2gb'···Cl14') (9.51 kcal/mol, espín  $\alpha$ ; 9.19 kcal/mol, espín  $\beta$ ), con un valor intermedio está la repulsión entre el ion metálico y el átomo de cloro 6.02 kcal/mol (espín  $\alpha$ ) y 5.04 kcal/mol (espín  $\beta$ ). Las repulsiones entre unidades distantes [2gb···2gb', 2gb···Cl14', 2gb'···Cl14 y Cl14···Cl14' (figura 5.68)] son menores a 3 kcal/mol. Se tiene la tendencia descendente: Co(II)···2gb = Co(II)···2gb' > 2gb···Cl14 = 2gb'···Cl14' > Co(II)···Cl14 = Co(II)···Cl14' > 2gb···2gb' > 2gb···Cl14' = 2gb'···Cl14 > Cl14···Cl14'

Tabla 5.12. Suma de las energías de intercambio estérico entre pares,  $\Delta E_{\text{est}}(A \cdots B)$ , donde  $A$  y  $B$  son diferentes OMLN en cada una de las unidades moleculares, en kcal/mol

Unidad	Espín $\alpha$	Espín $\beta$
Co(II) con 2gb (2gb')	11.83	9.91
Co(II) con Cl14 (Cl14')	6.02	5.04
2gb con 2gb'	2.73	2.42
2gb con Cl14	9.51	9.19
2gb con Cl14'	1.99	1.77
Cl14 con Cl14'	1.85	1.69
2gb con 2gb	223.53	223.47

Figura 5.68. Unidades intramoleculares de la esfera de coordinación [Co(2gb)2Cl2].



Un resultado con un valor elevado para la suma de las EIEPs,  $\Delta E_{\text{est}}(A \cdots B)$ , entre OMLN se obtuvo para las interacciones estéricas intra-ligante en las

unidades de 2gb y 2gb' (223.53 kcal/mol, espín  $\alpha$ ; 223.47 kcal/mol, espín  $\beta$ ), ver tablas 5.12 y C.25. Siendo las EIEPs más fuertes las ocurridas entre OMNL tipo  $\pi$ , por ejemplo la interacción estérica  $\pi_{N3-C9} \cdots \frac{1}{2}n_{N1}^{\alpha}$  (figura 5.69) con un valor de 11.64 kcal/mol (espín  $\alpha$ ) y 11.56 kcal/mol (espín  $\beta$ ). La interacción de tipo  $\sigma$ , con mayor valor de EIEP es la ocurrida entre los OMLNs  $\sigma_{C8-C9}$  y  $\sigma_{N1-C2}$  (8.63 kcal/mol, espines  $\alpha$  y  $\beta$ ) (figura 5.70). Es importante mencionar el incremento de la EIEP está en relación directa con el incremento en el traslape entre los OMLNs involucrados.

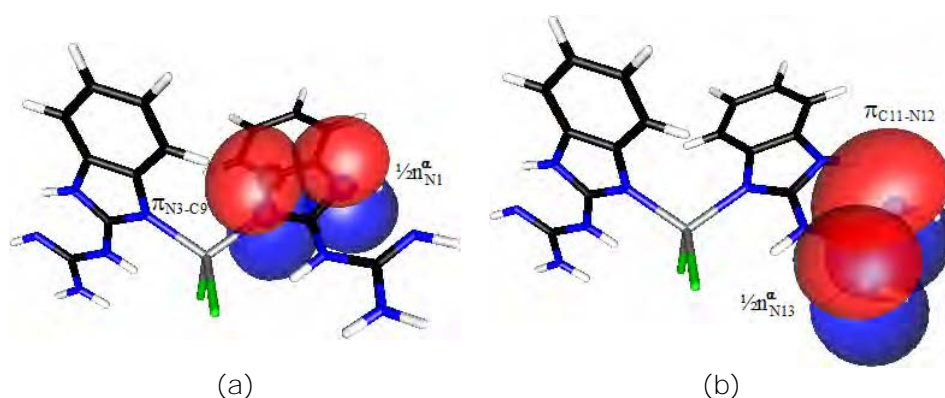


Figura 5.69. Interacciones intramoleculares con mayor energía de intercambio estérico entre pares,  $\Delta E_{\text{Est}}(A \cdots B)$ , tipo  $\pi$ . a) Interacción  $\pi_{N3-C9} \cdots \frac{1}{2}n_{N1}^{\alpha}$ ,  $\Delta E_{\text{Est}} = 11.64$  kcal/mol y  $S(\pi_{N3-C9}, \frac{1}{2}n_{N1}^{\alpha}) = 0.233$ . b) Interacción  $\pi_{C11-N12} \cdots \frac{1}{2}n_{N13}^{\alpha}$ ,  $\Delta E_{\text{Est}} = 11.50$  kcal/mol y  $S(\pi_{C11-N12}, \frac{1}{2}n_{N13}^{\alpha}) = 0.213$ .

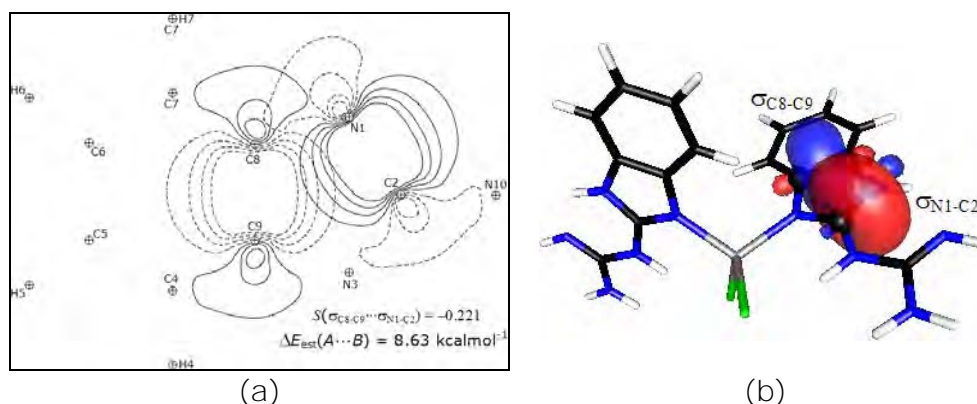


Figura 5.70. Interacción intramoleculares con mayor energía de intercambio estérico entre pares,  $\Delta E_{\text{Est}}(A \cdots B)$ , tipo  $\sigma$ . Interacción  $\sigma_{N1-C2} \cdots \sigma_{C8-C9}$ ,  $\Delta E_{\text{Est}} = 8.63$  kcal/mol y  $S(\sigma_{N1-C2}, \sigma_{C8-C9}) = -0.221$ . a) Diagrama de contorno. b) Diagrama 3D.

Los resultados permiten concluir que las interacciones estéricas más importantes en el sistema estudiado son las ocurridas al interior del propio ligante 2gb, pues éstas tienen mayores valores de EIEP que las ocurridas entre unidades diferentes. La interacción estérica  $\pi_{N3-C9} \cdots \frac{1}{2}n^{\xi}_{N1}$  (figura 5.69) presentada anteriormente es 2.13 kcal/mol mayor que la suma EIEP ocurrida entre el 2gb y el Cl14 (2gb $\cdots$ Cl14 y 2gb' $\cdots$ Cl14'). Lo cual está estrechamente relacionado con la geometría del compuesto.

Finalmente, la aplicación del análisis estérico natural sí proporciona buenos resultados para el sistema estudiado y permite explicarlo.

# ESTUDIO TEÓRICO DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON Ni(II). RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos mediante los cálculos teóricos efectuados para los compuestos de coordinación del 2gb con níquel(II). La discusión analiza las estructuras geométrica y electrónica de las esferas de coordinación correspondientes al compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}(\text{NO}_3)_2$ , en el cual el 2gb es neutro, el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb}^-)_2](\text{CH}_3\text{OH})$ , en el que el 2gb tiene carga negativa -1, (figura 1.20) y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^\bullet)_2]^{2+}$  que posee una especie radical del 2gb.

## 6.1. DETALLES COMPUTACIONALES

El estudio de los compuestos de coordinación de 2gb con níquel(II), se efectuó empleando el método MMX de PCMODELV.4.2 de Serena Software,<sup>132</sup> como una primera aproximación de la geometría para los casos en que no se tienen los parámetros experimentales (difracción de rayos-X). Los resultados obtenidos mediante el empleo de MMX o los datos experimentales, en su caso, se utilizaron para realizar el estudio electrónico (*ab initio* y DFT).

En los cálculos *ab initio* se empleó la versión PCGAMESS<sup>183</sup> del paquete GAMESS(US)<sup>184,185</sup> y en los de DFT GAUSSIAN.<sup>271</sup> El estudio analiza las esferas de coordinación de ambos compuestos:  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^-)_2]$ . La esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  se usó para analizar las diferencias a distintos niveles de cálculo, así fueron llevados a cabo cálculos a los niveles RHF, MP2 y B3LYP,

con los conjuntos 3-21G, 6-31G y 6-31G\*. Los cálculos de la optimización de la geometría de  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  se efectuaron a los niveles RHF/3-21G, RHF/6-31G, RHF/6-31G\* y B3LYP//6-31G, también se hicieron cálculos de energía a los niveles MP2/3-21G//RHF/3-21G, MP2/6-31G\*//RHF/6-31G\*\* y MP2/6-31G\*\*//RHF/6-31G\*, y aun cuando se incluyen algunos de los resultados en el apéndice éstos no serán discutidos en el presente trabajo. La optimización para  $[\text{Ni}(\text{2gb}^-)_2]$  se realizó a los niveles RHF/3-21G, RHF/6-31G y B3LYP/3-21G. Los resultados se complementaron con la determinación de las frecuencias armónicas para confirmar que las estructuras obtenidas son un mínimo verdadero y adicionalmente se utilizaron para estimar las energías vibracionales del punto cero (ZPEs, *zero-point vibrational energies*) a 298 K. El compuesto que posee una especie radical del 2gb,  $[\text{Ni}(\text{2gb}^\bullet)_2]^{2+}$ , se estudio al nivel UHF/3-21G.

La estabilización a través de orbitales  $\pi$  vecinos, la determinación del porcentaje de carácter  $p$  y la distribución de carga atómica, entre otras propiedades, se determinaron utilizando el programa NBO<sup>222-223</sup> implementado en el paquete PCGAMESS.

Los orbitales moleculares fueron generados con el programa PLTGEN.<sup>283</sup> Las estructuras, los orbitales moleculares, los diagramas de contorno y otras visualizaciones gráficas fueron realizadas con los programas GOPENMOL,<sup>284</sup> NBOVIEW<sup>287</sup> y el paquete gráfico de GAMESS.<sup>286</sup>

## 6.2. COMPUESTO $[\text{Ni}(\text{2gb})_2](\text{NO}_3)_2$

### 6.2.1. GEOMETRÍA

Empleando las coordenadas experimentales del compuesto de níquel(II)  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}(\text{NO}_3)_2$  de geometría plano cuadrada,<sup>5</sup> para efectuar el cálculo de la esfera de coordinación,  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , se consideró un ion  $d^8$  con carga 2+ y simetría  $C_i$ .

Los parámetros estructurales optimizados y las energías totales para la esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  (figura 6.1) están dados en las tablas D.1 y

D.2 del apéndice D. El análisis estructural de la geometría para el compuesto calculado se efectuó con base en la estructura de difracción de rayos-X publicada por Barba y colaboradores.<sup>5</sup> Los parámetros geométricos experimentales muestran un grupo bencimidazol esencialmente plano y un grupo guanidino ligeramente distorsionado en conformación de bote; sin embargo, los cuatro **átomos de nitrógeno (N3, N12, N3' y N12')** coordinados al ion de níquel(II), se encuentran sobre el plano.

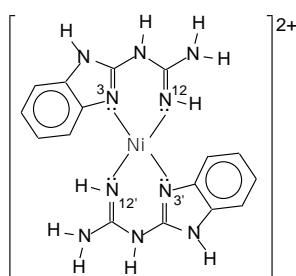


Figura 6.1. Estructura química del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ .

En este compuesto el isómero del 2gb coordinado al átomo de níquel(II), corresponde al isómero BIV. En la discusión sobre este isómero (capítulo 4), fue fundamental determinar la planaridad del grupo amino ( $-\text{N13H}_2$ ) y el nitrógeno N10H en el fragmento guanidino, así mismo es relevante en el análisis de la esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ . Es importante señalar que la planaridad del grupo amino,  $-\text{N13H}_2$ , no ha sido resuelta experimentalmente, pues los hidrógenos fueron idealizados en la estructura de rayos-X de  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ . Los resultados teóricos de la suma sigma sobre el átomo de N13,  $\Sigma\text{N13}$ , predicen un grupo amino plano ( $\Sigma\text{N13} = 360^\circ$ ) a los niveles RHF/3-21G, RHF/6-31G, B3LYP/3-21G y B3LYP/6-31G. Pero la adición de funciones de polarización tipo *d* en los átomos pesados (6-31G  $\rightarrow$  6-31G\*), favorece una conformación con un grupo amino no plano ( $\Sigma = 358^\circ$ , RHF/6-31G\*;  $\Sigma = 355^\circ$ , B3LYP/6-31G\*). En el

compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  los átomos de nitrógeno trivalentes, N10 y N12, son igualmente susceptibles de distorsionarse, pero los resultados teóricos muestran que a los niveles aquí estudiados, las sumas  $\Sigma\text{N10}$  y  $\Sigma\text{N12}$  son  $360^\circ$ .

Las geometrías obtenidas con los cálculos *ab initio*, a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G, son razonablemente buenas. La comparación de las geometrías calculadas obtenidas a dichos niveles con los datos experimentales, tienen un error promedio de 0.006 Å y 0.013 Å en longitud de enlace y  $0.13^\circ$  y  $0.16^\circ$  en ángulo de enlace; una desviación estándar de 0.015 y 0.028 Å en longitud de enlace y  $0.67^\circ$  y  $0.86^\circ$  en ángulo de enlace; observándose que los errores promedio y las desviaciones estándar en las longitudes y ángulos de enlace, entre valores calculados y experimentales, son pequeños y del mismo orden de magnitud.

Las longitudes de enlace Ni-N proporcionadas por RHF fueron más largas que las B3LYP, por el contrario las longitudes C-C y C-N obtenidas con RHF fueron más cortas que las B3LYP; en comparación con las observadas en la estructura de Rayos-X. Por otro lado, las tendencias y los valores de los ángulos de enlace resultaron muy similares para los diferentes conjuntos básicos y niveles de teoría empleados; y los valores calculados fueron cercanos a los experimentales. Los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G muestran tendencias y órdenes de magnitud similares.

De igual forma a lo observado en el análisis del ligante, el incremento en el conjunto básico, la incorporación de funciones de polarización y de los efectos de la correlación electrónica no significaron necesariamente una mejora en los parámetros geométricos. Así, considerando lo presentado y añadiendo que los resultados RHF (3-21G, 6-31G) son razonablemente buenos (valores de error promedio y desviaciones estándar, en longitudes y ángulos de enlace, pequeños y del mismo orden de magnitud) y las predicciones de planaridad de los grupos amino; se determinó utilizar ambos niveles para el estudio de los compuestos de Ni(II), eligiéndose RHF/6-31G para la siguiente discusión de resultados.

Al analizar la geometría del isómero BIV en el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , se observó que las variaciones alrededor de los valores obtenidos para el isómero

BIV no coordinado son mínimas. Las longitudes de enlace C-C, C-N, C-H y N-H del ligante en el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , tienen valores muy próximos a los observados en BIV, lo cual indica que el ligante no sufre reajustes de importancia en sus longitudes de enlace cuando éste se coordina (figura 6.2). Sin embargo, las distancias de los enlaces que involucran al nitrógeno N3 sí se ven afectadas: N3-C2 (1.314 Å), N3-C9 (1.421 Å) y C11-N12 (1.293 Å) se incrementan en 0.022, 0.020 y 0.030 Å, respectivamente. Los enlaces vecinos a éstos también se ven alterados por la coordinación, N1-C2 (1.344 Å) y C11-N13 (1.340 Å), acortándose ambos por 0.043 Å. Las longitudes de enlace del sitio de coordinación son relativamente más largas que las del ligante, Ni-N3 y Ni-N3' (1.992 Å), Ni-N12 y Ni-N12' (1.953 Å), ver las figuras 6.2 y 6.3.

Los ángulos de enlace calculados, muestran variaciones mínimas sobre los valores obtenidos para el isómero BIV no coordinado. Sin embargo, se observa que en el compuesto de coordinación, el ángulo C2-N10-C11 disminuyó en 4.77° respecto al ligante libre; esto se complementa con la disminución en la distancia N3---N12 en el ligante coordinado (2.727 Å) en relación con el ligante sin coordinar (2.979 Å), tabla 6.1. Lo anterior corrobora la propuesta de la flexibilidad del ángulo C2-N10-C11 analizada en las secciones 4.3.1 y 4.4.1.

Los ángulos de enlace N3-Ni-N12 (87.45°), N3-Ni-N3' (180.00°), N3-Ni-N12' (92.55°) y N12-Ni-12' (180.00°) en el sitio de coordinación, son cercanos o iguales a los valores experimentales y al valor ideal promedio alrededor de un átomo plano cuadrado (90°, 180°).

Tabla 6.1. Distancia N3---N12 calculada, en Å, ángulo C2-N10-C11, en grados, y diferencia de valores compuesto-ligante ( $d_{M-L}$ )

Distancia	BIV		$[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
N1---N12	2.938	2.979	2.683	2.727
$d_{C-L}$			-0.255	-0.252
C2-N10-C11	127.94	129.03	123.44	124.30
$d_{C-L}$			-4.50	-4.74



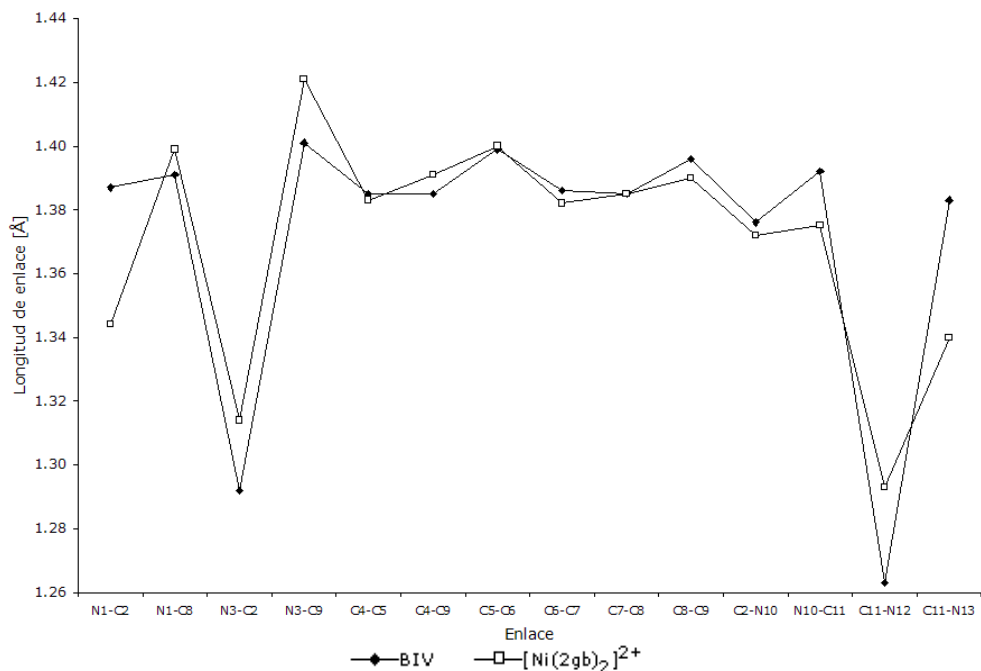


Figura 6.2. Gráfica que compara las longitudes de enlace (Å) del ligante BIV no coordinado con las del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , al nivel RHF/6-31G.

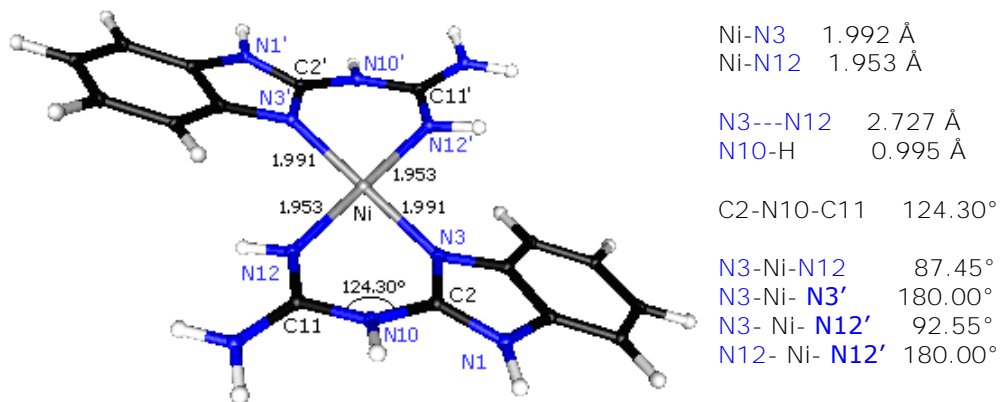


Figura 6.3. Longitudes de enlace (Å) para los enlaces Ni-N en el sitio de coordinación para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , al nivel RHF/6-31G.

### 6.2.2. ORDEN DE ENLACE

Los órdenes de enlace calculados a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , están listados en la tabla D.3 y las tendencias de ambos niveles son similares. El análisis de los resultados muestra que en el sitio de coordinación, los órdenes de enlace son inferiores a la unidad, corroborándose así la naturaleza esencialmente coordinante de los enlaces: Ni-N3 (0.294), Ni-N12 (0.322). Los resultados de orden de unión están de acuerdo con los de

longitud de enlace y, en general, no se observó una variación significativa en la geometría del ligante después de la coordinación. Para los seis enlaces del anillo bencénico, se obtuvieron valores de orden de enlace característicos para un sistema aromático (en benceno, 1.446), entre 1.365 y 1.493, mostrando mínimas variaciones en comparación con los valores analizados en el ligante no coordinado, 1.314-1.483. En el fragmento guanidínico, los valores del orden de enlace indican que en los enlaces C2-N10 (0.839), N10-C11 (0.890) y C11-N13 (1.042) el carácter es esencialmente sencillo, en forma similar a lo observado para el ligante libre (0.797, 0.798 y 0.834, respectivamente). El enlace N3-C2 (1.302) muestra una disminución notable en el carácter del enlace después de la coordinación, un decremento de -0.282 atribuible a la coordinación del nitrógeno N3 con el ion metálico. También el enlace N3-C9 (0.882) se observa un decremento de 0.163 en el carácter del enlace. En el enlace C11-N12 (1.410) se observó una disminución de -0.537 en el carácter de doble enlace, como consecuencia de la coordinación del átomo de nitrógeno N12 al ion de níquel(II). Es importante comentar que la disminución en el orden de enlace,  $\Delta\rho(i)$ , para el enlace C11-N12,  $\Delta\rho(\text{C11-N12})$ , es aproximadamente dos veces el cambio ocurrido en el enlace N3-C2 y tres veces en N3-C9 (tabla 6.2). También es importante señalar que el carácter inicial de los enlaces es esencialmente doble para N3-C2 y C11-N12, y sencillo para N3-C9; en tanto que en el caso del átomo de N3 se trata de dos enlaces y para el N12 solamente de uno.

Tabla 6.2. Orden de enlace calculado,  $\rho(i)$ , para N3-C2 y C11-N12, y diferencia,  $\Delta\rho(i) = \rho_{\text{compuesto}} - \rho_{\text{ligante}}$

Enlace	BIV		[Ni(2gb) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
N3-C2	1.522	1.584	1.281	1.302
$\Delta\rho(\text{N3-C2})$			-0.241	-0.282
N3-C9	1.012	1.043	0.836	0.882
$\Delta\rho(\text{N3-C9})$			-0.176	-0.163
C11-N12	1.795	1.947	1.380	1.410
$\Delta\rho(\text{C11-N12})$			-0.415	-0.537

Los órdenes de enlace C-H y N-H en el ligante coordinado presentan la misma tendencia y magnitud que en el ligante BIV. El orden de enlace de C4-H

(0.918,  $\Delta\rho_{C4-H} = -0.005$ ) permanece prácticamente inalterable, el resto de los enlaces ven disminuido su orden de enlace por centésimas (0.020-0.036); pero es el enlace N10-H (0.795,  $\Delta\rho_{N10-H} = -0.050$ ) el que presenta una modificación mayor. Este hecho puede estar relacionado con la desprotonación del isómero BIV en el compuesto  $[Ni(2gb^-)_2]$ , discusión que será retomada posteriormente.

### 6.2.3. CARGA ATÓMICA

En la tabla D.4 se listan las distribuciones de carga calculadas por los métodos de Mulliken y NBO para la geometría de equilibrio del compuesto  $[Ni(2gb)_2]^{2+}$ . Los resultados a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G predicen tendencias análogas con cargas parciales positivas de magnitudes similares en los átomos de hidrógeno y diferencia en las magnitudes de las cargas parciales en los átomos de carbono y nitrógeno. Los resultados de densidad de carga atómica natural (RHF/6-31G) para el ligante coordinado son similares a los de BIV (RHF/6-31G).

En general, los átomos de carbono y nitrógeno ceden densidad de carga como efecto de la coordinación; sin embargo, los átomos C4 ( $\delta^q = -0.044$ ), N3 ( $\delta^q = -0.221$ ) y N12 ( $\delta^q = -0.230$ ) atraen la densidad de carga al formar el compuesto de coordinación (tabla 6.2, figura 6.4). Un cambio importante, se observa en el valor de la densidad de carga sobre los nitrógenos que se coordinan al ion metálico: N3 ( $q = -0.763$ ) y N12 ( $q = -1.026$ ), donde se incrementó en relación con el ligante no coordinado por 0.221 y 0.230 unidades de carga, respectivamente. Empleando el concepto de electronegatividad de Pauling y comparando las electronegatividades del átomo de nitrógeno  $\chi_N^{sp^2} = 4.13$  y la del ion metálico  $\chi_{Ni^{2+}} = 1.91$ ,<sup>384</sup> se observa que la del nitrógeno es 2.16 veces la del níquel; lo cual indica que en el sitio de coordinación los electrones son atraídos con mayor fuerza por los átomos de nitrógeno N3 y N12, que son más electronegativos que el ion metálico.

Tabla 6.3. Densidad de carga neta sobre un átomo de BIV,  $q_L$ , y del  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ ,  $q_C$ . Diferencia en la densidad de carga,  $\delta^q$ , en los átomos N3, C4, N10 y N12 para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , al nivel RHF

Átomo	$q_L$		$q_C$		$\delta^q$ (a)	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
N3	-0.561	-0.542	-0.790	-0.763	-0.229	-0.221
C4	-0.222	-0.216	-0.263	-0.260	-0.041	-0.044
N12	-0.777	-0.796	-1.036	-1.026	-0.259	-0.230
H4	0.254	+0.255	0.248	+0.249	-0.006	-0.006

<sup>a</sup>  $\delta^q = q([\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}) - q(\text{BIV})$

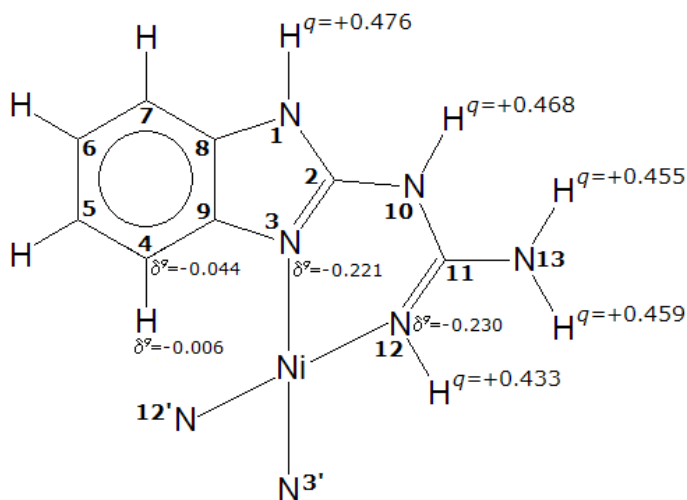


Figura 6.4. La diferencia de densidad de carga neta atraída,  $\delta^q$ , y la densidad de carga neta,  $q$ , de los hidrógenos más electropositivos del isómero BIV en el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ .

Las densidades de carga sobre los hidrógenos tuvieron variaciones mínimas con respecto al isómero BIV no coordinado. Un cambio importante ocurre en el hidrógeno H12 ( $q = 0.433$ ,  $\delta^q = 0.067$ ) enlazado al N12 que se coordina al níquel(II). Los hidrógenos de la molécula ceden densidad electrónica, pero no el hidrógeno H4 ( $\delta^q = -0.006$ ) que la atrae. Por otra parte, atendiendo a las densidades de carga sobre los hidrógenos, se observó que son los átomos H1 e H10 los más electropositivos y, por lo tanto, los más ácidos de la molécula. Característica relacionada con la desprotonación de BIV en el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb}^-)_2]$  (sección 6.3). En la discusión sobre el orden de enlace se propuso que el enlace N10-H es el que más se modifica como efecto de la coordinación y así el N10 puede desprotonarse bajo las condiciones de reacción adecuadas.

#### 6.2.4. ANÁLISIS DE POBLACIÓN

Los resultados de las energías y las ocupaciones para cada orbital atómico del níquel(II) obtenidos a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G, se encuentran en la tabla D.5 (apéndice D.).

Los resultados de población atómica natural para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , en general no muestran grandes variaciones con respecto a los obtenidos para el ligante no coordinado. Es en los átomos de nitrógeno N3 (7.763) y N12 (8.026) en los que se observa la variación de mayor magnitud; pues ambos presentan un incremento de  $0.221 e^-$  y  $0.230 e^-$ , respectivamente (RHF/6-31G). Hecho que se complementa con los de densidad de carga analizados anteriormente y se explica por la propuesta basada en la electronegatividad de Pauling (sección 6.2.3). Las poblaciones atómicas totales en los hidrógenos de  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  disminuyen entre 0.024 y 0.067 electrones, con respecto al ligante no coordinado, los resultados son congruentes con los de densidad de carga. \*\*\*\*\* Los resultados de poblaciones atómicas naturales permiten establecer una configuración electrónica natural para cada átomo, y en términos generales son muy cercanas a las configuraciones electrónicas idealizadas para las especies níquel(II) (tabla D.6), nitrógeno, carbono e hidrógeno, por ejemplo: níquel(II) =  $[\text{core}]4s^{0.29}3d^{8.12}4p^{0.01}$ , N3 =  $[\text{core}]2s^{1.37}2p^{4.39}3p^{0.01}$ , N12 =  $[\text{core}]2s^{1.43}2p^{4.58}3p^{0.01}$ .

El análisis de población permite estudiar las ocupaciones y las energías de cada orbital atómico (OA) §§§§§§§§§§ en cada uno de los átomos de la molécula. Un estudio detallado expone de manera general que en los átomos de nitrógeno y carbono las ocupaciones de los OAs del core y de valencia son mayores en magnitud a las de los OAs de mayor energía.

Dada la importancia del átomo metálico, se examinan los OAs de la capa de valencia  $3d$  y de los orbitales formalmente no ocupados  $4s$  y  $4p$  del níquel(II) (tablas D.7), los cuales son esenciales para la descripción de las propiedades

---

\*\*\*\*\* Sin embargo, comparando con lo observado en el compuesto de Co(II), analizado en el capítulo anterior, en aquel se tienen 0.025 electrones como un máximo en la disminución de población en los átomos de hidrógeno, en tanto que en el compuesto de Ni(II) son 0.024 electrones como mínimo.  
§§§§§§§§§§ Ver referencia de pie de página † en la página 188.

moleculares. En la figura 6.5 se muestran los orbitales atómicos de valencia 3d y 4s del ion de níquel(II) y se observa que los orbitales con menor energía ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{z^2}$ ) tienen una ocupación entre 1.943 y 1.992; y los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  (0.211) y 4s (0.294) con menor ocupación presenta una mayor energía.

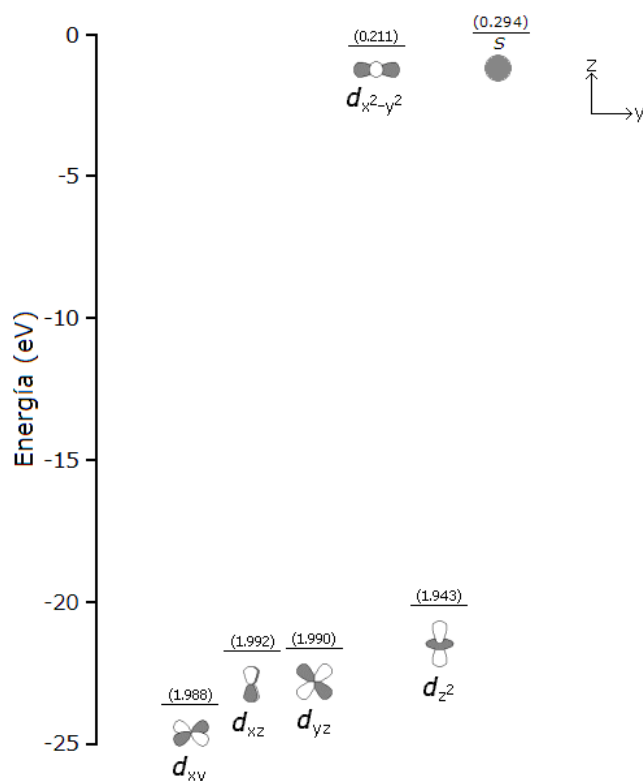


Figura 6.5. Diagrama que muestra la energía y la ocupación de los orbitales atómicos de valencia 3d y 4s del ion metálico en  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , al nivel RHF/6-31G. La energía de los orbitales,  $E^x$  (eV), y la ocupación (entre paréntesis) fueron obtenidos con el método NBO [tabla D.7].

El diagrama de los OAs localizados sobre ion metálico, antes y después de la coordinación (figura 6.6, tabla D.7), muestra como los OAs incrementan el valor de su energía al encontrarse ante las moléculas de los ligantes, 13-15 eV los 3d, 9 eV el 4s, 11 eV el  $4p_z$  y 25 eV  $4p_x$  y  $4p_y$ , aproximadamente. Este cambio en la energía de los OAs está relacionado con la afectación que sufre cada orbital por la presencia de los ligantes y depende de la geometría del compuesto formado.

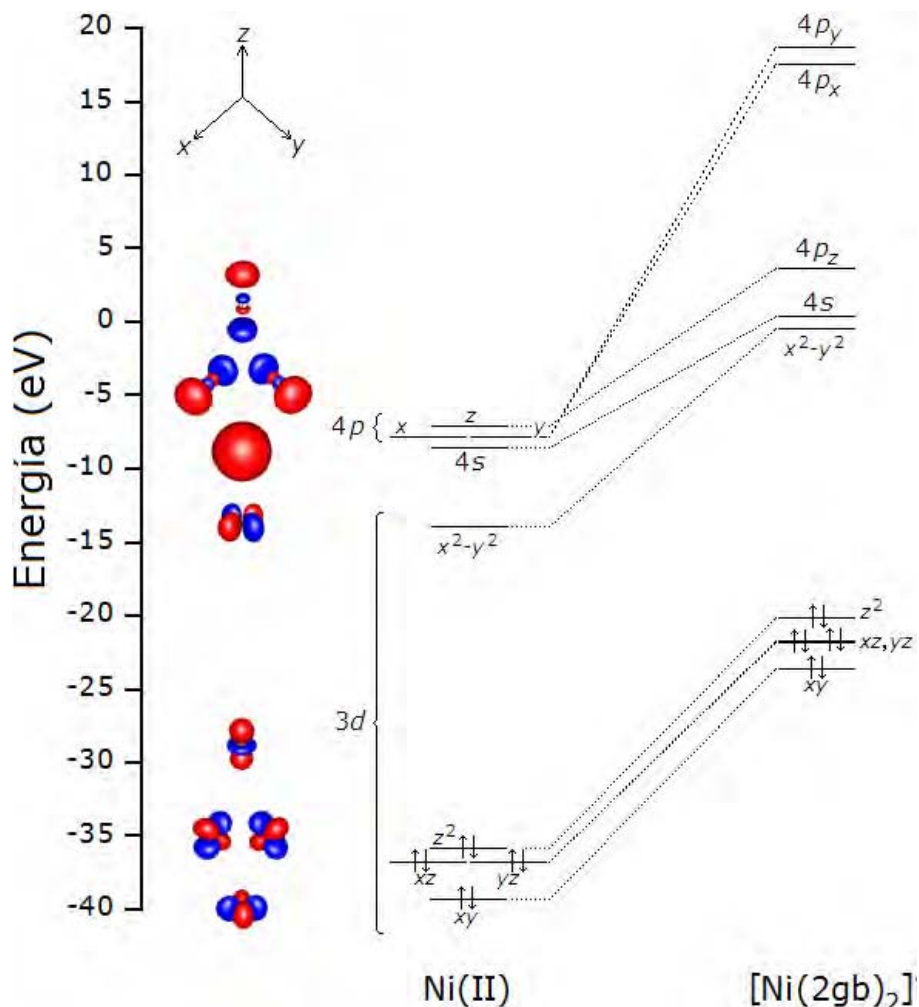


Figura 6.6. Diagrama del cambio en la energía de los OAs 3d, 4s y 4p localizados sobre el ion metálico, antes [Ni(II)] y después ([Ni(2gb)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>) de la coordinación, al nivel RHF/6-31G y obtenidos con el método NBO. Los valores de la energía de los orbitales,  $E^\Phi$  (eV), y la ocupación pueden consultarse en la tabla D.7.

Los resultados de las poblaciones de traslape de Mülliken, MAOP, (tabla D.8) muestran, en su mayoría, valores similares para el ligante libre y coordinado (figura 6.7). Los enlaces N3-C2 (0.801) y N3-C9 (0.366) disminuyen su población por 0.271 (25%) y 0.308 (46%) respectivamente, ya que el nitrógeno N3 se encuentra coordinado al ion metálico; lo anterior es congruente con lo discutido en la sección 6.2.1, donde se observó que los enlaces N3-C2 y N3-C9 se alargan después de la coordinación. El enlace C11-N12 (0.854) también disminuye por 0.481 (36%). Como una compensación, los enlaces vecinos al enlace N3-C2,

N1-C2 (0.579) y C2-N10 (0.354), se ven ligeramente aumentados por las poblaciones de traslape de Mülliken en un 52 y 67%, así como los enlaces N10-C11 (0.417) y C11-N13 (0.341). Lo cual es una evidencia de la deslocalización entre los cinco nitrógenos conjugados del sistema.

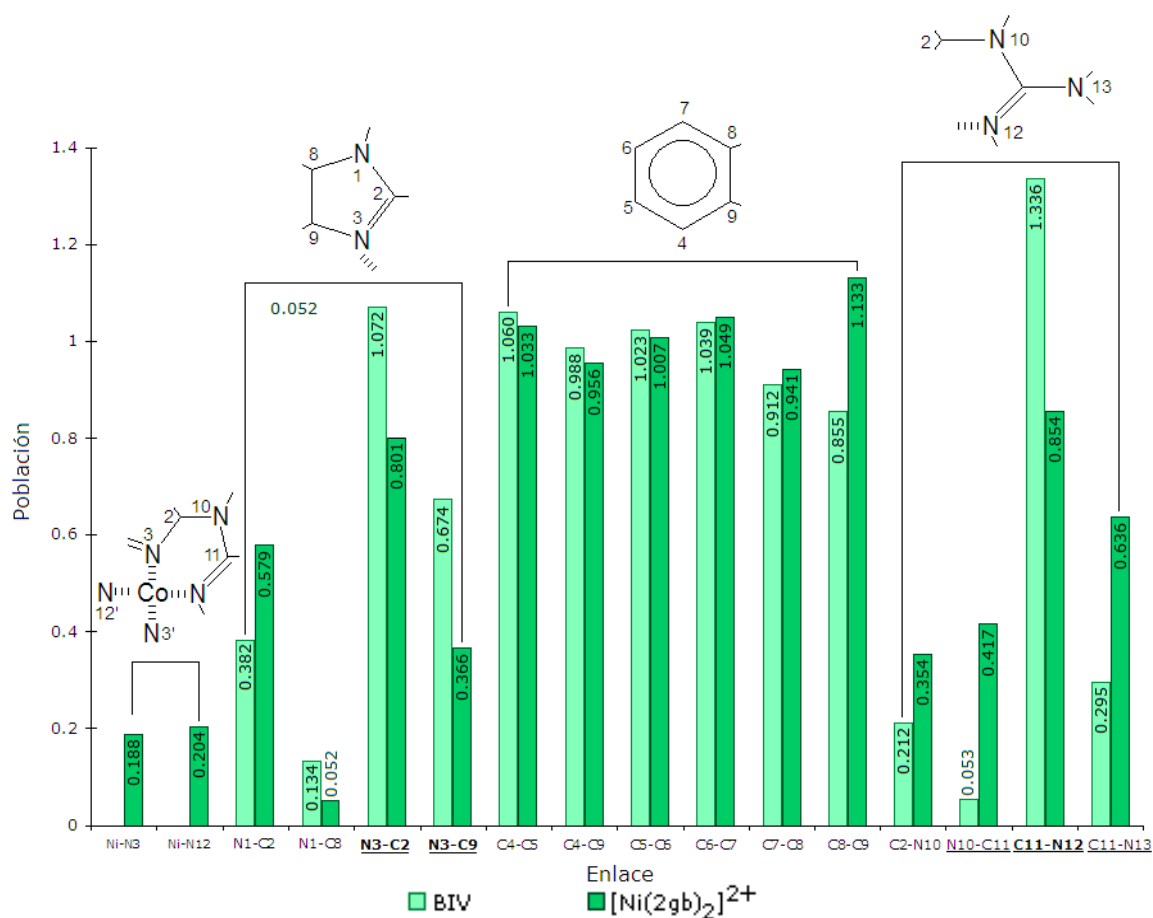


Figura 6.7. Gráfica de la población de traslape de Mulliken, MAOP, al nivel RHF/6-31G.

### 6.2.5. ANÁLISIS NBO

En las tablas D.9-D.13 se encuentran los resultados obtenidos con NBO a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G. El algoritmo del método NBO conduce a un conjunto óptimo de orbitales de uno y dos centros a partir de la estructura de Lewis químicamente idealizada; describiendo un sistema  $\sigma$  compuesto por enlaces  $\sigma_{CC}$ ,  $\sigma_{NC}$ ,  $\sigma_{CH}$ ,  $\sigma_{NH}$  y pares electrónicos libres  $n_N$  bien localizados sobre N3



y N12; y un sistema  $\pi$  situado sobre los enlaces N3-C2, C4-C5, C6-C7, C8-C9 y C11-N12, y los pares electrónicos libres  $n_N$  sobre los átomos N1, N10 y N13 (figura 6.8). En este caso, a diferencia de lo observado en el compuesto de cobalto(II), la coordinación del níquel(II) con el ligante ( $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ ) no genera cambios en el sistema  $\pi$  y, por lo tanto, éste permanece igual al estudiado para el isómero BIV en la sección 4.4.5. El análisis indica que el 98% del total de los electrones se encuentra en el conjunto de los 105 OEN fuertemente ocupados.

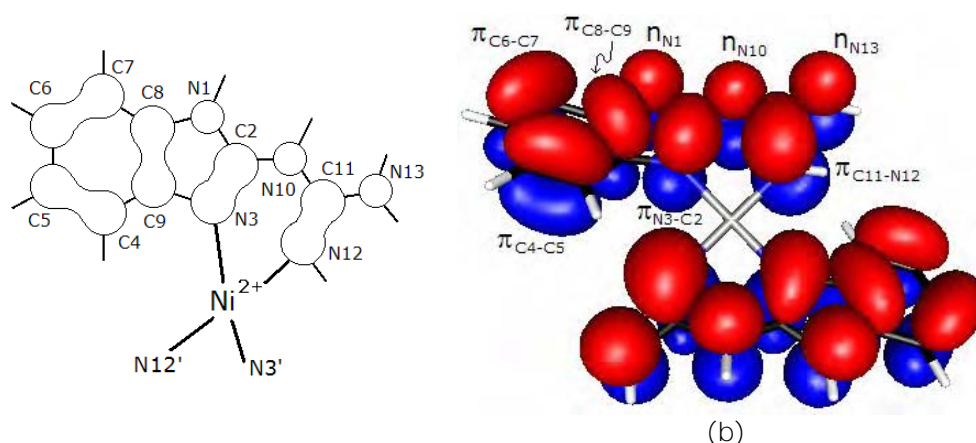


Figura 6.8. Conjunto de OEN que constituyen el sistema  $\pi$  en la esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ .

Los OEN de enlace y antienlace representan la estructura de Kekulé más probable, con poblaciones electrónicas  $1.968 < P_\sigma < 1.991 e^-$  en los enlaces  $\sigma$  y ocupaciones mínimas en el conjunto de antienlace,  $P_{\sigma^*} < 0.039 e^-$ . En tanto que en los enlaces  $\pi_{\text{C4-C5}}$ ,  $\pi_{\text{C6-C7}}$ ,  $\pi_{\text{C8-C9}}$  se observan ocupaciones debilitadas ( $1.670 < P_\pi < 1.711 e^-$ ) y una importante población electrónica en los antienlaces  $\pi^*$  respectivos ( $0.286 < P_{\pi^*} < 0.443 e^-$ ), valores cercanos a los del benceno ( $P_{\pi_{\text{CC}}} = 1.666 e^-$ ,  $P_{\pi^*_{\text{CC}}} = 0.333 e^-$ ; RHF/6-21G). Interesantemente, el enlace  $\pi_{\text{N3-C9}}$  presenta poco debilitamiento en su población  $P_{\pi_{\text{N3-C2}}} = 1.927 e^-$ , mientras que en el correspondiente antienlace se da un ligero incremento electrónico ( $P_{\pi^*_{\text{N3-C2}}} = 0.405 e^-$ ) como consecuencia de la coordinación. Por otra parte, los enlaces C4-C5, C6-C7 y C11-N12, sus correspondientes antienlaces y los orbitales que

albergan los pares electrónicos  $n_{N1}$ ,  $n_{N10}$  y  $n_{N13}$ , disminuyen su población por la misma causa (tabla 6.4). Observándose así, que la deslocalización en isómero BIV disminuye después de que éste es coordinación al ion de níquel(II). Lo cual indica un comportamiento contrario a lo discutido sobre el compuesto de cobalto(II) con el isómero BVIII.

Tabla 6.4. Poblaciones electrónicas de los OEN tipo  $\pi$ ,  $\pi^*$  y  $n\pi$  para el isómero BIV y la esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , al nivel RHF

Enlace	BIV		$[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$\pi$				
N3-C2	1.896	1.898	1.924	1.927
C4-C5	1.706	1.705	1.711	1.709
C6-C7	1.725	1.725	1.685	1.683
C8-C9	1.618	1.621	1.670	1.668
C11-N12	1.993	1.993	1.990	1.985
$n$				
N1	1.731	1.741	1.666	1.675
N10	1.786	1.792	1.760	1.768
N13	1.870	1.875	1.778	1.789
$\pi^*$				
N3-C2	0.309	0.302	0.413	0.405
C4-C5	0.323	0.314	0.305	0.300
C6-C7	0.355	0.348	0.286	0.282
C8-C9	0.447	0.439	0.443	0.439
C11-N12	0.008	0.228	0.348	0.039

El cálculo NBO genera, localizados sobre el ion metálico central 29 OEN, de los cuales algunos son primordiales para efectuar el análisis. El conjunto de OEN formados a partir de los OAs (estrictamente: OA  $\rightarrow$  OAN  $\rightarrow$  OHN  $\rightarrow$  OEN)\*\*\*\*\* se constituye de la siguiente forma: nueve corresponden al *core*, seis a la capa de valencia ( $n$ ) y 14 a la capa de extravalencia ( $r$ ). En la tabla 6.5 se encuentran enlistadas la composición y otros parámetros sobre los OEN utilizados posteriormente. La figura 6.9 muestra los niveles de energía y la forma espacial de los OEN de valencia, de los cuales uno tienen una composición mayoritariamente 4s y cinco un elevado porcentaje 3d. Los orbitales tipo Lewis ocupados  $n(1)$ ,  $n(4)$ ,  $n(5)$  y  $n(6)$  tienen composición, forma y nivel energético muy cercanos a los del OA que contribuye con un mayor porcentaje a su

\*\*\*\*\* Ver referencia de pie de página en la página 177.

composición, por tanto se les nombra también como:  $n^d(xy)$ ,  $n^d(z^2)$ ,  $n^{d^*}(x^2-y^2)$  y  $n^*(4s)$ . Los OEN no Lewis  $n(2)$  y  $n(3)$  se componen por una fuerte mezcla entre OAs  $3d$ . El par libre  $n(3)$  tiene una composición 1:1 ( $-xz:yz$ ), la que corresponde al orbital híbrido,  $h-$ , ya analizado en la sección 5.2.7 (figura 5.73). El orbital  $n(2)$  es muy diferente a lo hasta el momento encontrado, pues tienen una mezcla de cuatro orbitales  $3d$ , 16%  $3d_{xy}$ , 43%  $3d_{xz}$ , 37%  $3d_{yz}$  y 4%  $3d_{z^2}$ ; produciendo un OEN muy semejante al OA  $-3dz^2$ , pero rotado  $45^\circ$  entre los ejes  $x$  y  $y$  hacia la región negativa.

Tabla 6.5. Población electrónica,  $P_n$  (e-), energía,  $E^n$  (eV), porcentaje del carácter ( $s$ ,  $d$ ) y composición de los OEN de valencia,  $n$ , y extravalencia,  $r$ , localizados sobre el ion metálico

		$P_n$	$E^n$	% $s$	% $d$	Composición del híbrido
$n(1)$	$n^d(xy)$	1.988	-23.249		100.0	$0.907(3d_{xy}) + 0.251(3d_{xz}) + 0.333(3d_{yz})$
$n(2)$		1.994	-22.061		99.9	$-0.394(3d_{xy}) + 0.656(3d_{xz}) + 0.609(3d_{yz}) - 0.205(3d_{z^2})$
$n(3)$	$n^d(xz,yz) \sim (h-)$	1.991	-21.716		100.0	$-0.705(3d_{xz}) + 0.705(3d_{yz})$
$n(4)$	$n^d(z^2)$	1.999	-20.675	3.1	97.0	$0.960(3d_{z^2})$
$n^*(5)$	$n^{d^*}(x^2-y^2)$	0.207	-0.536	7.6	92.4	$0.276(4s) + 0.956(3d_{x^2-y^2})$
$n^*(6)$	$n^*(4s)$	0.244	1.342	89.4	10.7	$0.944(4s) - 0.276(3d_{x^2-y^2}) + 0.170(3d_{z^2})$

La interpretación química dada a dichos resultados NBO, es que al aproximarse el ligante al ion metálico se generan repulsiones, conduciendo a un reacomodo de los OAs reorganizándose en un conjunto de orbitales localizados previo a la formación de los OMs deslocalizados (formalmente:  $OAN \rightarrow OHN \rightarrow OEN \rightarrow OM$ ).

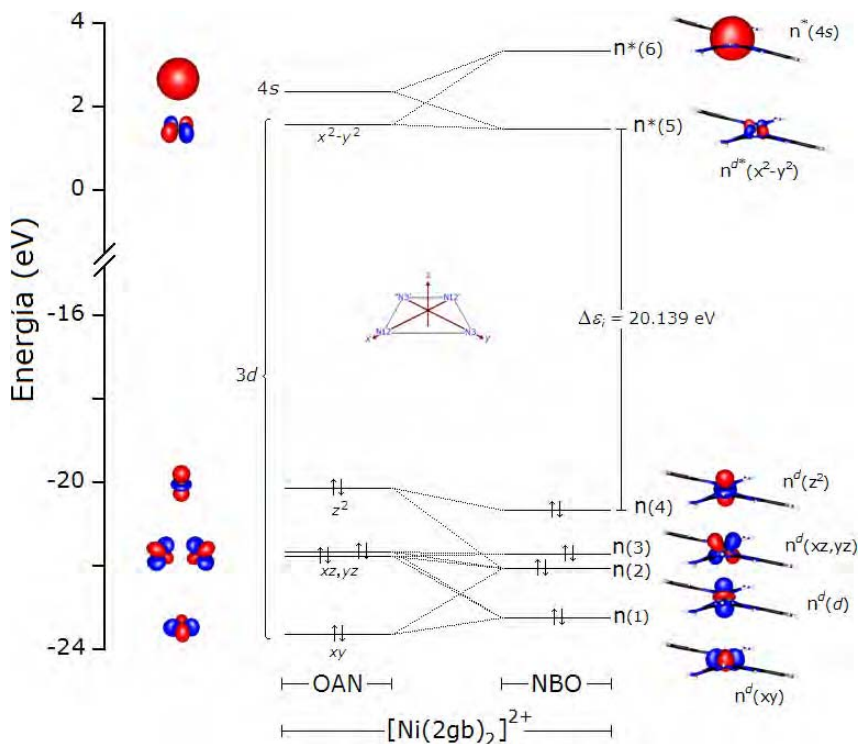


Figura 6.9. Diagrama de los orbitales de enlace natural de valencia localizados sobre el ion metálico al nivel RF/6-31G.

#### INTERACCIONES DONADOR-ACEPTOR

Los resultados de las energías de estabilización de las contribuciones al sistema fuertemente resonante, se encuentran en la tabla D.11 (apéndice D). El incremento en la energía total del sistema debido a la totalidad de las contribuciones donador-aceptor (transferencias de carga) es de -266.34 kcal/mol.

Las contribución al sistema fuertemente resonante más importantes están localizadas sobre el ligante coordinado y son mostradas en la figura 6.10:  $n_{N1} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$  (113.8 kcal/mol),  $n_{N13} \rightarrow \pi^*_{C11-N12}$  (85.6 kcal/mol),  $n_{N10} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$  (64.2 kcal/mol) y  $n_{N10} \rightarrow \pi^*_{C11-N12}$  (68.9 kcal/mol). Estas interacciones muestran deslocalizaciones en el fragmento imidazol-guanidino y la importancia del par electrónico libre tipo  $\pi$  sobre el átomo de nitrógeno N10 ( $n_{N10}$ ), que contribuye a la resonancia entre ambos grupos.

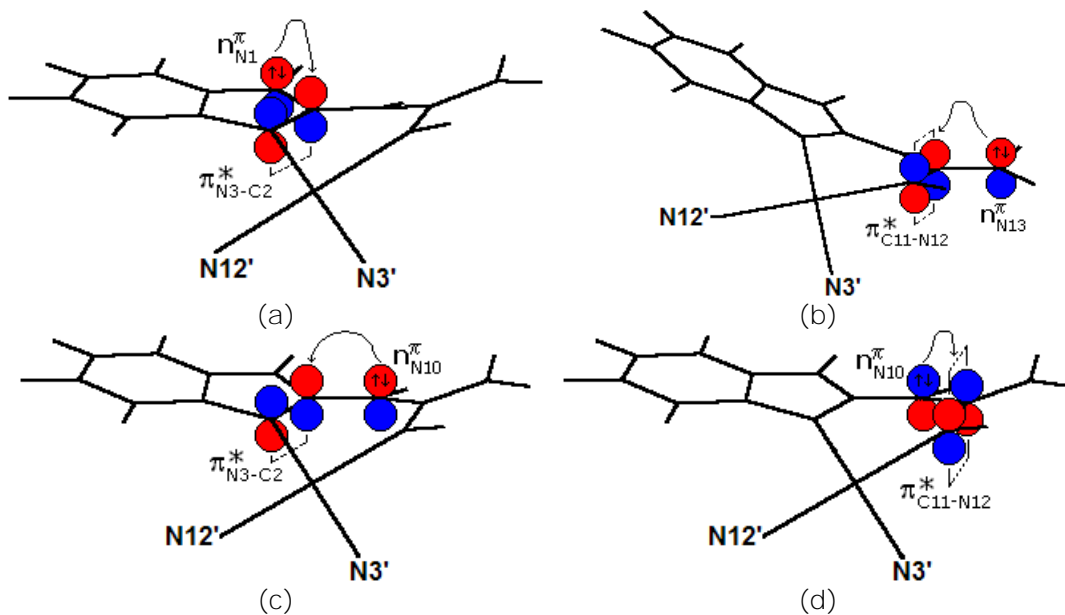


Figura 6.10. Interacciones donador-aceptor. a) Interacción  $n_{N1} \rightarrow \pi_{N3-C2}^*$ , 113.8 kcal/mol. b) Interacción  $n_{N13} \rightarrow \pi_{C11-N12}^*$ , 85.6 kcal/mol. c) Interacción  $n_{N10} \rightarrow \pi_{N3-C2}^*$ , 64.2 kcal/mol. d) Interacción  $n_{N10} \rightarrow \pi_{C11-N12}^*$ , 68.9 kcal/mol.

De suma importancia son las interacciones localizadas sobre los enlaces de coordinación Ni-N3 y Ni-N12. Para el enlace Ni-N3:  $n_{N3} \rightarrow n^*(4s)$  (30.2 kcal/mol) y  $n_{N3} \rightarrow n^{d^*}(3d_{x^2-y^2})$  (45.0 kcal/mol); y para Ni-N12:  $n_{N12} \rightarrow n^*(4s)$  (76.4 kcal/mol) y  $n_{N12} \rightarrow n^{d^*}(3d_{x^2-y^2})$  (8.4 kcal/mol) (figuras 6.10-11). Dichas perturbaciones muestran la importancia de la transferencia electrónica entre los orbitales donadores  $n_{N3}$  y  $n_{N12}$  con los orbitales aceptores,  $n^*(4s)$  y  $n^{d^*}(x^2-y^2)$ , localizados sobre el níquel(II). Cuando se hizo el análisis de la densidad de carga, se encontró que  $q_{N3} < q_{N12}$  (sección 6.2.3), lo cual es acorde con los resultados de descomposición de la energía (tabla 6.6), resultados que muestran un transferencia de densidad electrónica,  $TE$ , asociada a cada OEN desde el orbital ocupado tipo Lewis al orbital desocupado no Lewis, de  $0.241 e^-$  para  $n^*(4s)$  y  $0.207 e^-$  para  $n^{d^*}(x^2-y^2)$ , los cuales se encontraban totalmente desocupado en el Ni(II) no coordinado. Respecto a los  $n^\sigma$  localizados sobre los nitrógenos N3 y N12, su población disminuye con respecto al 2gb-BIV no coordinado por  $0.073 e^-$  ( $n_{N3}$ ) y  $0.079 e^-$  ( $n_{N12}$ ), mientras que el resultado de  $TE$  asocia valores de  $0.100 e^-$  ( $n_{N3}$ ) y  $0.112 e^-$  ( $n_{N12}$ ), lo cual puede interpretarse como el reflejo de la importancia de los enlaces de coordinación N3:  $\rightarrow Ni$ , N12:  $\rightarrow Ni$ , N3':  $\rightarrow Ni$  y N12':  $\rightarrow Ni$ .

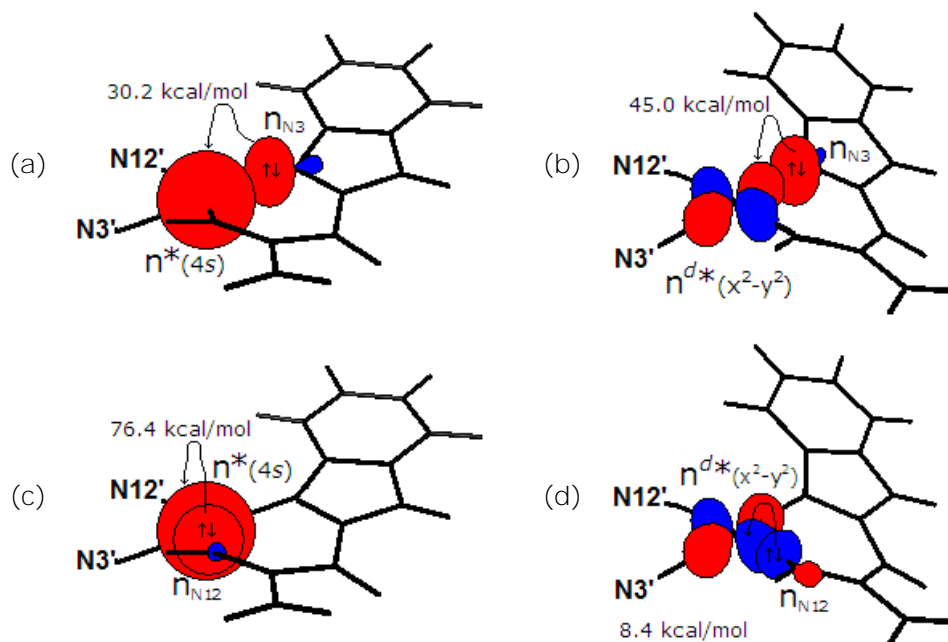


Figura 6.11. Interacciones donador-aceptor en los enlaces de coordinación N3-Ni y N12-Ni. a) Interacción  $n_{N3} \rightarrow n^*(4s)$ . b) Interacción  $n_{N3} \rightarrow n^{d^*}(x^2-y^2)$ . c)  $n_{N12} \rightarrow n^*(4s)$ . d)  $n_{N12} \rightarrow n^{d^*}(x^2-y^2)$ .

Tabla 6.6. Parámetros para las interacciones  $n_{N3} \rightarrow n^*_{Ni}$  y  $n_{N12} \rightarrow n^*_{Ni}$ . Longitud de enlace,  $d$  (Å), energía de segundo orden,  $\Delta E_{D-A}$  (kcal/mol), transferencia de la densidad electrónica,  $TE$ , integral del traslape,  $S_{DA}$ , ocupación,  $P$  ( $e^-$ ), porcentaje de carácter  $p$ ,  $\%p$ , y energía del orbital,  $E^o$  (eV) de cada OEN al nivel RHF/6-31G. Entre paréntesis RHF/3-21G

Parámetro	
$d$	Ni-N3 = 1.991 (1.943); Ni-N12 = 1.953 (1.916)
$\Delta E_{D-A}$	$n_{N3} \rightarrow n^*(4s)$ = 30.2 (24.1) $n_{N3} \rightarrow n^{d^*}(x^2-y^2)$ = 45.0 (64.3) $n_{N12} \rightarrow n^*(4s)$ = 76.4 (78.1) $n_{N12} \rightarrow n^{d^*}(x^2-y^2)$ = 8.4 (20.1)
$TE$	$n^*(4s)$ = -0.241 (-0.286); $n^{d^*}(x^2-y^2)$ = -0.207 (-0.155) $n_{N3}$ = 0.100 (0.102); $n_{N12}$ = 0.112 (0.108)
$S_{DA}$	$n_{N3}, n^*(4s)$ = 0.390 (0.390); $n_{N3}, n^{d^*}(x^2-y^2)$ = 0.218 (0.096) $n_{N12}, n^*(4s)$ = 0.456 (0.404); $n_{N12}, n^{d^*}(x^2-y^2)$ = 0.021 (0.068)
$P$	$n^*(4s)$ = 0.244 (0.288); $n^{d^*}(x^2-y^2)$ = 0.207 (0.155) $n_{N3}$ = 1.862 (1.861); $n_{N12}$ = 1.849 (1.849)
$\%p$	$n_{N3}$ = 71.2 (71.2); $n_{N12}$ = 69.4 (70.1)
$E^o$	$n^*(4s)$ = 1.342 (5.460); $n^{d^*}(x^2-y^2)$ = -0.536 (2.100) $n_{N3}$ = -22.918 (-22.830); $n_{N12}$ = -22.852 (-22.745)

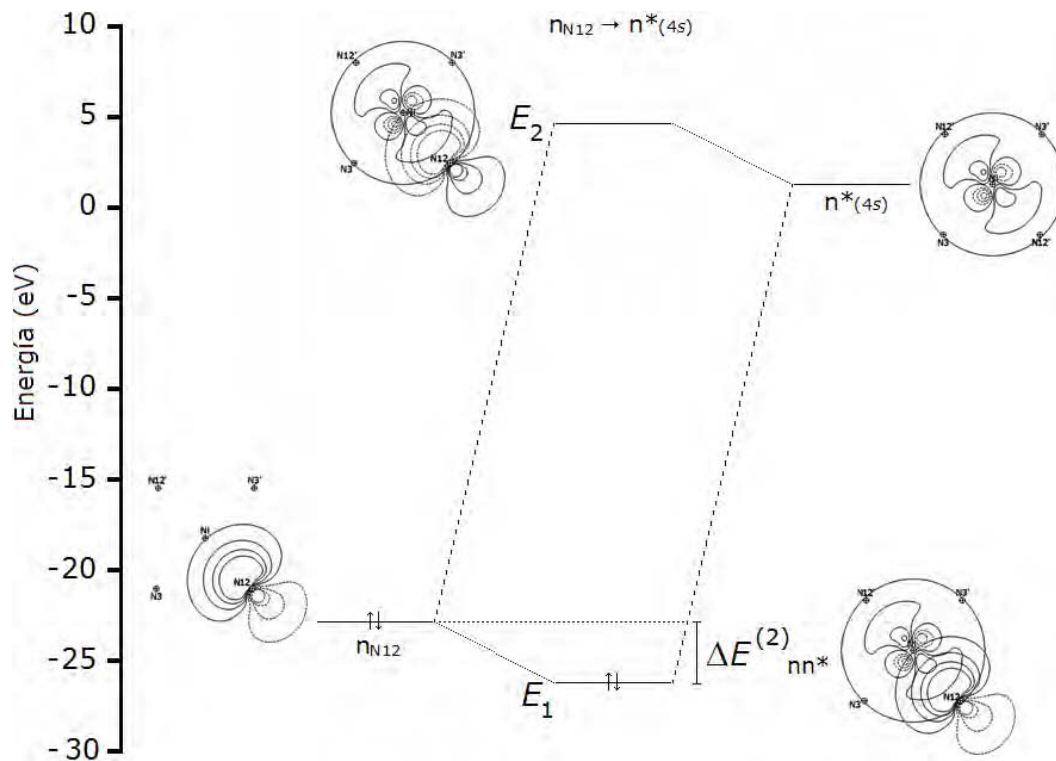


Figura 6.12. Interacción donador-aceptor  $n_{N12} \rightarrow n^*(4s)$ . El OEN tipo Lewis  $n_{N12}$  transfiere densidad electrónica al OEN no Lewis produciendo una energía de estabilización  $\Delta E^{(2)}_{nn^*} = 76.4$  kcal/mol. En los diagramas de contorno de los OEN, los átomos N3, N3', N12 y N12' se han colocado sobre el plano del papel. Cálculo RHF/6-31G.

#### HIBRIDACIÓN DE ENLACE

En la tabla D.12 (apéndice D) se encuentran los resultados del porcentaje de carácter  $p$  en cada OEN del sistema  $\sigma$  a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G. En general el análisis de la hibridación de los enlaces muestra variaciones razonables para un orbital híbrido  $sp^2$  (58-71%, sección 4.3.5) y tanto éstos como las tendencias obtenidas son muy similares a lo observado para BIV (figura 6.13). Por ejemplo, en el anillo bencénico, los enlaces  $\sigma_{C-C}$  están formados por orbitales híbridos de carbono y el carácter  $p$  sobre los átomos C4, C5, C6 y C7 está entre 64 y 67%, en los enlaces C7-C8 y C4-C9 el carácter  $p$  sobre los átomos C8 y C9 es de un 60%, en tanto que en los híbridos imidazólicos (N1-C8 y N3-C9) presentan un carácter  $p$  del 74% (C8) y 73% (C9), observándose poca variación respecto a lo observado para BIV. Sin embargo, como efecto de la

coordinación, algunos átomos muestran cambios notables en el carácter de sus orbitales híbridos. En el átomo de carbono C2 disminuye el carácter en el enlace N1-C2 (67%) y aumenta en N3-C2 (65%). Los OEN que mostraron un cambio significativo fueron los pares electrónicos libres tipo  $\sigma$  de los nitrógenos N3 ( $n_{N3}$ , 71%) y N12 ( $n_{N12}$ , 69%) con un incremento de un 2% respecto al isómero BIV. Ambos nitrógenos, N3 y N12, son los que se coordinan al ion metálico, N3 en el anillo imidazólico y N12 en el guanidino. También en el fragmento guanidínico, el átomo de carbono C11 ve modificada su característica en los enlaces C11-N12 (66%) y C11-N13 (66%).

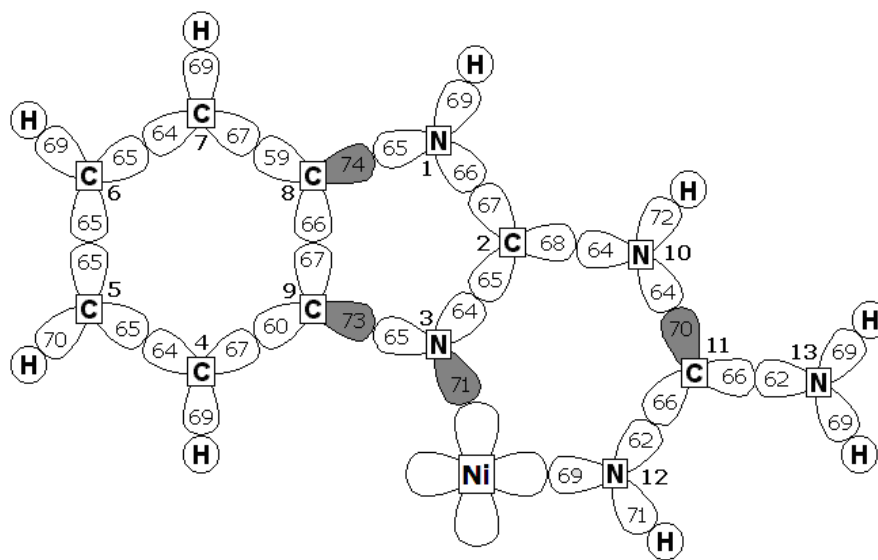


Figura 6.13. El porcentaje del carácter  $p$  para  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  en cada NHO al nivel RHF/6-31G. Los OEN sombreados poseen un mayor carácter  $p$  y son menos electronegativos.

En los enlaces C-H y N-H, los OEN de carbono y nitrógeno muestran un porcentaje del carácter  $p$  entre 69 y 72%. En los nitrógenos N10 (72%) y N12 (71%) se observó un incremento mayor al 2%. Tomando en consideración que si el carácter  $p$  de la hibridación se incrementa, la electronegatividad del átomo disminuye y, por lo tanto, se propicia una carga positiva inducida y una mayor acidez del átomo de hidrógeno, este resultado está estrechamente vinculado con los resultados de orden de enlace y de densidad de carga, que proponen al



hidrógeno H10 como uno de los hidrógenos más electropositivos y más ácidos de la molécula.

Hay diversas formas de interpretar el comportamiento del ligante coordinado en cuanto a los cambios ocurridos en el carácter  $p$  de los OEN. Sin embargo, la explicación de Streitwieser y colaboradores,<sup>249</sup> presentada en el capítulo 5 (sección 5.3.4) explica de manera convincente el fenómeno. En el sistema estudiado, la tensión en el anillo imidazólico da como resultado un mayor carácter  $p$  en el átomo de carbono C8 en el enlace N1-C8 (figura 6.13). El correspondiente decremento en el carácter  $p$  del nitrógeno N1 le produce a éste una mayor electronegatividad, e induce una carga positiva y una mayor acidez en el hidrógeno H1. De igual forma se puede explicar para el hidrógeno H10 en el grupo guanidino, donde la tensión se encuentra en el enlace N10-C11 sobre el átomo de carbono C11, compensado con un menor carácter  $p$  y mayor electronegatividad en el N10 y en consecuencia un hidrógeno H10 más electropositivo y más ácido.

#### 6.2.6. ORBITALES MOLECULARES

Los resultados del cálculo RHF/6-31G para los OMs analizados en esta sección se encuentran listados en las tablas D.14-D.17. El cálculo genera 105 OMs formalmente ocupados y 201 virtuales; sin embargo en este trabajo solamente se presentan los más relevantes.

Los orbitales fueron elegidos con base en la teoría de grupos,<sup>300</sup> y por lo tanto se pueden considerar algunas generalidades con relación al grupo puntal al cual pertenece la esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ . La simetría  $C_i$  del sistema estudiado indica que se tienen dos tipos de orbitales los cuales son simétricos o antisimétricos con respecto a la inversión:  $a_g$  y  $a_u$ . Localizados sobre el ion metálico, el OA s y los cinco orbitales  $d$  son de simetría  $A_g$ , los orbitales  $p$  son de simetría  $A_u$ . No hay degeneración orbital. Los ligantes de 2gb-BIV se combinan para corresponder a la simetría de los orbitales del ion metálico, formando GOL.

La molécula de geometría plano cuadrada (simetría  $C_i$ ) se ha situado en un sistema de coordenadas  $(x,y,z)$  de tal forma que los átomos coordinados al

ion metálico se encuentran sobre los vértices del cuadrado. Los átomos N3 y N3' se sitúan sobre el eje *y*, N12 y N12' sobre el eje *x*; N3 y N12 sobre la región positiva de los ejes y N3' y N12' sobre la región negativa (figura 6.14).

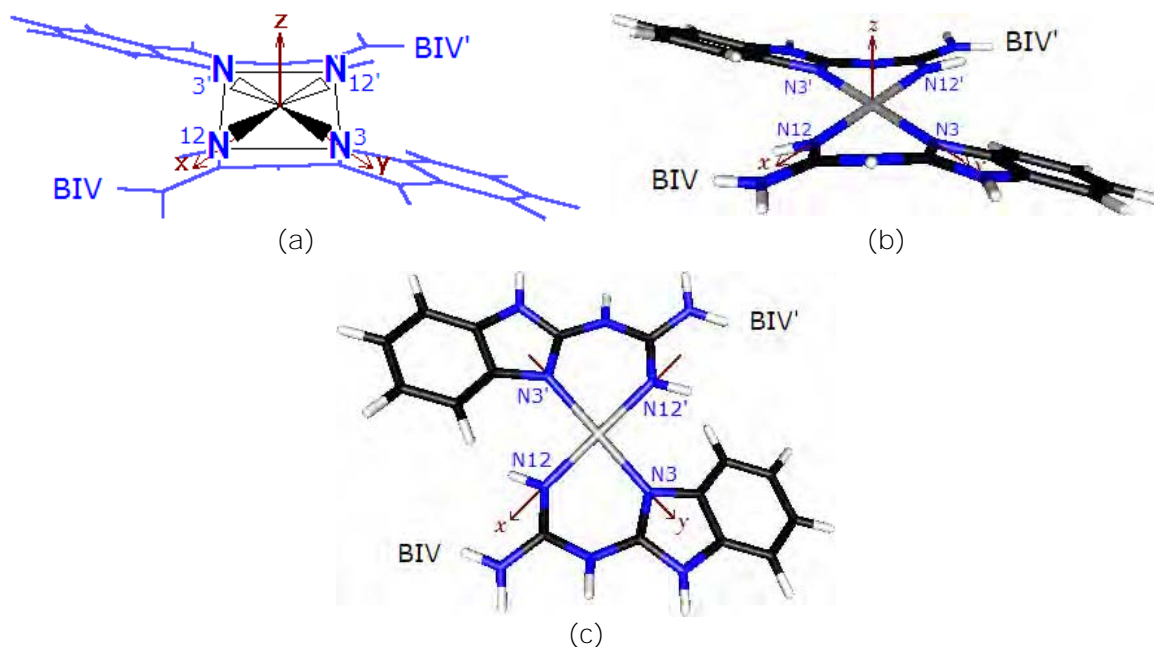


Figura 6.14. Orientación espacial cartesiana del  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ . a) Los átomos coordinados (N3, N12, N3' y N12') se colocan en los vértices del cuadrado. b) Vista en perspectiva de la estructura situada en el sistema de coordenadas. c) Vista desde la parte superior, la cual también es empleada en la discusión.

El conjunto de OEN ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$ ,  $\sigma^*$  y  $\pi^*$ )<sup>+++++</sup> generado por el método NBO localizados sobre el ligante y los OA sobre el ion metálico, son empleados como referencia para la descripción de los OMs; y con fundamento en las teorías TOM retomando las ecuaciones 3.8 y 3.43 las funciones de onda de los OMs de la esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  pueden expresarse de forma general:

$$\psi_i = \sum a_{\lambda i} \phi_i^{(\text{Ni})} \pm \sum b_{\mu i} \psi_i^{2\text{gb}} \pm \sum b'_{\mu i} \psi_i^{2\text{gb}'}, \quad (6.1)$$

donde  $a_{\lambda i}$ ,  $b_{\mu i}$  y  $b'_{\nu i}$  ( $b = b'$ ) son los coeficientes de contribución correspondientes a la matriz de transformación OEN $\rightarrow$ OMs,  $\phi_i^{(\text{Ni})}$  las funciones de OAs del ion metálico,  $\psi_i^{2\text{gb}}$  y  $\psi_i^{2\text{gb}'}$  son las funciones de onda de los ligantes de 2gb y 2gb' (BIV

<sup>+++++</sup> Para los OEN de enlace tipo  $\sigma$  y  $\pi$ , de pares electrónicos no compartidos  $n$  y de antienlace  $\sigma^*$  y  $\pi^*$  ver la tabla D.9.

y BIV'), que por su parte pueden escribirse como

$$\Gamma^{(2gb)} = b_{\mu}\psi_i^{2gb} \pm b'_{\mu}\psi_i'^{2gb}, \quad (6.2)$$

donde  $\Gamma^{(2gb)}$  es un GOL construido a partir de la suma de las funciones de onda de los OMs,  $\psi_i$ , de los ligantes, el cual cumple con la simetría adecuada, de tal modo que la expresión (6.1) se transforma en

$$\psi_i = \sum a_{\lambda}\phi_i^{(Ni)} \pm \Gamma^{(2gb)}. \quad (6.3)$$

Los GOL ( $\sigma$ ) correspondientes al ligante de 2gb,  $\Gamma^{(2gb)}$ , están formados principalmente por cuatro posibles combinaciones de los OMs  $\Sigma 1$  ( $\epsilon_{\Sigma 1} = -11.548$  eV) y  $\Sigma 2$  ( $\epsilon_{\Sigma 2} = -10.457$  eV) del isómero BIV [ecuación (6.1), figura 6.15].

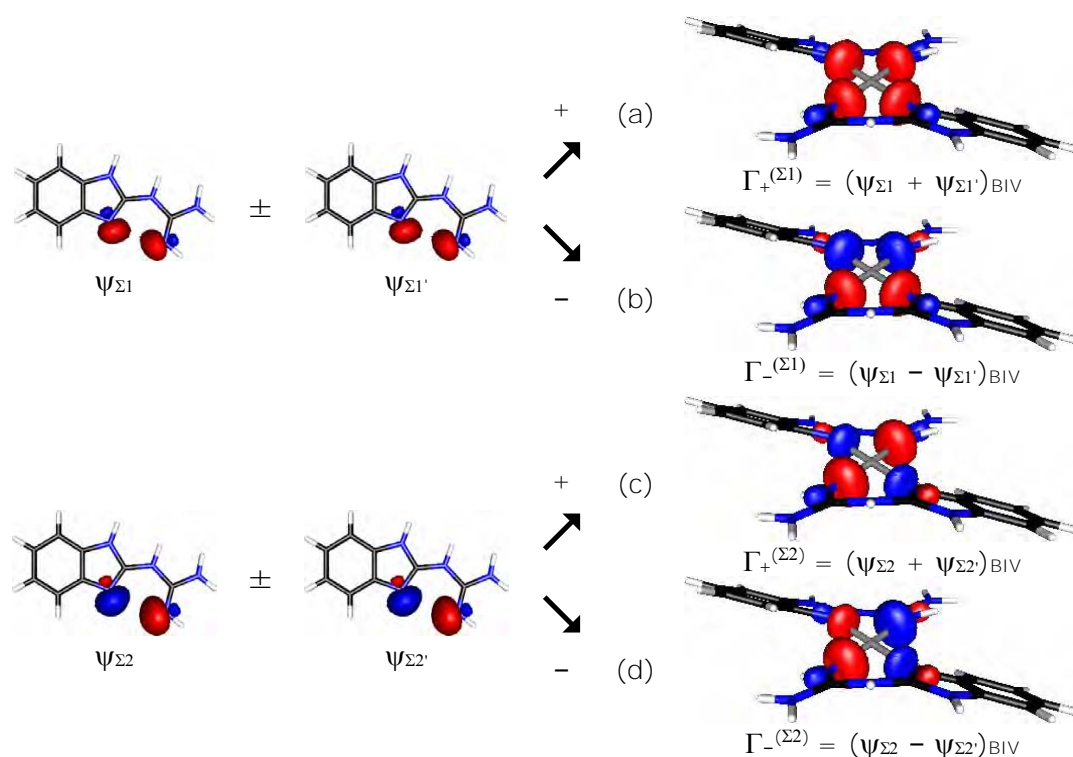


Figura 6.15. Grupos orbital ligante (GOL) tipo  $\sigma$ . Formados por los ligantes de 2gb-BIV: a)  $\Gamma_+^{(\Sigma 1)}$  ( $a_g$ ); b)  $\Gamma_-^{(\Sigma 1)}$  ( $a_u$ ); c)  $\Gamma_+^{(\Sigma 2)}$  ( $a_g$ ) y d)  $\Gamma_-^{(\Sigma 2)}$  ( $a_u$ ).

Los resultados al nivel RHF/6-31G indican la formación de OMs tipo  $\sigma$  y  $\pi$  en los cuales participan los OAs de valencia  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{z^2}$  y  $4s$  (no se observa la participación de los orbitales  $4p$ ). Los resultados de energía y coeficientes de contribución para cada OM se encuentran en las tablas D.14-D.16.

## INTERACCIONES TIPO $\sigma$

La composición para cada OM se encuentra en la tabla D.15, observándose que en suma se tienen dos OM de enlace, dos de antienlace y el resto son no enlazantes. Los OA  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$  dirigidos hacia los ligantes dan lugar al traslape ( $\Sigma_{z^2}$ ,  $\Sigma_{x^2-y^2}$ ,  $\Sigma_{z^2}^*$ , y  $\Sigma_{x^2-y^2}^*$ ), en tanto que  $3d_{xy}$  localizado entre los ligantes tiene un traslape nulo ( $N_{xy}$ ), así como  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$  que no forman enlaces tipo  $\sigma$  pero sí participan en la formación de OM tipo  $\pi$ . Algunos OMs están conformados únicamente por los GOL del 2gb. La forma de cada OM se muestra en la figura 6.16).

El OM de menor energía,  $N_{xy}$ , es no enlazante y 99%  $3d_{xy}$ . Le siguen en energía otros dos orbitales no enlazantes conformados por híbridos entre el mismo  $3d_{xy}$  y  $3d_{z^2}$ , hibridaciones análogas a lo presentado en el capítulo 5 (sección 5.2.7), por lo cual se denominaron como  $Nh_{(xy-r^2)}$  y  $Nh_{(xy+r^2)}$ . La formación de éstos es atribuida a la cercanía energética entre ambos OA y para atenuar las interacciones estéricas entre el OA  $3d_{xy}$  y los átomos del 2gb al interior de la región bidentada de la coordinación.

Los OMs cuarto y noveno en orden de energía,  $\Sigma_{z^2}$  y  $\Sigma_{z^2}^*$ , orbitales de enlace y antienlace respectivamente, cuentan con la participación de los pares electrónicos libres tipo  $\sigma$  localizados en los átomos de nitrógeno N3 ( $n_{N3}$ ) y N12 ( $n_{N12}$ ) en el ligante 2gb y N3' ( $n_{N3'}$ ) y N12' ( $n_{N12'}$ ) en el ligante 2gb'. En ambos orbitales, los ligantes se traslapan con el OA  $3d_{z^2}$  localizado en el ion metálico (figura 6.16), pero con un porcentaje aproximado del 6% y 10% de 4s. La participación del OA 4s en combinación con  $3d_{z^2}$  ha sido anteriormente propuesta en el modelo interpretativo de Albright y coautores<sup>391</sup> a la TOM, en el que se incluye la mezcla  $s: d_{z^2}$  para compuestos de coordinación plano cuadrados,  $ML_4$ , (figura 6.17).

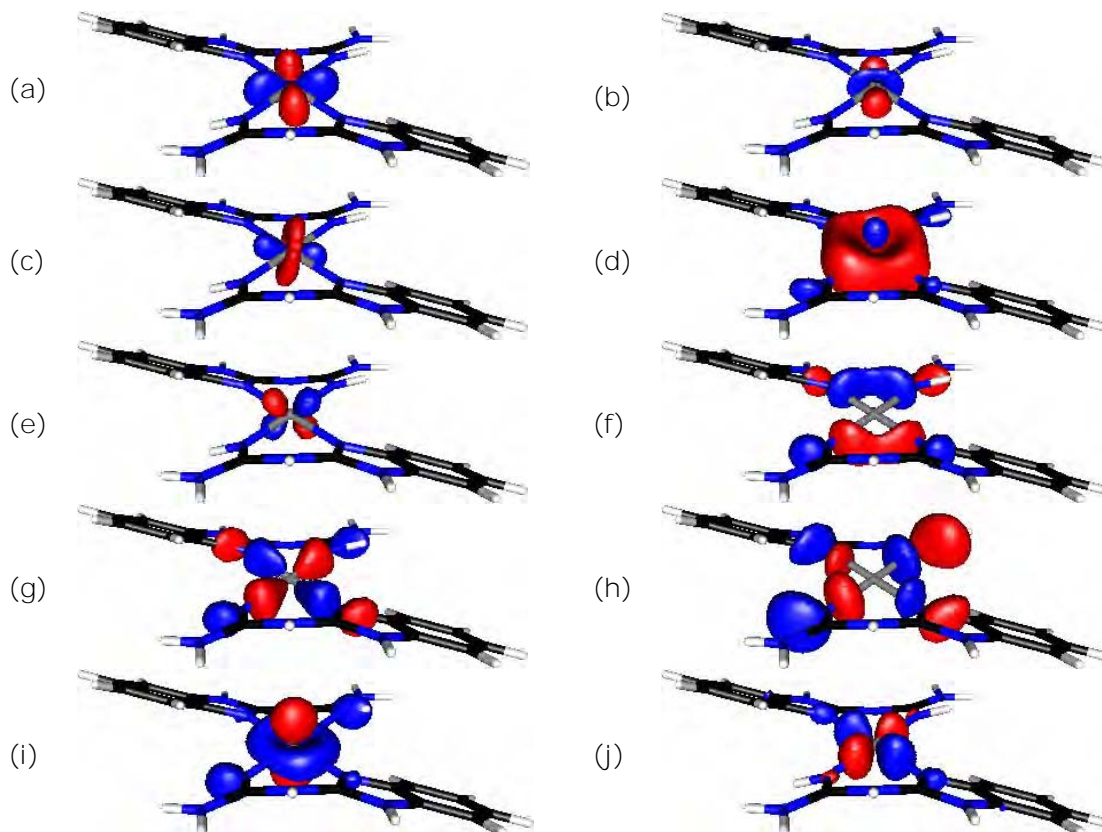


Figura 6.16. Orbitales moleculares tipo  $\sigma$ . a)  $N_{xy}$  ( $a_g$ ). b)  $N_{h(xy-r^2)}$  ( $a_g$ ). c)  $N_{h(xy+r^2)}$  ( $a_g$ ). d)  $\Sigma_z^2$  ( $a_g$ ). e)  $N_{(xz,yz)}$  ( $a_g$ ). f)  $N_{\Sigma 1(B1V)}$  ( $a_u$ ). g)  $\Sigma_{x^2-y^2}$  ( $a_g$ ). h)  $N_{\Sigma 2(B1V)}$  ( $a_u$ ). i)  $d_{\Sigma_z^2*}$  ( $a_g$ ). j)  $\Sigma_{x^2-y^2*}$  ( $a_g$ ).

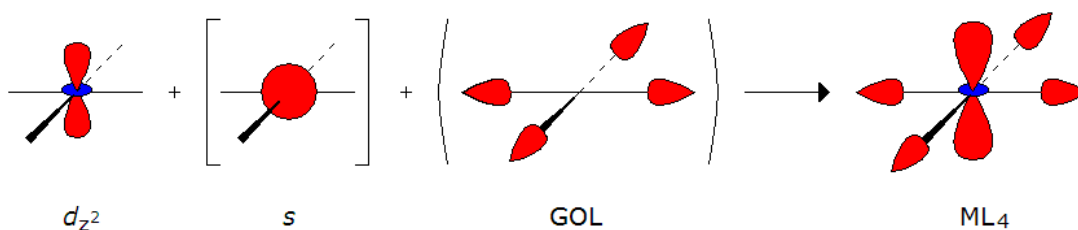


Figura 6.17. Mezcla de los orbitales atómicos  $s$  y  $d_z^2$  en la formación de un compuesto  $ML_4$  ( $D_{4h}$ ), propuesta por Albright, Burdett y Whangbo en "*Orbital interaction in chemistry*".<sup>391</sup>

El quinto orbital,  $N_{(xz,yz)}$ , (figura 6.16.e) es no enlazante y se constituye por una mezcla 1:1 de los OAs  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$ , equivalente al híbrido  $h_-$  (sección 5.2.7). Es importante señalar que no se encontró una mezcla correspondiente al híbrido  $h_+$ , lo cual sería lo esperado, pero se tiene una posible explicación. La mezcla  $xz-yz$  se localiza entre ambas unidades de  $2gb$  y  $2gb'$ , mientras que la

mezcla  $xz+yz$  se ubicaría entre cada una de las regiones bidentadas del 2gb y en tal caso las repulsiones son mayores.

Formado por el GOL  $\Gamma^{(\Sigma^1)}$  (figura 6.15.b), el sexto orbital,  $N_{\Sigma^1(2gb)}$ , es no enlazante con contribuciones únicamente por parte de los ligantes (figura 6.16.f). De características similares, pero a partir del GOL  $\Gamma^{(\Sigma^2)}$  (figura 6.15.d), se tiene el octavo orbital,  $N_{\Sigma^2(2gb)}$ , (figura 6.16.h). Ambos OMs, tienen simetría  $A_u$ . El orbital enlazante,  $\Sigma_{x^2-y^2}$ , y su complementario de antienlace  $\Sigma_{x^2-y^2}^*$ , están localizados sobre los pares electrónicos libres tipo  $\sigma$  en los átomos de nitrógeno N3 ( $n_{N3}$ ), N12 ( $n_{N12}$ ), N3' ( $n_{N3'}$ ) y N12' ( $n_{N12'}$ ) de los ligantes 2gb y 2gb' (OM  $\Sigma^2$  del isómero BIV). Los pares electrónicos de los ligantes traslapan con el OA  $3d_{x^2-y^2}$  del ion metálico.

En las gráficas de las funciones de onda es posible observar las regiones en donde la función de onda toma valores diferentes de cero (figura 6.18). Las representaciones 1D de las funciones enlazantes  $\psi_{\Sigma^2}$  y  $\psi_{\Sigma_{x^2-y^2}}$  muestran una amplitud equilibrada entre el ion metálico y los nitrógenos N3 y N12, en tanto que las funciones antienlazantes  $\psi_{\Sigma^2}^*$  y  $\psi_{\Sigma_{x^2-y^2}}^*$  tienen mayor amplitud sobre el ion metálico que en los nitrógenos. En las cuatro funciones enlazantes hay un característico incremento de la amplitud en la región situada entre los núcleos y en las funciones antienlazantes se observa un cambio de signo en la función. El traslape de los orbitales que forman los enlaces Ni-N3, Ni-N3', Ni-N12 y Ni-N12' en  $\Sigma^2$ ,  $\Sigma^2^*$ ,  $\Sigma_{x^2-y^2}$  y  $\Sigma_{x^2-y^2}^*$  es fundamental en la coordinación y, cualitativamente, los diagramas de contorno correspondientes muestran un traslape orbital eficiente. Cuantitativamente, los valores de la integral del traslape,  $S_{ij}$ , (tablas D.18) muestran que en general, el solapamiento orbital es mejor para el traslape  $s,sp^2$  que para  $d,sp^2$ , pues el traslape  $S(s_{Ni},n_N)$  es entre seis y siete veces  $S(z^2_{Ni},n_N)$  [ $S(4s_{Ni},n_{N3}) = 0.309 \gg S(z^2_{Ni},n_{N3}) = 0.052$ ,  $S(4s_{Ni},n_{N12}) = 0.404 \gg S(4s_{Ni},n_{N12}) = 0.404$ ] y hasta seis veces  $S(x^2-y^2_{Ni},n)$  [ $S(4s_{Ni},n_{N3}) \gg S(x^2-y^2_{Ni},n_{N3}) = 0.096$ ,  $S(4s_{Ni},n_{N12}) \gg S(z^2_{Ni},n_{N12}) = 0.054$ ]. La mayor eficiencia en el traslape entre los pares electrónicos localizados sobre los átomos N3 y N12 y el OA  $4s$  del ion metálico dan una mayor estabilidad al OM  $\Sigma^2$  que a  $\Sigma_{x^2-y^2}$ .

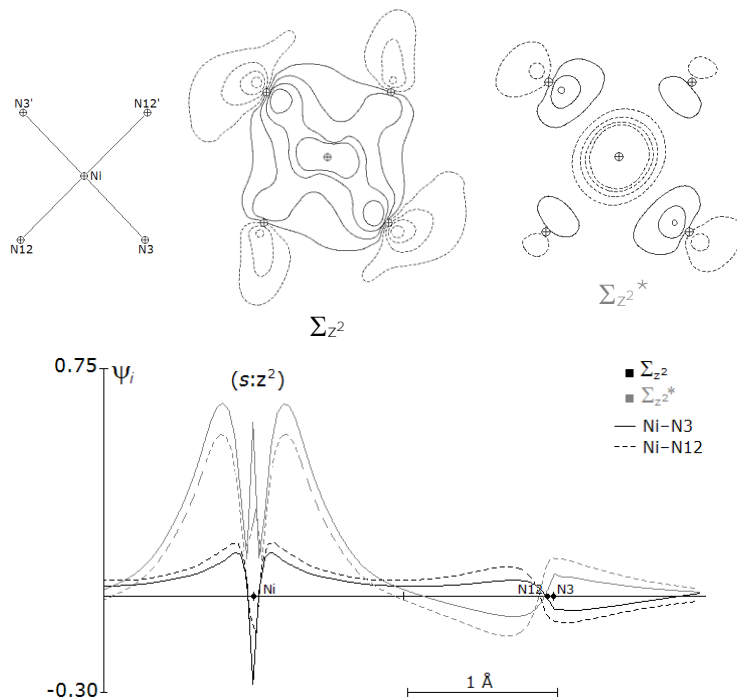


Figura 6.18. Diagramas de las funciones de onda y de contorno para los orbitales moleculares  $\Sigma_{z^2}$  y  $\Sigma_{z^2}^*$ . Diagramas de contorno: núcleos en el plano  $xy$ , representados por  $\oplus$ . Líneas continuas = contornos positivos. Líneas punteadas = negativos.

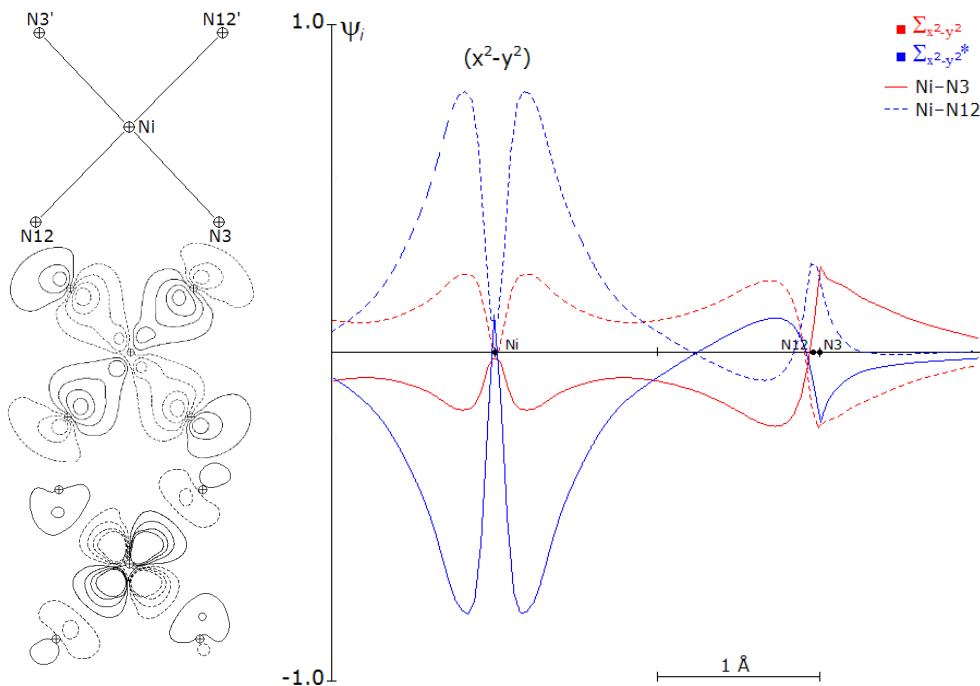


Figura 6.19. Diagramas de las funciones de onda y de contorno para los orbitales moleculares  $\Sigma_{x^2-y^2}$  y  $\Sigma_{x^2-y^2}^*$ . Diagramas de contorno: núcleos en el plano  $xy$ , representados por  $\oplus$ . Líneas continuas = contornos positivos. Líneas punteadas = contornos negativos. Intervalo de contorno = 0.0316 u.a.

En la figura 6.20 se muestra un diagrama de la interacción orbital solo  $\sigma$ , donde se tienen en conjunto las interacciones entre los OAs y los GOL (formados por las moléculas de 2gb) que generan cada OM. Los OAs  $3d$  del ion metálico no coordinado se desestabilizan con la presencia de los ligantes, incrementando su energía (15 eV en promedio) y posteriormente estabilizándose al formar los OMs. Por ejemplo, el orbital  $3d_{x^2-y^2}$  localizado sobre el ion metálico es fuertemente estabilizado con la coordinación (20 eV) al formar el OM  $\Sigma_{x^2-y^2}$ . Los OMs de los ligantes también descienden en energía para formar los GOL apropiados para la coordinación ( $\sim 12$  eV). La coordinación estabiliza los orbitales  $3d_{z^2}$  y  $3d_{x^2-y^2}$  y los OMs  $\Sigma_{z^2}$  y  $\Sigma_{x^2-y^2}$  se encuentran a menor energía que dichos OAs. Los orbitales  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  son esencialmente no enlazantes y se ubican en energías extremadamente cercanas a las de los orbitales que los generaron. El OA  $3d_{xy}$  desciende en  $\sim 1$  eVq. Los orbitales  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  permanecen sin coordinar y son tratados posteriormente ya que participan en la formación de OMs de tipo  $\pi$ .

#### INTERACCIONES TIPO $\pi$

En el sistema exclusivamente  $\sigma$ , los OAs  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  localizados sobre el ion metálico, se encuentran dirigidos sobre y debajo del plano de los cuatro átomos de nitrógeno (N3, N3', N12 y N12') y, en tal caso, son orbitales no enlazantes, pero en un sistema  $\pi$  pueden formar enlaces con los GOL de la simetría adecuada. El estudio de los OMs confirmó la formación de enlaces tipo  $\pi$  entre los OAs  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  del ion metálico y algunos de los OMs del 2gb ( $\Pi 2$ ,  $\Pi 3$ ,  $\Pi 4$ ,  $\Pi 5$  y  $\Pi 7$ ); sin embargo, los resultados de las poblaciones naturales indican que la coordinación del isómero BIV con el ion Ni(II) no contribuye a la deslocalización en el ligante e incluso ésta disminuye (sección 6.2.5) lo cual se confirmará posteriormente. La función de onda para cada OM tipo  $\pi$  se ha basado en la expresión (6.1) y los resultados de composición de los OMs se encuentran en la tabla D.15.



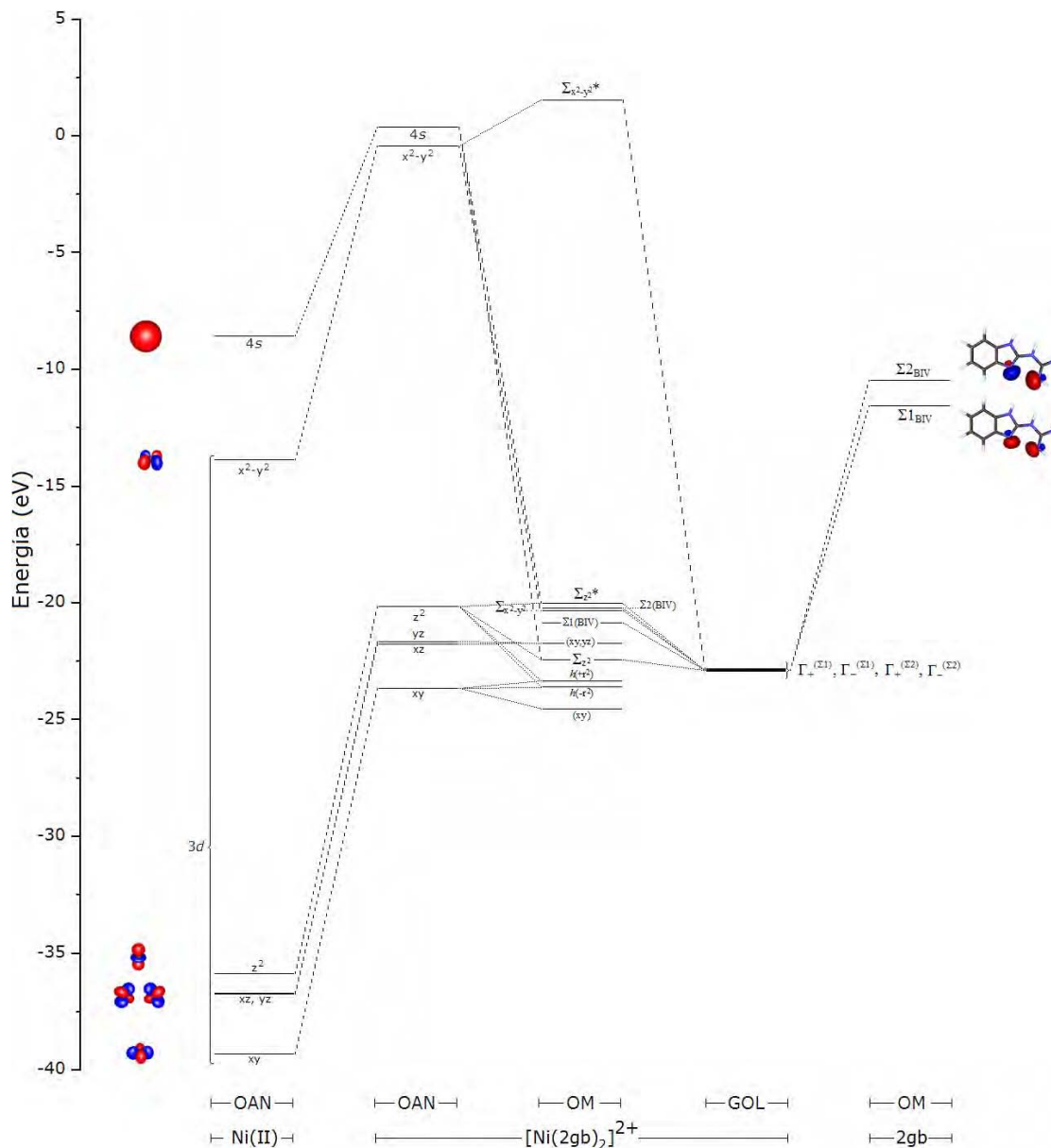


Figura 6.20. Diagrama de interacción de orbitales solo  $\sigma$  para la esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  al nivel RHF/6-31G.

Los OMs de menor energía,  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$  y  $\Pi_3$  exhiben una deslocalización que involucra los átomos N1, C2, N3, C7, C8, C9, N10, C11, N12 y N13 que en términos del modelo NBO proviene de una mezcla de los enlaces y pares electrónicos:  $\pi_{\text{C4-C5}}$ ,  $\pi_{\text{C6-C7}}$ ,  $\pi_{\text{C8-C8}}$ ,  $\pi_{\text{N3-C2}}$ ,  $\pi_{\text{C11-N12}}$ ,  $n_{\text{N1}}$ ,  $n_{\text{N10}}$ ,  $n_{\text{N13}}$ . Tal distribución equivale a la participación del OM  $\Pi_2$  del ligante 2gb (BIV), figura 6.21. Los orbitales enlazantes  $\Pi_1$  y  $\Pi_3$  tienen la contribución de los OAs del ion metálico,

$3d_{xy}$  y  $3d_{yz}$  respectivamente (tabla D.15), en tanto que  $\Pi_3$  corresponde al GOL  $\Gamma_+^{(\Pi2)}$ . El OM  $\Pi_1$  ( $3d_{xy}$ ) tiene sus contrapartes de antienlace, los orbitales  $\Pi_5^*$  y  $\Pi_{11}^*$  y  $\Pi_3$  ( $3d_{yz}$ ) se complementa con  $\Pi_7^*$  y  $\Pi_9^*$  (figura 6.22). En cada orbital de antienlace participa un GOL (de simetría  $A_g$ ) formado por diferentes OMs del isómero BIV del 2gb:  $\Pi_5^*$  ( $\Gamma_-^{(\Pi3)}$ ),  $\Pi_7^*$  ( $\Gamma_-^{(\Pi4)}$ ),  $\Pi_9^*$  ( $\Gamma_-^{(\Pi5)}$ ) y  $\Pi_{11}^*$  ( $\Gamma_-^{(\Pi7)}$ ). Los orbitales  $\Pi_4$ ,  $\Pi_6$ ,  $\Pi_8$  y  $\Pi_{10}$  esta formados por los diferentes GOL ya mencionados pero de simetría  $A_u$ :  $\Pi_4$  ( $\Gamma_+^{(\Pi3)}$ ),  $\Pi_6$  ( $\Gamma_+^{(\Pi4)}$ ),  $\Pi_8$  ( $\Gamma_+^{(\Pi5)}$ ) y  $\Pi_{10}$  ( $\Gamma_+^{(\Pi7)}$ ). El cuarto OM de este grupo, el orbital no enlazante N (figura 6.23) formado por una mezcla al 50% de cada uno de los OAs  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$ , es análogo al quinto orbital  $\sigma$ ,  $N_{(xz,yz)}$ , (figura 6.16.e) y equivalente al híbrido  $h$ - sugerido en la sección 5.2.7. La importancia de este orbital radica en que dicho híbrido al localizarse entre ambas ligantes de 2gb (BIV y BIV') elude repulsiones de tipo estérico.

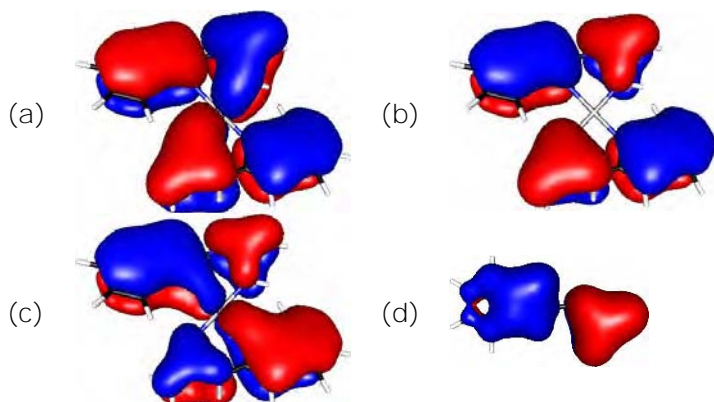


Figura 6.21. Orbitales moleculares  $\pi$  de más baja energía. a)  $\Pi_1$ ,  $a_g$ . b)  $\Pi_2$ ,  $a_u$ . c)  $\Pi_3$ ,  $a_g$ . d) OM  $\Pi_2$  del ligante 2gb (BIV), -15.754 eV.

Los diferentes OMs  $\pi$  muestran, tanto numérica como gráficamente, que después de la coordinación la deslocalización de los diferentes OMs (de ligante) involucrados no se ve incrementada, lo cual refuerza lo discutido al analizar los resultados de población natural. La razón principal de este efecto, se atribuye a la inexistencia de un enlace por puente de hidrógeno en el isómero BIV (en el capítulo 4 se determinó a BIV como el isómero menos favorecido energéticamente por falta de dicho enlace). Otro punto importante es que no se

tiene un OM altamente deslocalizado en el que participe el OM  $\Pi_1$  del 2gb (figura 4.32), lo cual está restringido por la simetría de los GOL y los OAs. Además, los resultados de población electrónica y de OMs indican un sistema  $\pi$  no tan eficiente, tomando en cuenta que el sistema  $\sigma$  en este compuesto es muy fuerte y no se debilita fácilmente con la formación de enlaces  $\pi$  metal-ligante.

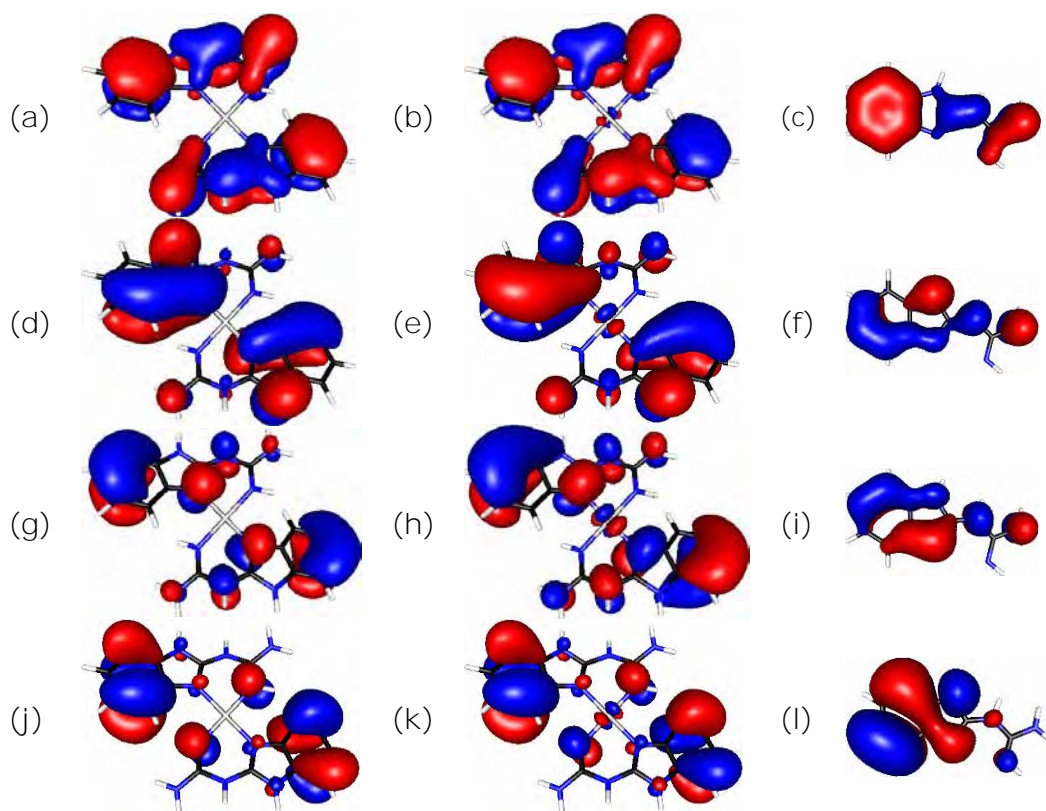


Figura 6.22. Orbitales moleculares  $\pi$ . a)  $\Pi_4$ ,  $a_u$ . b)  $\Pi_5^*$ ,  $a_g$ . c) OM  $\Pi_3_{(BIV)}$ . d)  $\Pi_6$ ,  $a_u$ . e)  $\Pi_7^*$ ,  $a_g$ . f) OM  $\Pi_4_{(BIV)}$ . g)  $\Pi_8$ ,  $a_u$ . h)  $\Pi_9^*$ ,  $a_g$ . i) OM  $\Pi_5_{(BIV)}$ , -11.083 eV. j)  $\Pi_{10}$ ,  $a_u$ . k)  $\Pi_{11}^*$ ,  $a_g$ . l) OM  $\Pi_7_{(BIV)}$ .



Figura 6.23. Orbital molecular N del conjunto  $\pi$ . a) Perspectiva superior. b) Perspectiva frontal.

Al analizar los resultados de energía de perturbación de segundo orden, se encontró que las interacciones tipo  $\sigma$  ocurridas entre los pares electrónicos libres  $n_{N3}$  y  $n_{N12}$  ( $n_{N3'}$  y  $n_{N12'}$ ) y los orbitales desocupados  $n^*(4s)$  y  $n^{d^*}(3d_{x^2-y^2})$  tienen valores energéticos que van de 8 a 76 kcal/mol, demostrándose así la importancia de la transferencia electrónica en el sitio de coordinación. Haciendo un análisis similar para las interacciones de tipo  $\pi$ , en lo general se obtiene: *i*) las interacciones donador→aceptor se dan del ion metálico hacia el ligante y *ii*) los valores energéticos y de transferencia de carga obtenidos, son muy inferiores respecto al sistema  $\sigma$ . Las interacciones de interés, donador→aceptor, todas con valores inferiores a 1 kcal/mol,  $n(2)_{Ni} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$  (0.55 kcal/mol) y  $n(2)_{Ni} \rightarrow \pi^*_{C11-N12}$  (0.63 kcal/mol),  $n(3)_{Ni} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$  (0.54 kcal/mol) y  $n(3)_{Ni} \rightarrow \pi^*_{C11-N12}$  (0.66 kcal/mol) (figura 6.24, tabla 6.7).

Otro parámetro de interés es la integral de traslape,  $S_{ij}$ , al comparar resultados entre traslape  $\sigma$  y  $\pi$  en el sitio de coordinación (tabla D.17), los valores  $\sigma$  son mayores que los  $\pi$  por un orden de magnitud:

$$S_{\pi}(n(i), \pi^*) \sim S_{\sigma}(n_{N12}, n^{d^*}(x^2-y^2)) \ll$$

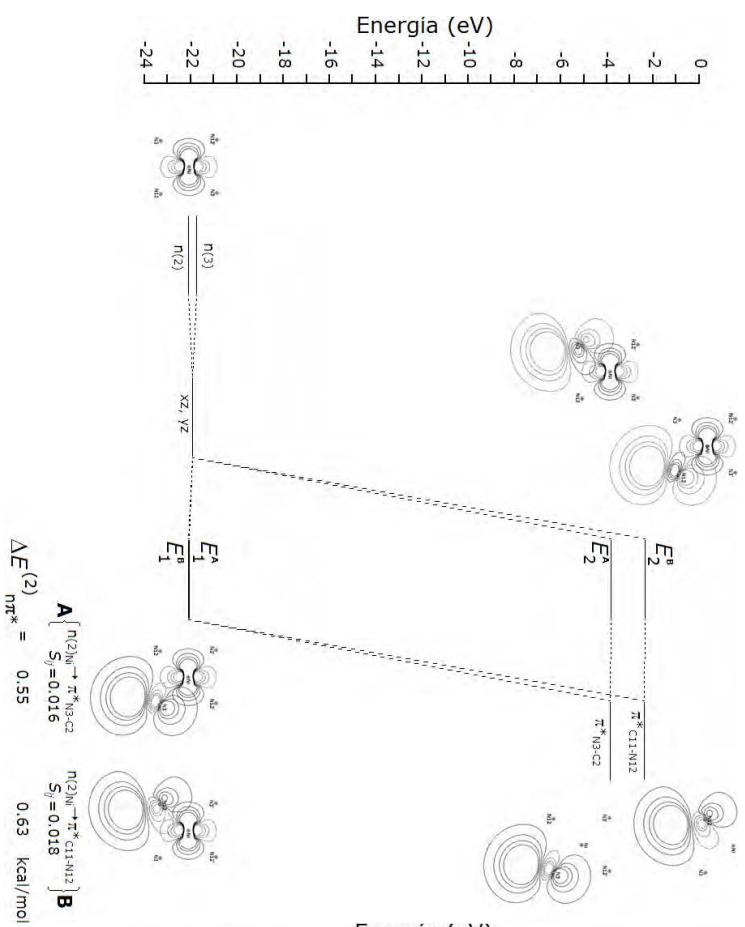
$$S_{\sigma}(n_{N3}, n^{d^*}(x^2-y^2)) \sim S_{\sigma}(n_{N3}, n^*(x^2-y^2)) \sim S_{\sigma}(n_{N12}, n^*(4s))$$

donde  $n(i)$  es  $n(2)$  o  $n(3)$  y  $\pi^*$  es  $\pi^*_{N3-C2}$  o  $\pi^*_{C11-N12}$ , a partir de los OEN. Una revisión de los OA (OAN) conduce a:

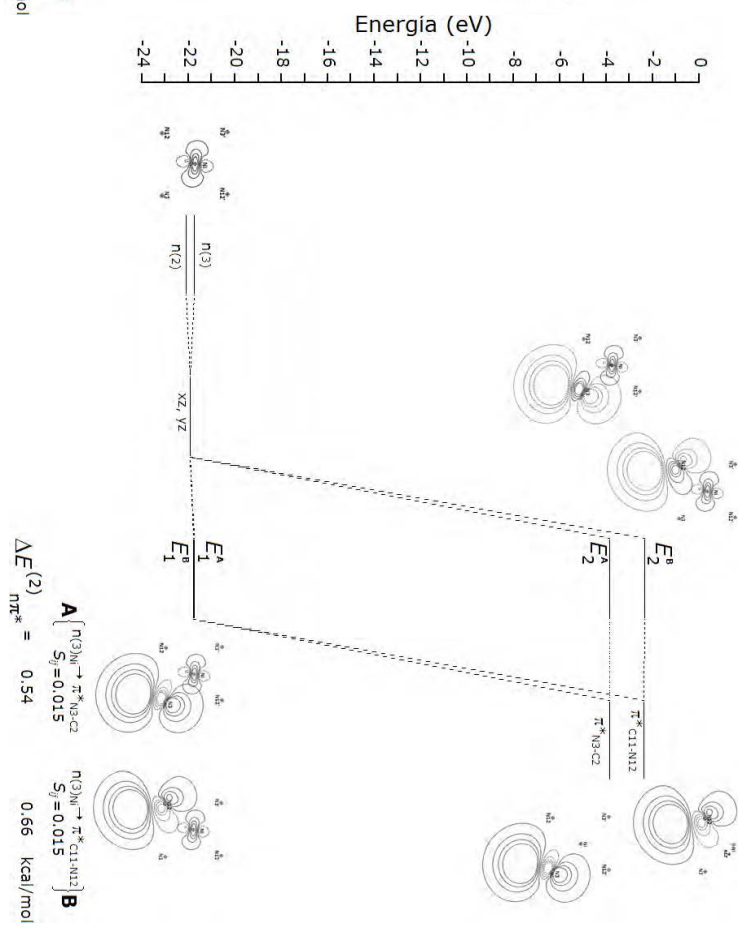
$$S_{\pi}(3d_{xz}, 2p_{zN3}) = S_{\pi}(3d_{yz}, 2p_{zN12}) = 0.002 < S_{\pi}(3d_{xz}, 2p_{zN12}) = 0.050$$

$$\sim S_{\pi}(3d_{yz}, 2p_{zN3}) = 0.048 \ll S_{\sigma}(4s, 2p_{yN12}) = 0.301$$

$$\sim S_{\sigma}(4s, 2p_{xN12}) = 0.297 < S_{\sigma}(4s, 2s_{N12}) = 0.319 \sim S_{\sigma}(4s, 2s_{N3}) = 0.310.$$



(a)  $n(2)_{NI} \rightarrow \pi^*$



(b)  $n(3)_{NI} \rightarrow \pi^*$

Figura 6. 24. Diagramas de interacción orbital entre donador (n) y aceptor ( $\pi^*$ ). a) Interacciones:  $n(2)_{NI} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$  y  $n(2)_{NI} \rightarrow \pi^*_{C11-N12}$ . b) Interacciones:  $n(3)_{NI} \rightarrow \pi^*_{N3-C2}$  y  $n(3)_{NI} \rightarrow \pi^*_{C11-N12}$ .

Tabla 6.7. Parámetros para las interacciones  $n(l)_{\text{Ni}} \rightarrow \pi^*_{\text{N3-C2}}$  y  $n(l)_{\text{Ni}} \rightarrow \pi^*_{\text{C11-N12}}$ . Longitud de enlace,  $d$  (Å), energía de segundo orden,  $\Delta E_{\text{D-A}}$  (kcal/mol), transferencia de la densidad electrónica,  $TE$ , integral del traslape,  $S_{\text{DA}}$ , ocupación,  $P$  ( $e^-$ ), porcentaje de carácter  $p$ ,  $\%p$ , y energía del orbital,  $E^{\text{O}}$  (eV) de cada OEN al nivel RHF/6-31G. Entre paréntesis RHF/3-21G

Parámetro	
$d$	Ni-N3 = 1.991 (1.943); Ni-N12 = 1.953 (1.916)
$\Delta E_{\text{D-A}}$	$n(2)_{\text{Ni}} \rightarrow \pi^*_{\text{N3-C2}} = 0.55$ (0.66) $n(2)_{\text{Ni}} \rightarrow \pi^*_{\text{C11-N12}} = 0.63$ (0.90) $n(3)_{\text{Ni}} \rightarrow \pi^*_{\text{N3-C2}} = 0.54$ (0.78) $n(3)_{\text{Ni}} \rightarrow \pi^*_{\text{C11-N12}} = 0.66$ (0.68)
$TE$	$n(2) = 0.006$ (0.010); $n(3) = 0.009$ (0.013) $\pi^*_{\text{N3-C2}} = -0.001$ (-0.003); $\pi^*_{\text{C11-N12}} = -0.002$ (-0.004)
$S_{\text{DA}}$	$n(2)_{\text{N}}, \pi^*_{\text{N3-C2}} = 0.016$ (0.011); $n(2)_{\text{N}}, \pi^*_{\text{C11-N12}} = 0.018$ (0.013) $n(3)_{\text{N}}, \pi^*_{\text{N3-C2}} = 0.015$ (0.013); $n(3)_{\text{N}}, \pi^*_{\text{C11-N12}} = 0.015$ (0.010)
$P$	$n(2) = 1.994$ (1.990); $n(3) = 1.991$ (1.987)
$\% p$ (en el enlace)	$\pi^*_{\text{N3-C2}} = 0.405$ (0.413); $\pi^*_{\text{C11-N12}} = 0.322$ (0.348) $\pi^*_{\text{N3-C2}}$ : N3 = 100.0 (100.0), C2 = 100.0 (100.0) $\pi^*_{\text{C11-N12}}$ : C11 = 97.9 (100.0), N12 = 97.2 (100.0)
$E^{\text{O}}$	$n(2) = -22.061$ (-20.065); $n(3) = -21.716$ (-19.047) $\pi^*_{\text{N3-C2}} = -3.828$ (-4.193); $\pi^*_{\text{C11-N12}} = -2.340$ (-3.762)

Ambos comportamientos mencionados, son congruentes, tanto con los resultados de longitud y orden de enlace, como con los de OMs, corroborándose la importancia de la coordinación  $\sigma$  sobre la  $\pi$  en  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ .

El diagrama de interacción orbital para los OMs tipo  $\pi$  (figura 6.25) muestra la relación entre los OAs  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  del Ni(II) y algunos de los OMs del isómero BIV. Los OAs  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  localizados sobre el ion metálico, más electronegativos que los OMs del 2gb al traslaparse con los GOL correspondientes y formar los OMs se estabilizan y por lo tanto  $\Pi_1$  y  $\Pi_3$  tienen menor energía que los OAs de los cuales proceden. Los orbitales de antienlace tienen energía superior a la de los OAs que los formaron, pero inferior a la de los OMs del ligante, indicando que el ligante se ve estabilizado por la coordinación, por ejemplo en el orbital  $\Pi_1$  con aproximadamente 7 eV.

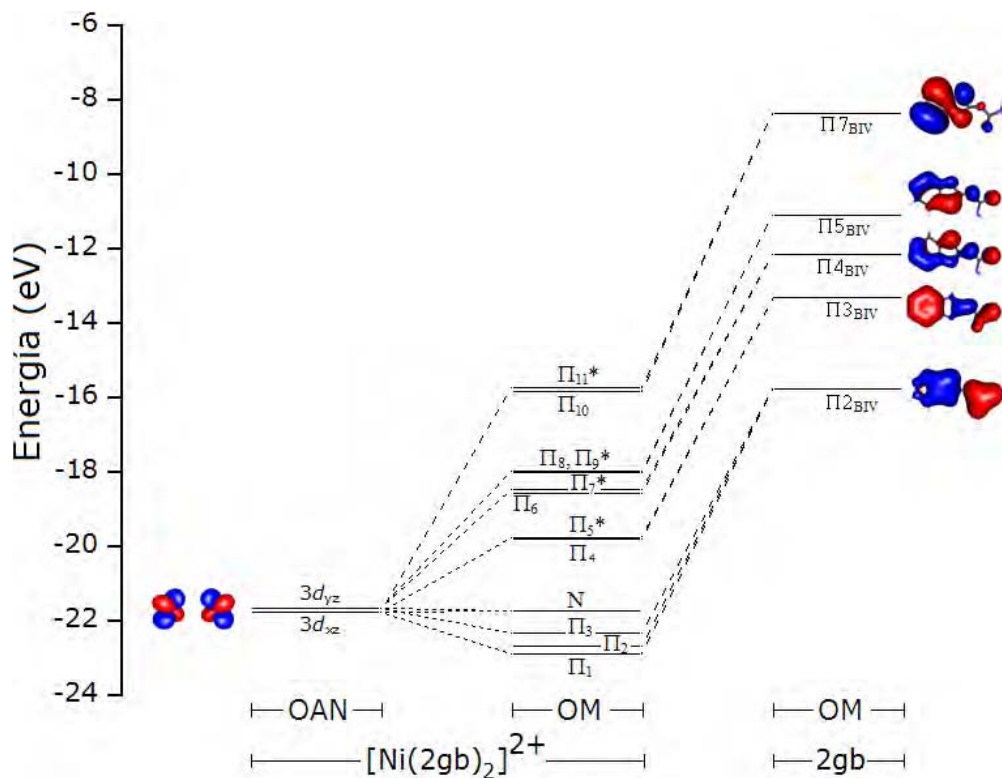


Figura 6.25. Diagrama de interacción de orbitales solo  $\pi$  para la esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , al nivel RHF/6-31G (no se incluye la ocupación electrónica).

#### ORBITALES FRONTERA

En las imágenes de la figura 6.26 se muestran los orbitales moleculares  $\Pi_{12}$  (HOMO-1) y  $\Pi_{13}$  (HOMO). Ambos orbitales se encuentran localizados sobre el sistema  $\pi$  del ligante, formados por una mezcla de enlaces, antienlaces y un par electrónico:  $\pi_{\text{N3-C2}}$ ,  $\pi_{\text{C6-C7}}$ ,  $\pi_{\text{C8-C9}}$ ,  $\pi^*_{\text{C4-C5}}$ ,  $\pi^*_{\text{C6-C7}}$  y  $\pi_{\text{N10}}$ . Los orbitales  $\Pi_{12}$  y  $\Pi_{13}$  presenta características muy similares al HOMO del isómero BIV no coordinado ( $\text{HOMO}_{\text{BIV}} = \Pi_8$ , figura 4.32), de hecho se trata de las dos posibles combinaciones de la función de onda de  $\Pi_8$  (tabla D.16):

$$\psi_{\Pi_{12}} = \lambda\psi_{\Pi_8\text{BIV}} + \lambda'\psi_{\Pi_8\text{BIV}'}, \quad (6.4)$$

$$\psi_{\Pi_{13}} = \text{HOMO} = \lambda\psi_{\Pi_8\text{BIV}} - \lambda'\psi_{\Pi_8\text{BIV}'}. \quad (6.5)$$

El OM  $\Pi_{14}$  (LUMO) es un orbital de enlace, localizado sobre el OA  $4p_z$  y  $5p_z$  del níquel(II) ( $a_u$ ) y los ligantes BIV y BIV', OM  $\Pi_9\text{BIV}$  (figura 4.32). El OM  $\Pi_{14}$

(LUMO+1) está compuesto exclusivamente por el ligante ( $\Pi_9 = \text{LUMO}_{\text{BIV}}$ ). Para complementar el conjunto se tiene el orbital  $\Pi_{16}$  que es el complemento antienlazante para  $\Pi_{14} = \text{LUMO}$  (figura 6.27).

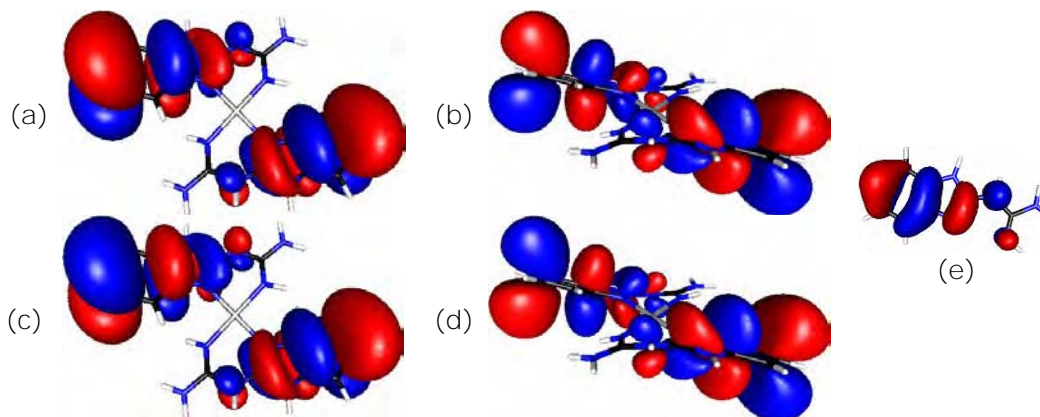


Figura 6.26. Los orbitales moleculares HOMO-1 (a), (b) y HOMO (c), (d). a) HOMO-1 =  $\Pi_{12}$ ,  $a_u$ , -14.129 eV, vista superior. b) HOMO-1, vista frontal. c) HOMO =  $\Pi_{13}$ ,  $a_g$ , -14.091 eV, vista superior. d) HOMO, vista frontal. e) OM  $\Pi_{8(\text{BIV})}$ , -7.730 eV.

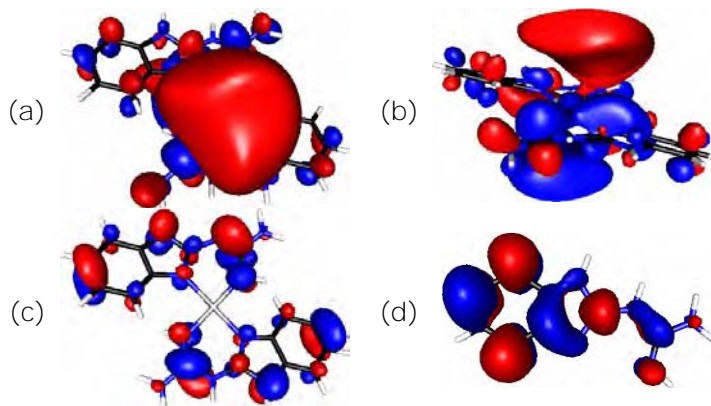


Figura 6.27. Los orbitales moleculares LUMO y LUMO+1. a)  $\Pi_{14} = \text{LUMO}$ , -2.721 eV, vista superior, y b)  $\Pi_{14}$  vista frontal. c)  $\Pi_{14} = \text{LUMO}+1$ , -2.660 eV. e) OM  $\Pi_{9(\text{BIV})}$ , 3.823 eV.

De acuerdo al teorema de Koopmans, expresión (4.26), la energía de ionización para el sistema estudiado  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , es  $E_I = -\epsilon_{123} = 14.091$  eV y el  $\Delta E_{\text{LH}} = 11.370$  eV (figura 6.28). Dado que el HOMO está directamente involucrado con el proceso de ionización, éste se afecta por los cambios ocurridos en la ocupación electrónica con consecuentes alteraciones en la estructura molecular. Para determinar las posibles variaciones se analizan los resultados del



porcentaje del carácter del OM proporcionados por NBO,  $\varphi_i$ , (tabla 6.8), y éstos indican que el carácter del HOMO es 73% (N3-C2, N3'-C2', C6-C7 y C6'-C7', C8-C9 y C8'-C9'), 22% antienlazante (C4-C5, C4'-C5') y 5% no enlazante. Así, una ionización del electrón del HOMO afectaría fuertemente dichos enlaces, pues son los principales contribuyentes al carácter del orbital y como se puede observar están localizados sobre la región bencimidazólica de los ligantes, correspondiendo todos a una descripción de doble enlace.

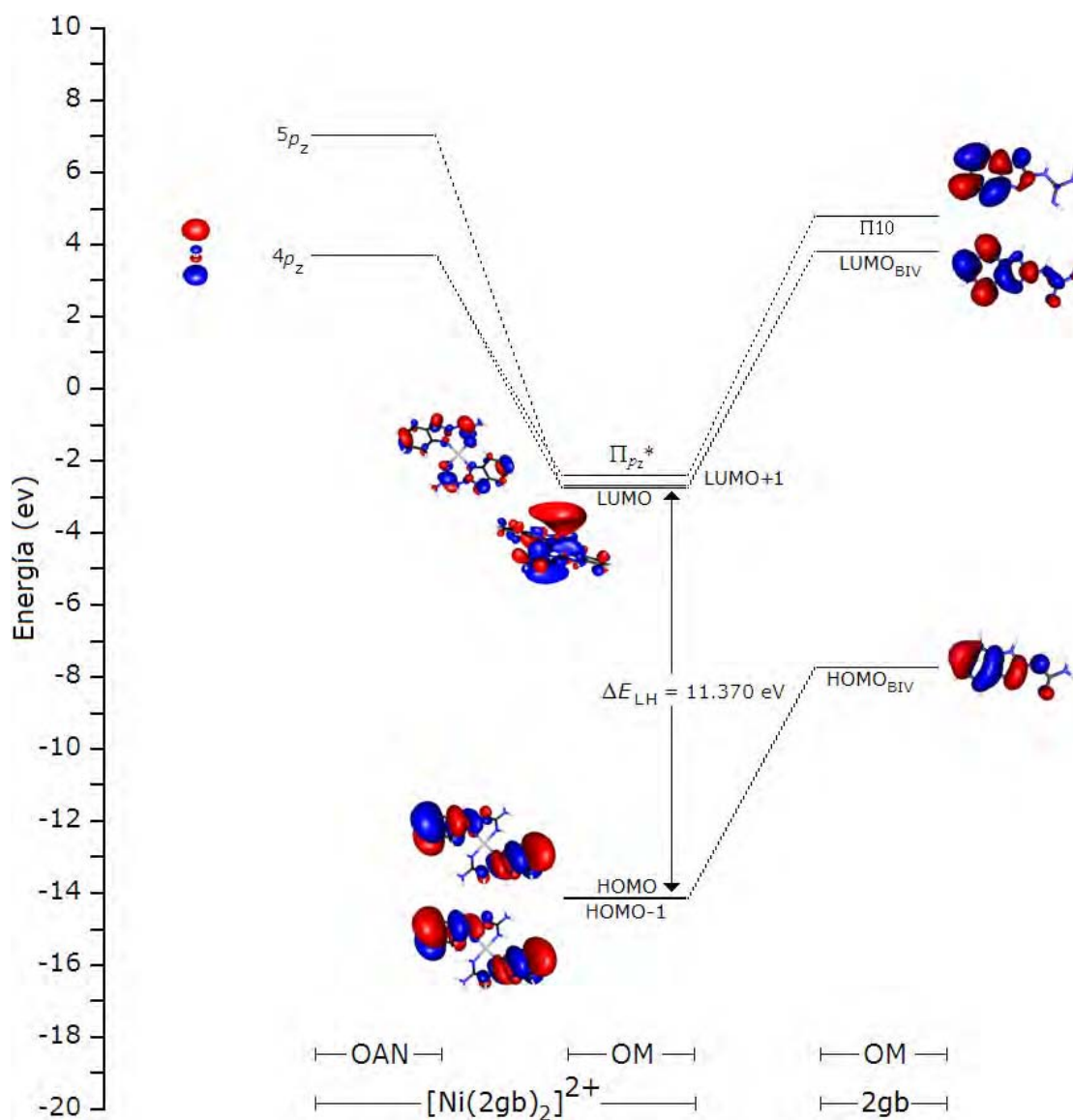


Figura 6.28. Diagrama de interacción de los orbitales HOMO y LUMO para la esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ .



Los cálculos para ambas estructuras,  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}1})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}10})_2]$ , fueron efectuados a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G, considerando un ion  $d^8$  con carga nula y simetría  $C_i$ .

### 6.3.1. ENERGÍA RELATIVA

En esta sección se presentan y analizan los resultados de la energía de las tres especies:  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}1})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}10})_2]$  y determinar cuál es el más favorecido energéticamente. Los resultados de energía relativa a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G se encuentran en la tabla 6.9, observándose que la estructura de la especie protonada es la más favorecida en energía, seguida por la estructura sin el protón  $\text{H}10^+$  y finalmente la de mayor energía es la del protón eliminado  $\text{H}1^+$ . Incluyendo las correcciones de la ZPE, se tienen las mismas tendencias.

Tabla 6.9. Energía total calculada,  $E_{\text{tot}}$  (u.a.), energía relativa,  $E_{\text{rel}}$  (kcal/mol) y energía del punto cero, ZPE (kcal/mol) a nivel RHF

	3-21G					6-31G				
	$E_{\text{tot}}$	$E_{\text{rel}}$	ZPE	$E_{\text{rel}}(\text{ZPE})$	$\nu_i$	$E_{\text{tot}}$	$E_{\text{re}}$	ZPE	$E_{\text{rel}}(\text{ZPE})$	$\nu_i$
$[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$	-2653.7289	0.000	244.005		0	-2666.7377	0.000	245.682		0
$[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}1})_2]$	-2652.9508	488.266	225.465	18.540	0	-2665.9693	482.179	227.052	18.630	0
$[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}10})_2]$	-2652.9892	464.169	225.716	18.289	0	-2666.0060	459.149	227.037	18.645	0

Las estructuras  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}1})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}10})_2]$  a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G se predicen como mínimos en la superficie de energía potencial y la tendencia energética es:  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+} < [\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}10})_2] < [\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}1})_2]$ . Ninguna de las estructuras presenta frecuencias imaginarias por lo cual no son especies intermediarias y de entre las dos especies desprotonadas, las más favorecida energéticamente resulta la especie  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}10})_2]$ , por 23 kcal/mol (figura 6.30).

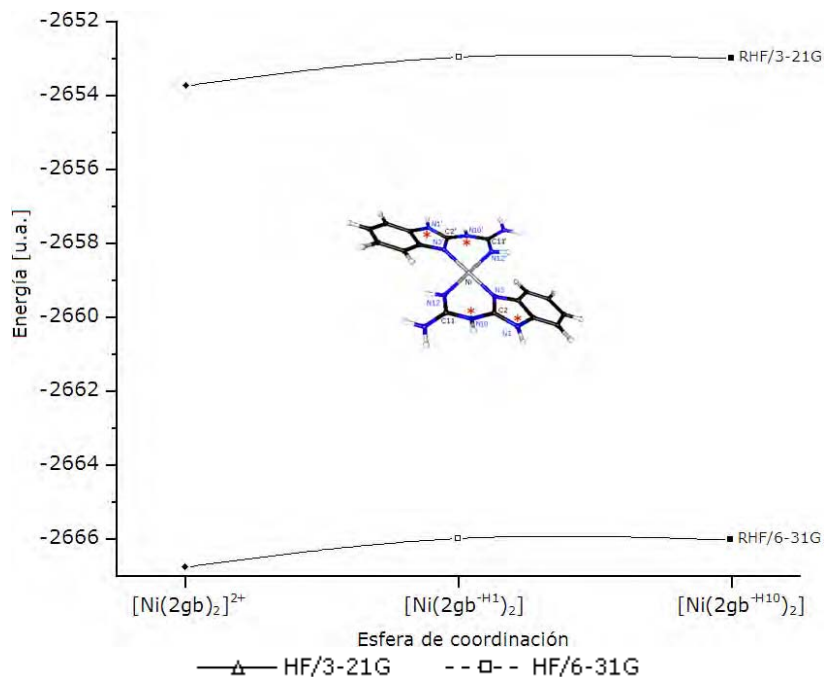


Figura 6.30. Gráfica de energía relativa, dada en u.a., para las especies  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{-H1}})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{-H10}})_2]$ , a los niveles RHF/3-21G RHF/6-31G.

### 6.3.2. GEOMETRÍA

La geometría calculada de las esferas de coordinación,  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{-H1}})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{-H10}})_2]$ , es analizada haciendo una comparación con las coordenadas experimentales, en este caso son las del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb}^-)_2](\text{CH}_3\text{OH})$  de geometría plano cuadrada.<sup>4</sup> Los parámetros estructurales optimizados y las energías totales para las especies  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{-H1}})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{-H10}})_2]$ , realizados a los niveles RHF y B3LYP con las bases 3-21G y 6-31G, se encuentran en las tablas D.18-19 (figura 6.31). El análisis estructural de la geometría calculada se efectuó con base en los resultados de difracción de rayos-X informada por Vázquez.<sup>6</sup> Los parámetros geométricos experimentales muestran que los cuatro átomos de nitrógeno (N3, N12, N3' y N12') coordinados al ion de níquel(II) se encuentran en los cuatro vértices del plano cuadrado y que el grupo bencimidazol es esencialmente plano.

De igual forma que con  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  para las esferas de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{-H1}})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{-H10}})_2]$ , la planaridad de los átomos de nitrógeno en el

grupo guanidino es esencial para el análisis geométrico. Los resultados teóricos de la suma sigma sobre el átomo de N13,  $\Sigma N13$ , predicen un grupo amino plano ( $\Sigma N13 = 360^\circ$ ) a los niveles aplicados. La comparación de las geometrías calculadas obtenidas al nivel RHF/6-31G con los datos experimentales, tienen un error promedio de 0.012 Å en longitud de enlace, 0.15° en ángulo de enlace; una desviación estándar de 0.029 Å en longitud de enlace y 0.86° en ángulo de enlace para  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H}1})_2]$ ; un error promedio de 0.011 Å en longitud de enlace y 0.29° en ángulo de enlace, una desviación estándar de y 0.035 Å en longitud de enlace y 3.17° en ángulo de enlace para  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H}10})_2]$ . Los errores promedio y las desviaciones estándar, entre valores calculados y experimentales, son pequeños y del mismo orden de magnitud.

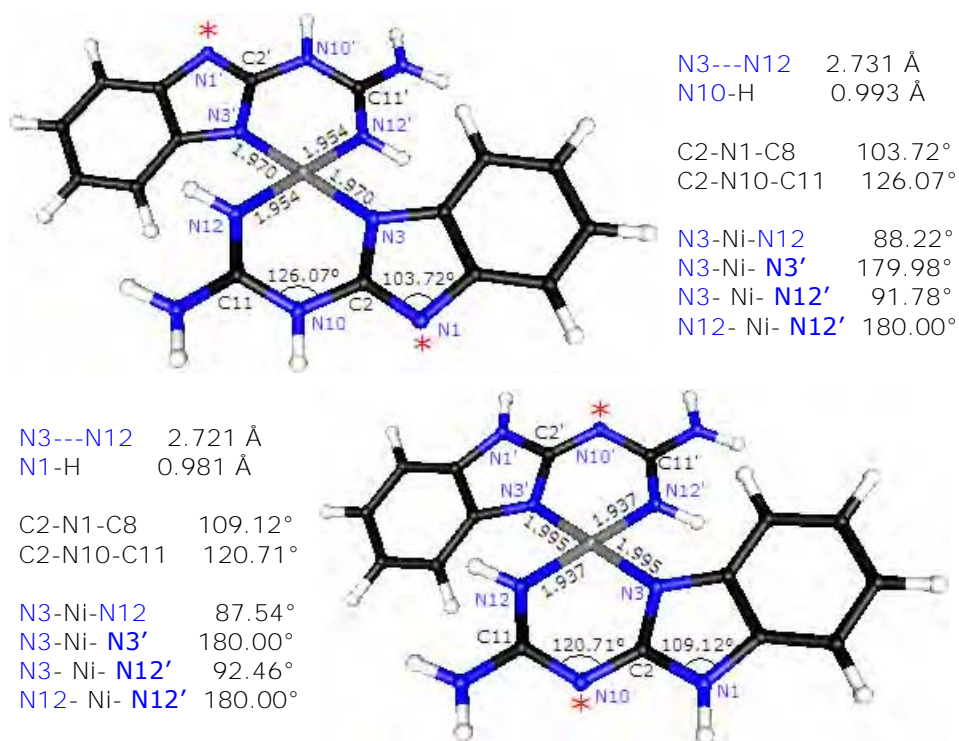


Figura 6.31. Longitudes de enlace (Å) para los enlaces Ni-N en el sitio de coordinación para las especies  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H}1})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H}10})_2]$ , al nivel RHF/6-31G.

Al igual que para  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , en  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H}1})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H}10})_2]$  las longitudes de enlace Ni-N aportadas por RHF son más largas que las B3LYP, las

distancias C-C y C-N RHF son más cortas que las B3LYP. Las tendencias y los valores de los ángulos de enlace son muy similares para las diferentes bases y niveles de teoría empleados y los calculados son cercanos a los experimentales. En la discusión de los resultados se emplean los obtenidos al nivel RHF/6-31G.

Para determinar cómo la desprotonación afecta la geometría del sistema, se hizo una comparación mediante la diferencia de las longitudes de enlace,  $\delta^d$ , entre las especies desprotonadas,  $d_D$ , y la especie protonada,  $d_P$ ,

$$\delta^d = d_D - d_P, \quad (6.6)$$

un valor de  $\delta^d$  inferior a cero indica un acortamiento y uno mayor un alargamiento del enlace (tabla D.20). Conforme a lo esperado, los enlaces mayormente perturbados son los contiguos a la desprotonación N1-C2 y C2-N10, en un orden de  $10^{-2}$  unidades. Bajo el mismo concepto se analizaron los enlaces N-H y C-H, encontrándose una modificación del orden de  $10^{-3}$ . En términos generales, los enlaces C-H en el anillo bencénico incrementan su longitud mientras los enlaces N-H la disminuyen. Respecto a los ángulos de enlace, los cambios de mayor consideración se dan en los ángulos cercanos al sitio de desprotonación.  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}1})_2]$  con variaciones de  $4.69^\circ$  (N1-C2-N3),  $-3.97^\circ$  (C2-N1-C8) y  $3.22^\circ$  (N1-C8-C9).  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}10})_2]$  con desviaciones de  $5.57^\circ$  (N10-C11-N12),  $4.76^\circ$  (N3-C2-N10) y  $-4.30^\circ$  (N11-C11-N13).

### 6.3.3. CARGA ATÓMICA

Los resultados de distribución de carga atómica, Mulliken y natural, se encuentran en la tabla D.21. Al extraer el protón de la especie  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , se observan cambios leves en los valores de carga atómica. Las especies  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}1})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}10})_2]$  tienen comportamientos ligeramente diferentes. En  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}10})_2]$  las variaciones son mínimas y los cambios en la zona de desprotonación no son tan abruptos: N10 (-0.071), C2 (+0.003) y C11 (-0.030). En  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}1})_2]$  tampoco hay cambios notables, N1 (+0.006) y C8 (-0.034), a excepción del átomo vecino C2 con un cambio de -0.104 (figura 6.32).

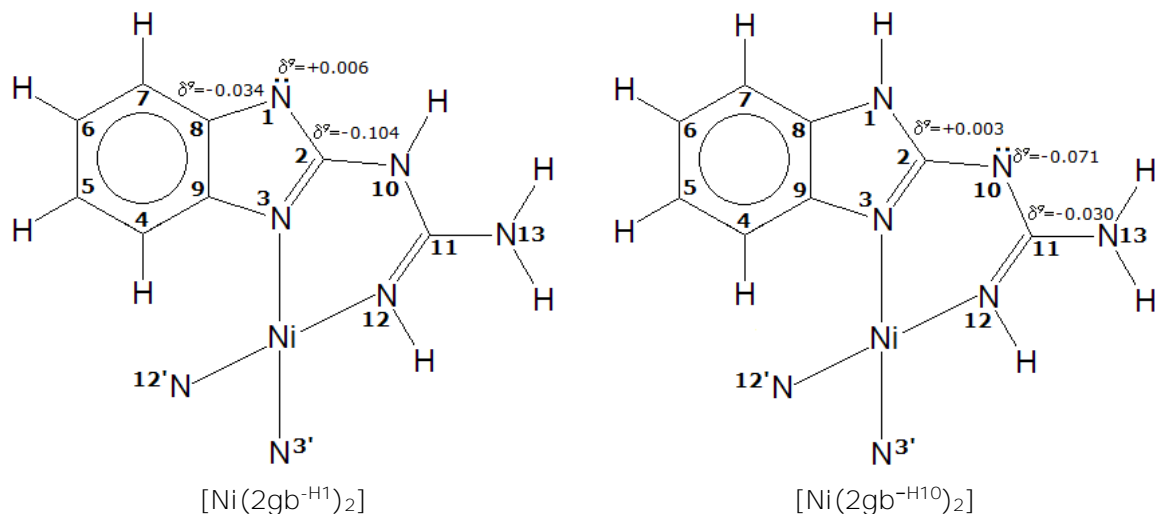


Figura 6.32. Diferencia de densidad de carga neta,  $\delta^q = q(-\text{H}) - q(\text{H})$ , en las especies desprotonadas.

#### 6.3.4. ENERGÍA DE PROTONACIÓN

El proceso de protonación de la especie  $[\text{Ni}(2\text{gb})_2]^{2+}$ , se puede expresar por las reacciones siguientes



La *energía de protonación* se puede calcular mediante la expresión (4.37). Las energías de protonación calculadas para  $[\text{Ni}(2\text{gb})_2]^{2+}$  a partir de  $[\text{Ni}(2\text{gb}^{-\text{H}1})_2]$  y  $[\text{Ni}(2\text{gb}^{-\text{H}10})_2]$ , cuantitativamente no son relevantes; sin embargo, hacer una comparación entre ambos procesos adquiere un significado cualitativo. Los resultados fueron similares a ambos niveles de cálculo, RHF/3-21G y RHF/6-31G (tabla 6.10). La energía de protonación calculada para el equilibrio (6.7) es de -24,552.5 kcal/mol (RHF/6-31G + ZPE) y -23,378.9 kcal/mol para el proceso (6.8).

Tabla 6.10. Energía de protonación calculada para  $[\text{Ni}(2\text{gb}^{-\text{H}1})_2]$  y  $[\text{Ni}(2\text{gb}^{-\text{H}10})_2]$  al nivel RHF

	$[\text{Ni}(2\text{gb}^{-\text{H}1})_2]$		$[\text{Ni}(2\text{gb}^{-\text{H}10})_2]$	
	3-21G	6-31-G	3-21G	6-31G
$\Delta E_p$	-24881.304	-24571.127	-23653.387	-23397.571
$\Delta E_{p(\text{ZPE})}$	-24862.764	-24552.497	-23635.098	-23378.926

#### 6.4. ESPECIE RADICAL

En el capítulo 1 se refirió que la molécula de 2gb estabiliza un radical, lo cual fue discutido en la sección 4.8. Así mismo, también se presentó como antecedente el magnetismo anómalo en los compuestos de níquel, proponiéndose la estabilización de un radical en el ligante coordinado. Por tal motivo se realizó un análisis sencillo de posibles estructuras radicales para la esfera de coordinación.

Las especies propuestas son:  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{-H}\cdot})_2]^{2+}$  (**rad**),  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{-H}\cdot})(\text{2gb}^{\text{-H}\cdot\circ})]^{2+}$  (**rad2**) y  $[\text{Ni}(\text{2gb}\cdot)_2]^{2+}$  (**pmg**), tabla 6.11. En **rad** y **rad2** el radical fue generado por la eliminación homolítica de un átomo de hidrógeno en cada uno de los ligantes (como en el caso del 2gb, sección 4.8) y en **pmg** por el desapareamiento de electrones. Las especies **rad** y **pmg** con una multiplicidad igual a tres y en **rad2** igual a uno. Los electrones solitarios tienen espines paralelos, dando lugar a un doblete, en **rad** y **pmg**; mientras que en **rad2** tienen espines contrarios. La estructura de capa cerrada se calculó al nivel RHF/3-21G y las de capa abierta al nivel UHF/3-21G (rad y pmg) y ROHF/3-21G (pmg).

Tabla 6.11. Características de las diferentes especies analizadas

	Abreviatura	No. de e <sup>-</sup>	e <sup>-</sup> NA	Capa	
$[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$	<b>dmg</b>	210	0	cerrada	diamagnética
$[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{-H}\cdot})_2]^{2+}$	<b>pmg</b>	208	2	abierta	paramagnética
$[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{-H}\cdot})(\text{2gb}^{\text{-H}\cdot\circ})]^{2+}$	<b>rad</b>	208	2	cerrada	diamagnética
$[\text{Ni}(\text{2gb}\cdot)_2]^{2+}$	<b>rad2</b>	210	2	abierta	paramagnética

##### 6.4.2. ENERGÍA RELATIVA

Los resultados de energía relativa para las estructuras analizadas se encuentran en la tabla 6.12. La especie **rad** es 40.160 kcal/mol más favorecida que **rad2**. Sin embargo, en relación con la esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  (en adelante **dmg**) ambas tienen energías elevadas con respecto a la especie **dmg**, sobre las 840 kcal/mol. Al incluir las correcciones de la ZPE, se observa la misma tendencia (figura 6.33). La estructura **rad** se predice como un mínimo en la superficie de energía potencial, no así **rad2** ya que presenta una frecuencia imaginaria, lo cual la convierte en una especie intermediaria.



Tabla 6.12. Energía total calculada,  $E_{\text{tot}}$  (u.a.), energía relativa,  $E_{\text{rel}}$  (kcal/mol) y energía del punto cero, ZPE (kcal/mol) a nivel HF/3-21G

		$E_{\text{tot}}$	$E_{\text{rel}}$	ZPE	$E_{\text{rel}}(\text{ZPE})$	$\nu_i$	Nivel
$[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$	<b>dmg</b>	-2653.7289	0.000	244.005	0.000	0	RHF
$[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H}\bullet})_2]^{2+}$	<b>rad</b>	-2652.3830	844.081	225.271	825.347	0	UHF
$[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H}\bullet})(\text{2gb}^{\text{H}\bullet\text{o}})]^{2+}$	<b>rad2</b>	-2652.3190	884.219	233.349	873.563	1	RHF
$[\text{Ni}(\text{2gb}\bullet)_2]^{2+}$	<b>pmg</b>	-2653.7789	-31.357			---	ROHF
$[\text{Ni}(\text{2gb}\bullet)_2]^{2+}$	<b>pmg</b>	-2653.7926	-39.949	242.707	-41.247	0	UHF

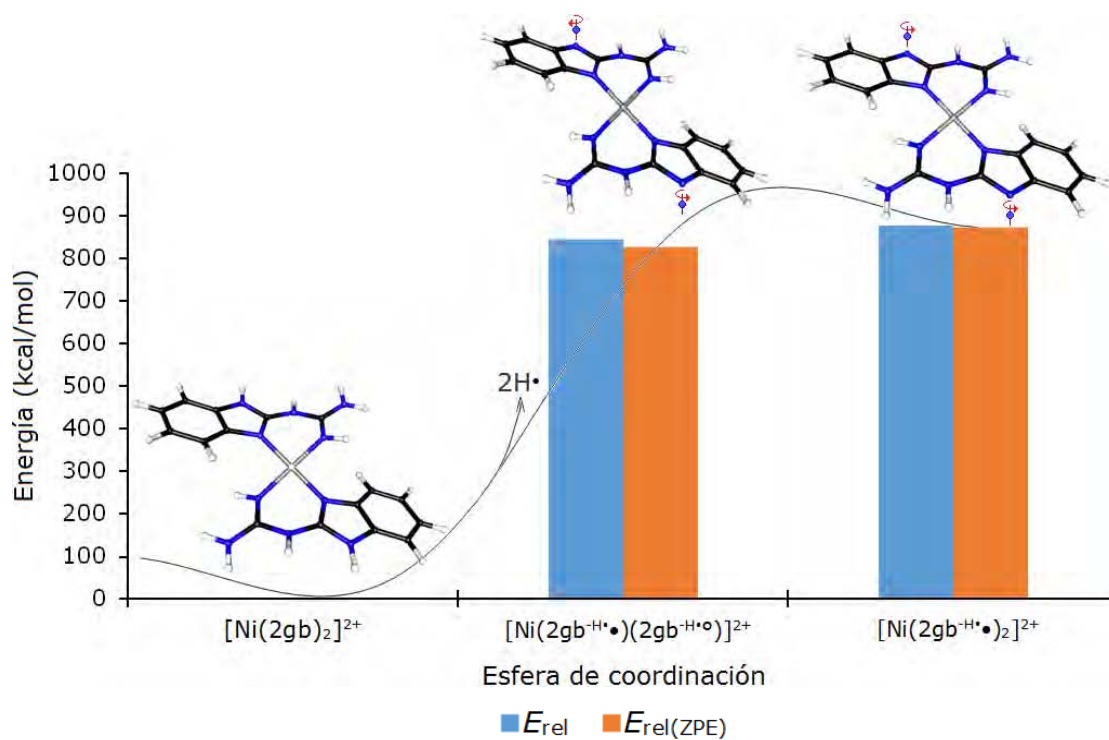


Figura 6.33. Gráfica de energía relativa (kcal/mol) para las estructuras **rad** y **rad2** propuestas como radicales.

La especie **pmg** es un estructura que por sus características (número de átomos, el elemento de transición y el desapareamiento electrónico) resulta un cálculo complejo de realizar al nivel UHF y para efectuarlo se han permitido varias concesiones como ajustes del gradiente de energía y otras que disminuyen por mucho la fineza del cálculo. Por tal motivo los resultados obtenidos deben tomarse con cierta discreción; sin embargo, una primera aproximación puede realizarse con la debida medida; pero un análisis profundo de la estructura electrónica no es posible.

Los resultados de energía proponen que la especie **pmg**,  $[\text{Ni}(\text{2gb}\bullet)_2]^{2+}$ , puede ser estabilizada; incluso indican que ésta es energéticamente más favorecida que la especie **dmg**,  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , por 41 kcal/mol (tabla 6.12, figura 6.34). Lo cual se admite con cierta reserva, pues como se indicó antes, el cálculo deberá ser refinado.

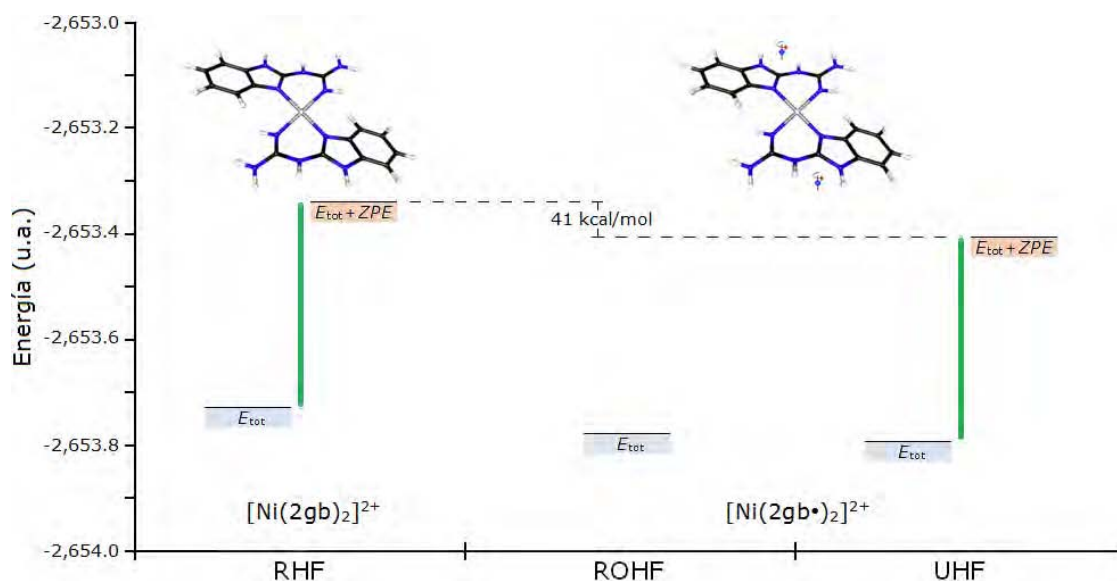


Figura 6.34. Gráfica de comparación de energía (u.a.) para las estructuras **dmg**  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  y **pmg**  $[\text{Ni}(\text{2gb}\bullet)_2]^{2+}$ , a los niveles RHF, ROHF y UHF.

#### 6.4.2. GEOMETRÍA

Los parámetros estructurales obtenidos de la optimización de la geometría de las especies propuestas, **rad** y **pmg** son comparados con las coordenadas experimentales del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}(\text{NO}_3)_2$ .<sup>6</sup> Los resultados geométricos calculados predicen grupos amino planos en todas estructuras ( $\Sigma \text{N}_i = 360^\circ$ ), tabla D.23.

La estructura de **rad** (predicha como un mínimo) tiene un error promedio de 0.001 Å en longitud de enlace y 0.03° en ángulo de enlace; una desviación estándar de 0.025 Å en longitud de enlace y 1.73° en ángulo de enlace. Como la eliminación de un átomo de hidrógeno afecta la geometría del sistema, se visualizó comparando con la especie **dmg**, y después de una homólisis se tienen algunos cambios notables. El enlace N1-C8 disminuye (0.047 Å) y C8-C9 se

incrementa (0.037 Å) y los enlaces Ni-N3 y Ni-N12 se acortan (0.081 Å y 0.058 Å). Los ángulos de enlace más afectados son N1-C8-C9 y N1-C2-N3, incrementándose en más de 2.5° (figura 6.35).

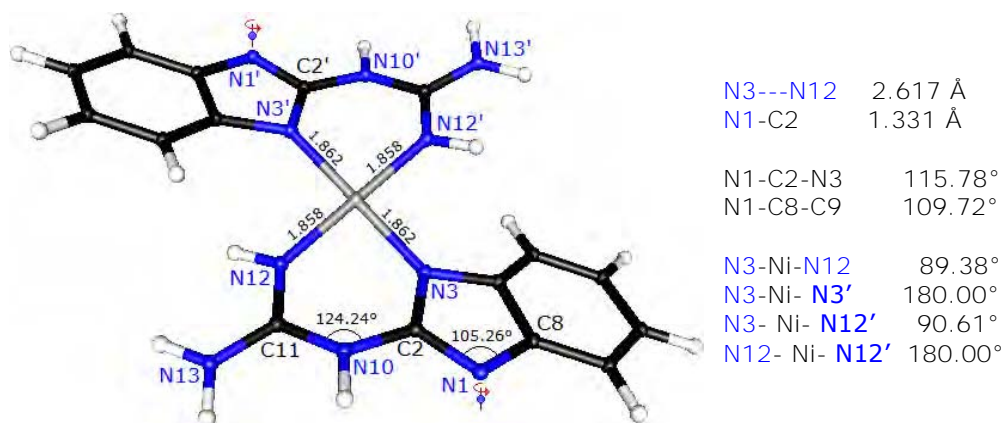


Figura 6.35. Longitudes de enlace (Å) para los enlaces Ni-N en el sitio de coordinación para la especie **rad**, al nivel UHF/3-21G.

La geometría de la especie **pmg** comparada con los datos experimentales obtuvo un error promedio de 0.010 Å en longitud de enlace y 0.18° en ángulo de enlace (ROHF/3-21G) y 0.019 Å y 0.20° (UHF/3-21G); una desviación estándar de 0.027 Å en longitud de enlace y 0.98° en ángulo de enlace (ROHF/3-21G) y 0.48 Å y 1.21° (UHF), tabla D.23.

#### 6.4.3. CARGA ATÓMICA

Los resultados de carga atómica calculada con los métodos Mulliken y NBO para la geometría de equilibrio presentan tendencias similares con ambos métodos; sin embargo, difieren en que los valores de Mulliken tienden a ser más negativos (tabla D.24). En **rad** el mayor cambio por la extracción del átomo de hidrógeno, se observa sobre el nitrógeno N1, sitio de la eliminación, donde la densidad de carga disminuye ( $\delta^q = 0.250$ , NBO, UHF/3-21G). La especie **pmg** tiene tendencias y valores de carga muy similares a los de **dmg**,  $[\text{Ni}(\text{2gb}\cdot)_2]^{2+}$ , ya analizados anteriormente en la sección correspondiente.

#### 6.4.4. ANÁLISIS DE POBLACIÓN

Los resultados de la ocupación electrónica de cada átomo obtenidos con la base 3-21G, complementan los de carga atómica (tabla D.25). En la especie **rad**, después de la ruptura homolítica, la mayor alteración se da en átomo de nitrógeno N1 ( $7.415 e^-$ ) con un decremento de  $0.250 e^-$  (NBO). En tanto que en la especie **pmg**, las tendencias y los valores obtenidos a los diferentes niveles son muy similares, y respecto a **dmg**, prácticamente no hay variaciones.

#### 6.4.5. ANÁLISIS NBO

Los resultados NBO proporcionan la estructura de Kekulé más probable, observándose diferencias notables entre el sistema  $\pi$  de cada una de las especies analizadas: **rad**, **pmg** (figura 6.36) y **dmg** (figura 6.8).

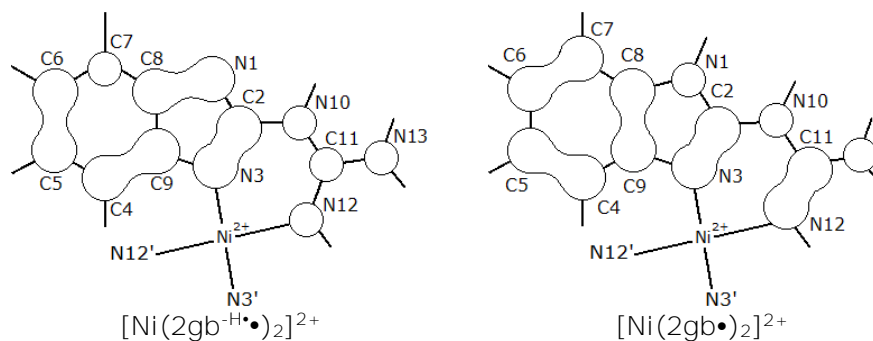


Figura 6.36. Esquemas del sistema de OEN tipo  $\pi$  para las especies **rad** y **pmg**.

El análisis detallado de las poblaciones NBO sobre los OEN, indican que la especie analizadas tienen: a) ocupaciones de Lewis ( $P_{\text{L}^{\text{W}}}$ ) inferiores al 99.9% (**rad** = 97.1%, **pmg** = 97.7% y **dmg** = 97.6%); b) poblaciones de resonancia superiores a  $1 e^-$  (**rad** con  $P^* = 7.327 e^-$ , **pmg** con  $P^* = 4.980 e^-$  y **dmg** con  $P^* = 5.117 e^-$ ); y c) ocupaciones individuales de los OEN  $\pi^*$  mayores a  $0.10 e^-$  (**rad**,  $0.219 e^- < P_{\pi^* \alpha\beta} < 0.375 e^-$ ; **pmg**,  $0.286 e^- < P_{\pi^* \alpha\beta} < 0.441 e^-$ ; **dmg**  $0.286 e^- < P_{\pi^*} < 0.443 e^-$ ). Resultados que contribuyen a reforzar el modelo de sistema deslocalizado, para las tres especies (tablas D.26-D.30). Indicando que también en los sistemas que estabilizan un radical el sistema está ampliamente deslocalizado.

## INTERACCIONES DONADOR-ACEPTOR

Las energías de estabilización reflejan que diferentes interacciones donador-aceptor se llevan a cabo en la especie **rad** y **pmg** (tablas D.31-32). Interacciones localizadas sobre los enlaces de coordinación Ni-N3 y Ni-N12, similares a las observadas en la especie **dmg** (figura 6.11), indican la transferencia electrónica entre los orbitales donadores  $n_{N3}$  y  $n_{N12}$  con los orbitales aceptores  $n^{*(4s)}$  y  $n^{d*(x^2-y^2)}$  del níquel(II), contribuyendo a la coordinación y constatando la importancia de los enlaces  $N3:\rightarrow Ni$ ,  $N12:\rightarrow Ni$ ,  $N3':\rightarrow Ni$  y  $N12':\rightarrow Ni$ . Dichas interacciones son más intensas en **dmg** (20-78 kcal/mol) que en **dmg** (8-40 kcal/mol) y **pmg** (6-33 kcal/mol).

La especie **pmg** no muestra interacciones notablemente diferentes a las observada en **dmg**, y en general su comportamiento electrónico es muy similar al observado en **dmg**; posiblemente debido a las concesiones otorgadas al momento de la optimización de la estructura. Así, el cálculo de la especie **pmg** ya no puede aportar más y se considera que para realizar un estudio más profundo de ésta es necesaria otra de aproximación del tipo post SCF.

En la especie **rad**, las interacciones más importantes se dan en la fracción guanidínica, pero sobresale una ocurrida entre el orbital no enlazante localizado sobre el nitrógeno N10,  $n_{N10}$ , y los orbitales libres en los nitrógenos N10 y N12,  $(n_{N10}\cdots n_{N12})^*$ , con un considerable valor energético de 875.5 kcal/mol (figura 6.37). Tal interacción únicamente se da en el conjunto  $\beta$ . La dupla  $n_{N10}\cdots n_{N12}$  no es un enlace químico, es una interacción remota entre dos átomos que comparten densidad electrónica (tabla 6.13).

Tabla 6.13. Energía orbital,  $\epsilon_i$ , población electrónica,  $P$ , contribución del orbital en porcentaje, y composición atómica del OEN, para  $n_{N10}$ ,  $(n_{N10}\cdots n_{N12})$  y  $n_{C11}$

	$\epsilon_i$ (eV)	$P$ (e <sup>-</sup> )	%	
$n_{N10}$	-1.165	0.566		-0.665 $2p_z$ - 0.489 $3p_z$
$(n_{N10}\cdots n_{N12})$	-14.752	0.799		
$n_{N10}$			1.62	0.645 $2p_z$ - 0.644 $3p_z$
$n_{N12}$			98.38	0.911 $2p_z$
$(n_{N10}\cdots n_{N12})^*$	8.845	0.342		
$n_{N10}$			98.38	-0.645 $2p_z$ + 0.644 $3p_z$
$n_{N12}$			1.62	-0.911 $2p_z$
$n^*_{C11}$	-8.966	0.383		-0.911 $2p_z$

Esta característica, constituye una explicación razonable para la estabilización de una especie radical en los compuestos de níquel(II). Pues lo anterior sugiere que la densidad electrónica compartida y la gran cantidad de energía de estabilización generada por la interacción  $n_{N10} \rightarrow (n_{N10} \cdots n_{N12})^*$ , pueden contribuir notablemente a la formación del radical.

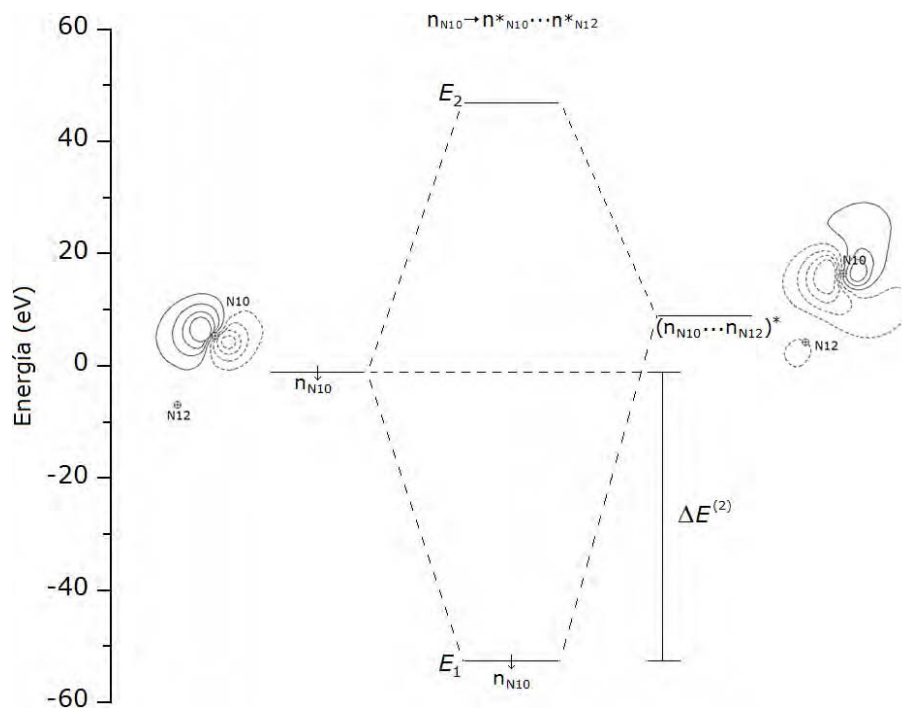


Figura 6.37. Interacción donador-aceptor  $n_{N10} \rightarrow (n_{N10} \cdots n_{N12})^*$ . El orbital tipo Lewis transfiere densidad electrónica a la dupla no Lewis, generando una energía de estabilización  $\Delta E^{(2)}_{nn^*} = 875.5$  kcal/mol (UHF/3-21G).

Otras interacciones importantes para el análisis son las que se dan desde el orbital no enlazante  $n_{N12}$  y los enlaces  $\pi_{N3-C2}$ ,  $\pi_{C5-C6}$  y  $\pi_{N1-C8}$  hacia el orbital localizado sobre el carbono C11,  $n^*_{C11}$ ; con energías de 80, 155, 77 y 28 kcal/mol, respectivamente, pues dicho orbital comparte densidad electrónica con la dupla  $(n_{N10} \cdots n_{N12})$ .

Por otra parte, el cálculo NBO indica que la especie **rad** corresponde a un estado electrónico excitado (figura 6.38) y aun cuando sí corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial, se puede apuntar que no es la estructura mínima absoluta. La propuesta de un estado electrónico excitado lo

convierte en un estado débilmente estable que puede migrar a otro fundamental fuertemente estable, mediante un estado de transición inestable: un estado metaestable. \*\*\*\*\* Según el recuento electrónico de NBO, los OEN  $n_{N10}$ ,  $(n_{N10} \cdots n_{N12})^*$  y  $n_{C11}$  comparten densidad electrónica ( $1.290 e^-$ ) y está distribuida sobre los átomos N10, C11 y N12, atribuyéndola así al electrón desapareado. Punto que permite proponer un radical deslocalizado sobre dichos átomos, pero ubicado en la fracción guanidínica de la molécula.

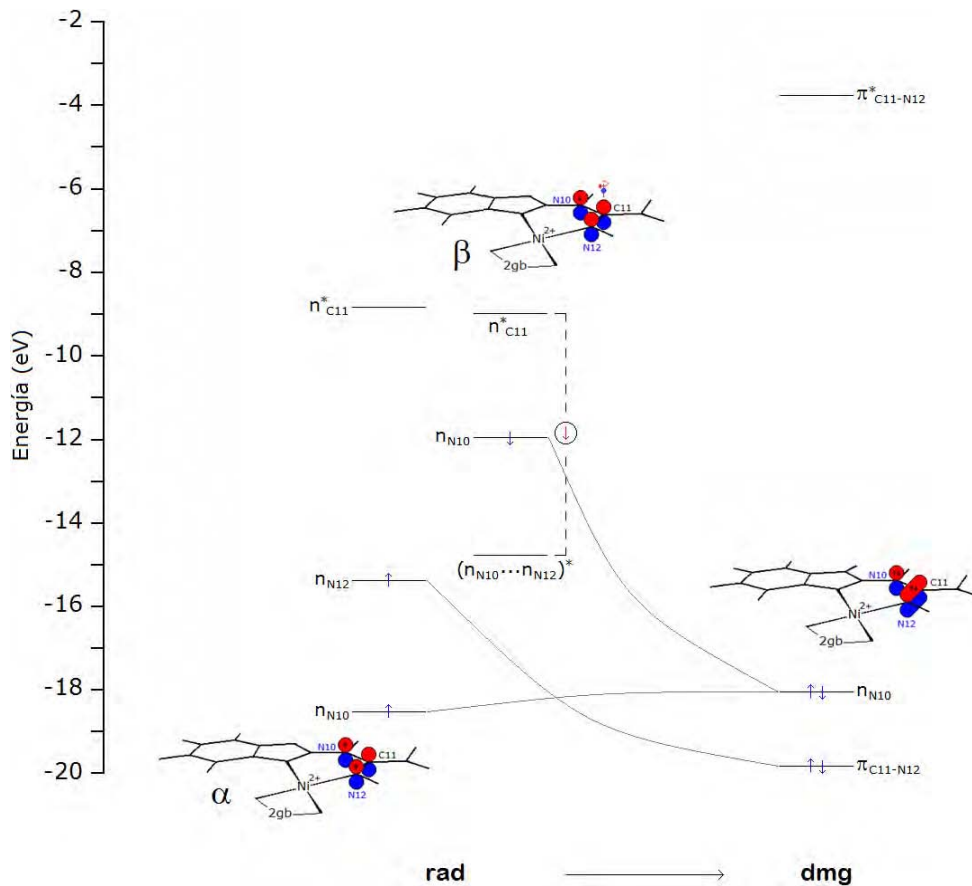


Figura 6.38. Diagrama energético de las OEN involucrados en la estabilización de un estado electrónicamente excitado para la especie **rad** y su correspondencia con los OEN de la especie **dmg**, la estructura correspondiente al mínimo verdadero. Los orbitales  $n_{C11}^*$  y  $(n_{N10} \cdots n_{N12})^*$  comparten un electrón de espín  $\beta$ , que correspondería al electrón desapareado del radical estabilizado por el 2gb. (UHF/3-21G).

\*\*\*\*\* Estado metastable. Es un estado excitado de un sistema (electrón, núcleo, átomo o molécula) de mayor energía que el estado fundamental, que presentan una transformación en el tiempo hacia el estado fundamental. Los metaestados tiene una vida media larga. <sup>395</sup>

Los resultados NBO, hasta el momento permiten plantear la posible explicación al paramagnetismo de los compuestos de níquel(II), que según los datos experimentales es, hasta cierto punto, temporal; pues al paso del tiempo (dos años aproximadamente)<sup>6</sup> éste desaparece completamente y entonces los compuestos adoptan un momento magnético efectivo igual a cero. Lo cual es compatible con con el modelo de metaestabilidad (figura 6.39).

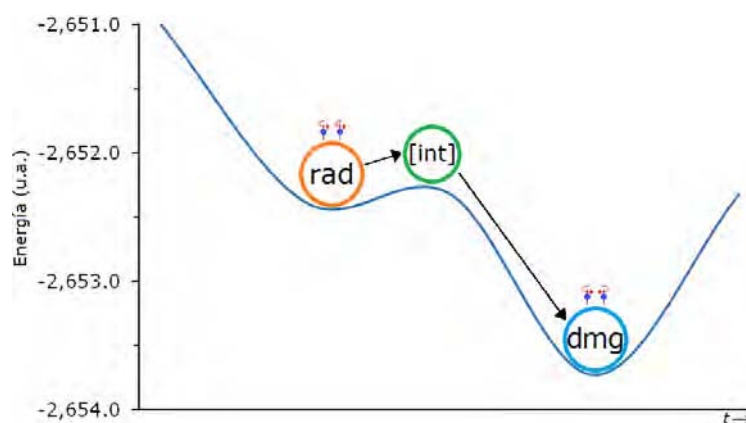


Figura 6.39. Esquemización del modelo de metaestabilidad para la transición **rad**→[int]→**dmg**.

#### 6.4.5. ORBITALES MOLECULARES A LA FRONTERA

Al nivel UHF/3-21G se obtuvieron los OMs para la especie **rad** con 208 e<sup>-</sup>, para la cual el cálculo generó 295 orbitales  $\alpha$  y 295  $\beta$ . Los OMs ocupados son 105  $\alpha$  y 103  $\beta$ , y los desocupados 190  $\alpha$  y 192  $\beta$ .

La especie **rad** tiene una multiplicidad de 3 y dos electrones  $\alpha$  más, los que ocupan los OMs SOMO-1 y SOMO (figura 6.40). Ambos orbitales son de tipo  $\pi$  y están localizados sobre los carbonos del anillo bencénico y los átomos C2, N3 y N10. El SOMO-1 (-15.204 eV) es de naturaleza no enlazante con simetría  $a_u$  y el SOMO (-15.004 eV) es de antienlace y cuenta con la participación del OA  $3d_{yz}$  con simetría  $a_g$ . El LUMO (-6.806 eV) también tipo  $\pi$  de antienlace, se localiza sobre la región bencimidazólica, el N10 y una mezcla de OAs  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$ , con simetría  $a_g$ . Comparando los OMs a la frontera de la especies **rad** (figura 6.39) y  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  diamagnética (figura 6.26), se observa que el SOMO y el HOMO presentan gran



similitud en la región localizada sobre los ligantes. Sin embargo, las contribuciones son menores en SOMO y ligeramente más importantes en HOMO.

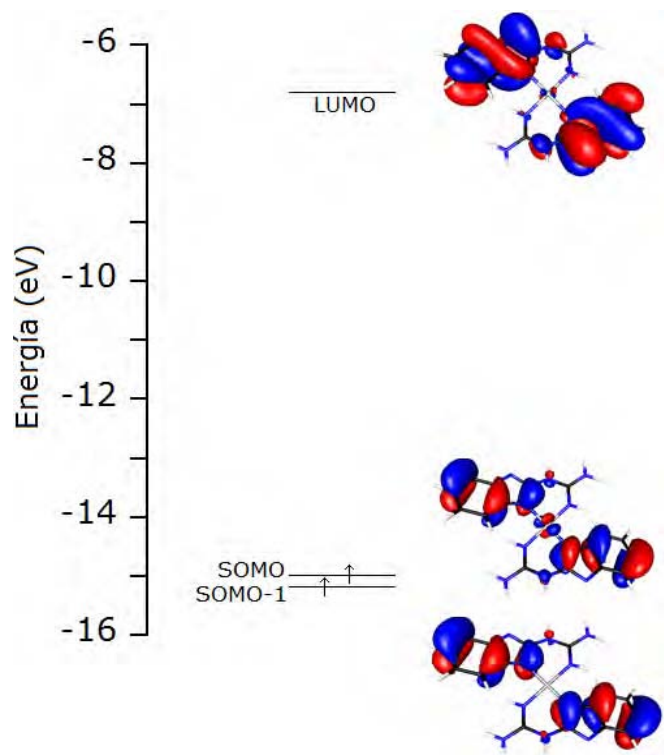


Figura 6.40. Orbitales a la frontera para la especie **rad**.  $\Delta E_{S-H} = 11.021$  eV.

## CONCLUSIONES

---

El estudio teórico de los compuestos de coordinación, antiguamente estaba restringido al empleo de métodos semiempíricos; sin embargo, en este trabajo se logró la aplicación de métodos *ab initio* con conjuntos básicos pequeños proporcionando buenos resultados.

De los distintos niveles de cálculo empleados (HF, MP2 y B3LYP), RHF/3-21G y RHF/6-31G dan parámetros geométricos buenos, con geometrías cercanas a las experimentales; incluso en los casos que los datos de difracción de rayos-X no son cuantitativamente adecuados, el cálculo proporciona estructuras razonablemente confiables desde un punto de vista químico. Adicionalmente, se observó que el incremento en el número de funciones de base no condujo a una mejora notable en la geometría. Por otra parte, la pérdida de la planaridad de los grupos amino en los sistemas estudiados, estuvo determinada por la inclusión de funciones de polarización (6-31G\*, 6-31G\*\*, 6-311G\*, 6-311\*\*) y no por la correlación electrónica (MP2, B3LYP).

Los resultados proporcionados por la teoría Hartree-Fock (RHF, ROHF, UHF) describen mejor los sistemas estudiados que la DFT (B3LYP); debido a que esta última presenta deficiencias al aplicarse en moléculas que forman enlaces por puente de hidrógeno intramolecular (como en el 2gb).

La utilización de la teoría NBO fue acertada y permitió estudiar varios aspectos químicos del 2gb y los compuestos de coordinación (enlaces por puente de hidrógeno intramolecular, hibridación, aromaticidad y formación de orbitales moleculares), mediante conceptos específicos para cada uno: la teoría de la perturbación de segundo orden, los orbitales híbridos naturales, la población de resonancia y la transformación a orbitales canónicos moleculares.

Las interacciones donador-aceptor son un buen modelo para explicar la formación del enlace de hidrógeno y como contribuye este a la deslocalización del sistema.

Los estudios energético y termoquímico de los distintos isómeros del 2gb, mostraron que AI es la estructura más favorecida. Este resultado coincide con lo observado experimentalmente, tanto en estado sólido como en disolución.

Los cálculos PCM para el isómero AI en disolución (DMSO, THF, metanol y etanol) muestran variaciones mínimas en los valores de longitudes y ángulos de enlace, respecto a la molécula en estado gaseoso; y un incremento máximo de 0.052 Å (CH<sub>3</sub>OH) en el enlace de hidrógeno N2---H1. Resultados que justifican el no incluir el efecto del disolvente en el estudio total de 2gb.

El análisis del enlace por puente de hidrógeno en los isómeros AI, BVIII y CI mediante la teoría NBO, indica que dicha interacción es de gran importancia estructural para el 2gb, ya que ésta contribuye a la estabilización de los isómeros de menor energía (AI < CI < BVIII); mientras que la especie BIV sin enlace de hidrógeno es la estructura menos favorecida. La energía de estabilización asociada a dicho proceso hiperconjugativo es de aproximadamente 11.5 ±2.5 kcal/mol, dependiendo del isómero. En el compuesto de coordinación [Co(2gb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], también se forman enlaces por puente de hidrógeno **intramolecular (N12---H1, CI14---H10, N12---H1' y CI14'---H10')**, en cuyo caso los valores de energía de estabilización son de 10.5 kcal/mol y 10.9 kcal/mol.

En los cuatro isómeros, los sitios básicos son dos y están localizados en los orbitales híbridos no compartidos de los nitrógenos N3, N10 o N12 (uno imidazólico y otro guanidínico), dependiendo del isómero. El hidrógeno más ácido de la molécula es el H1 y, por lo tanto, el N1 se considera como el sitio preferente para una desprotonación. Complementando lo anterior, los resultados del cambio en la entalpía de protonación señalan a la especie cat-H3 como la que atrae con mayor fuerza al protón.

Respecto a la aromaticidad del sistema, los diferentes modelos para la cuantificación de ésta coinciden en que el 2gb es una especie aromática. De manera general, los cuatro isómeros tienen un índice de aromaticidad

aproximado  $\geq 0.9$  ( $bz = 1.0$ ). Aun cuando los valores de aromaticidad son muy cercanos entre las diferentes especies, los diferentes criterios mostraron pequeñas diferencias en la tendencia. Los criterios energéticos de Dewar y de supresión proporcionan resultados similares ( $AI > CI > BVIII > BIV \gg biz \gg bz > iz > gd$ ). Los criterios electrónicos, polarizabilidad ( $bz > biz = AI = CI > BVIII = BIV \gg iz > gd$ ) y población de resonancia ( $bz > biz \approx AI \approx CI > BVIII \approx BIV \gg iz \gg gd$ ), muestran tendencias muy similares. El criterio geométrico utilizando el índice de aromaticidad global presenta el siguiente sesgo:  $bz > biz \sim AI > CI > BVIII > iz > BIV > gd$ . El criterio magnético empleando valores de NICS, indica aromaticidad en las regiones bencénica, imidazólica y bencimidazólica, y antiaromaticidad en el pseudoanillo de seis miembros.

La formación de un radical libre en la molécula de 2gb por la ruptura homolítica del enlace N1-H1 fue analizada a los niveles UHF/3-21G y UHF/6-31G. Los resultados indican, de acuerdo al orbital a la frontera SOMO, que el electrón desapareado se encuentra deslocalizado en el sistema  $\pi$ . El estudio termoquímico proporcionó un valor calculado para la disociación del enlace N1-H1 de 97.2 kcal/mol, lo cual implicaría que irradiación de luz ultravioleta pudiera generar el radical (obviamente con las limitantes del cálculo, pues éste corresponde a una molécula aislada en fase gaseosa y a una temperatura de 0 K).

El estudio de las esferas de coordinación  $[Co(2gb)_2Cl_2]$  y  $[Ni(2gb)_2]^{2+}$  mediante cálculos *ab initio* y el método NBO, proporcionó resultados que permiten ciertas conclusiones. La hibridación de los orbitales de valencia en el ion metálico es una herramienta útil para la descripción de la coordinación. Se sabe que los OA 3d y 4s se mezclan entre sí para formar orbitales híbridos adecuados a la geometría estabilizada; sin embargo, con el empleo del método NBO también se pueden describir mezclas entre los cinco orbitales *d*, principalmente en la especie  $[Co(2gb)_2Cl_2]$ , facilitando así el análisis de la coordinación en la especie con geometría tetraédrica. La revisión de los orbitales moleculares, permitió conocer el tipo de interacciones entre los OAs del metal y los OMs del ligante. Observándose que el compuesto  $[Co(2gb)_2Cl_2]$  presenta interacciones tipo  $\pi$ , muy importantes para el incremento de la deslocalización del ligante, en tanto

que el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  tiene interacciones tipo  $\pi$  débiles que no contribuyen a incrementar la deslocalización del sistema. Los diferentes OMs  $\pi$  de la esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  muestran que después de la coordinación la deslocalización de los diferentes OMs (del ligante) involucrados no incrementan su deslocalización a diferencia de la esfera  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  en la cual es evidente, tanto gráfica como numéricamente dicho incremento posterior a la coordinación. Son varias las posibilidades por las cuales se da este efecto, pero una de las razones principales se puede adjudicar a la presencia de los enlaces por puente de hidrógeno observados en la esfera de  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{N12} \cdots \text{H1}$  (intra-ligante) e  $\text{H10} \cdots \text{Cl14}$  (inter-ligante), lo cual en definitiva contribuye al incremento en la deslocalización del 2gb.

Respecto a las especies desprotonadas del compuesto de coordinación con  $\text{Ni}(\text{II})$ , el protón preferido para la extracción resulta  $\text{H10}$ , favorecido con 23 kcal/mol sobre  $\text{H1}$ . Sin embargo, ambas especies resultan mínimos en la superficie de energía potencial y las condiciones de reacción podrían inclinar el equilibrio hacia una u otra especie.

Sobre el compuesto paramagnético de  $\text{Ni}(\text{II})$ , la estabilización de un radical en éste,  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H}\cdot})_2]^{2+}$  (**rad**), se considera muy probable, pues el estudio indica que ésta es una estructura con un mínimo de energía y aun cuando es 825 kcal/mol menos favorecida que la forma diamagnética,  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ , ésta podría ser estabilizada bajo las condiciones adecuadas. El análisis NBO indicó que la especie **rad** es una estructura electrónicamente excitada y por lo tanto un estado metaestable y en tal caso ésta logra ser estable durante un período de tiempo considerable para finalmente evolucionar a la especie **dmg**.

# PERSPECTIVAS

Los resultados de este trabajo complementan lo conocido hasta el momento sobre la versatilidad del 2gb desde un acercamiento teórico (mecánico-cuántico) y también aportan nuevo conocimiento sobre el tema. El trabajo realizado amplía las perspectivas para nuevas investigaciones y aplicaciones del 2gb.

Recientemente, se han desarrollado diversos usos del 2gb con fundamento en lo producido anteriormente en el amplio grupo de investigación desde el que se concibió este proyecto, por las contribuciones del mismo a la química de la molécula, como el caso de su empleo como catalizador, entre otras.

Actualmente se hace investigación experimental sobre diversas aplicaciones del 2gb y algunos de sus compuestos, las cuales están relacionadas con sus propiedades electrónicas: desarrollo de celdas solares o investigación bioquímica por su interacción con la síntesis de ATP y el flujo de electrones. Lo cual puede ser complementado con un análisis teórico como el presentado, pero enfocado al área de estudio, pues éste permite tratar de manera detallada a un nivel de profundidad, propiedades moleculares anteriormente no elucidadas.

El tratamiento mecánico-cuántico de compuestos de coordinación de dimensiones medianas a mayores, a niveles *ab initio* presenta una buena perspectiva para el estudio de éstos, principalmente por las innovaciones actuales y a futuro en los recursos computacionales. El uso de niveles post SCF, sería otro enfoque importante para abordar el estudio teórico de compuestos con metales de transición.



# RESULTADOS TEÓRICOS PARA LOS ISÓMEROS AI, BIV, BVIII Y CI

## APÉNDICE A

En este apéndice se presentan tabulados los resultados de: parámetros geométricos, orden de enlace, distribución de carga, población electrónica total, configuración electrónica natural, población de traslape de Mulliken, ocupaciones de Lewis y no Lewis, ocupaciones electrónicas de los OEN  $\sigma$  y  $\pi$ , energía de perturbación de segundo orden, porcentaje del carácter  $p$ , orbitales moleculares, carácter de los orbitales moleculares, porcentaje de cada OEN en cada OM y energía de resonancia.

Tabla A.1  
Energía total calculada,  $E_{tot}$  (u.a.), y parámetros estructurales<sup>a</sup> al nivel RHF para el isómero AI

	HF						
	STO-3G	3-21G	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311G*	6-311G**
$E_{tot}$	-573.1664	-577.2260	-580.2273	-580.4684	-580.4959	580.5883	-580.6108
Longitud de enlace <sup>a</sup>							
N1-C2	1.396	1.374	1.369	1.360	1.361	1.360	1.360
N1-C8	1.399	1.386	1.387	1.379	1.379	1.379	1.379
N3-C2	1.325	1.316	1.317	1.301	1.301	1.299	1.299
N3-C9	1.422	1.396	1.396	1.383	1.383	1.383	1.383
C4-C5	1.374	1.382	1.386	1.384	1.384	1.384	1.383
C4-C9	1.402	1.382	1.386	1.388	1.387	1.387	1.386
C5-C6	1.407	1.394	1.398	1.396	1.395	1.395	1.395
C6-C7	1.375	1.384	1.387	1.384	1.385	1.384	1.384
C7-C8	1.397	1.379	1.384	1.383	1.383	1.383	1.382
C8-C9	1.399	1.401	1.400	1.397	1.397	1.396	1.396
C2-N10	1.426	1.351	1.358	1.362	1.361	1.361	1.361
N10-C11	1.304	1.303	1.306	1.289	1.291	1.288	1.289
C11-N12	1.407	1.341	1.345	1.345	1.343	1.345	1.344
C11-N13	1.430	1.351	1.353	1.367	1.364	1.368	1.366
N1-H	1.019	0.994	0.989	0.993	0.991	0.990	0.991
N12-H121	1.032	1.011	1.002	1.001	1.000	0.996	1.000
N12-H122	1.024	0.995	0.990	0.994	0.992	0.991	0.992
N13-H131	1.027	0.996	0.990	0.996	0.994	0.993	0.994
N13-H132	1.028	0.994	0.989	0.996	0.994	0.993	0.995
N3---H121	1.832	1.902	1.977	2.000	1.988	2.012	1.996
Error promedio	0.015	-0.008	-0.006	-0.010	-0.010	-0.010	-0.010
Desviación estándar	0.028	0.008	0.007	0.013	0.012	0.013	0.013
Ángulo de enlace <sup>a</sup>							
$\angle$ N1-C2-N3	112.64	111.26	111.54	112.47	112.33	112.50	112.49
$\angle$ N1-C2-N10	117.43	119.23	118.75	117.18	117.27	117.11	117.16
$\angle$ N1-C8-C7	132.70	133.03	132.92	133.09	133.04	133.08	133.04
$\angle$ N1-C8-C9	105.06	104.99	104.92	104.37	104.41	104.39	104.42
$\angle$ C2-N1-C8	107.12	108.00	107.95	107.61	107.65	107.55	107.54
$\angle$ C2-N3-C9	104.50	106.47	106.22	105.55	105.61	105.59	105.60
$\angle$ C2-N10-C11	116.11	121.48	121.95	120.99	120.74	121.07	120.99
$\angle$ N3-C2-N10	129.92	129.51	129.71	130.35	130.40	130.39	130.35
$\angle$ N3-C9-C4	129.67	130.76	130.46	130.20	130.24	130.25	130.26
$\angle$ N3-C9-C8	110.69	109.29	109.37	110.01	110.00	109.97	109.94
$\angle$ C4-C5-C6	121.31	121.09	121.19	121.27	121.29	121.25	121.28
$\angle$ C4-C9-C8	119.65	119.95	120.17	119.79	119.76	119.78	119.80
$\angle$ C5-C4-C9	118.27	118.43	118.12	118.21	118.23	118.25	118.21
$\angle$ C5-C6-C7	121.45	121.06	121.19	121.16	121.12	121.12	121.14
$\angle$ C6-C7-C8	117.08	117.48	117.17	117.02	117.05	117.08	117.04
$\angle$ C7-C8-C9	122.24	121.98	122.16	122.54	122.55	122.53	122.54
$\angle$ N10-C11-N12	128.14	124.85	125.37	127.20	126.47	127.29	127.11
$\angle$ N10-C11-N13	117.64	117.24	117.04	117.48	116.83	117.44	117.41
$\angle$ N12-C11-N13	114.22	117.91	117.58	115.31	116.71	115.27	115.48
Error promedio	-0.26	0.17	0.16	0.06	0.05	0.06	0.06
Desviación estándar	1.58	0.93	0.84	0.92	0.85	0.94	0.89
Ángulo sigma <sup>a</sup>							
$\angle$ $\Sigma$ N12	338	360	360	353	355	353	353
$\angle$ $\Sigma$ N13	331	360	360	345	347	345	345

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Ångstrom (Å), ángulo de enlace en grados, ángulo sigma en grados.



Tabla A.2

Energía total calculada,  $E_{tot}$  (u.a.), y parámetros estructurales<sup>a</sup> a los niveles MP2 y B3LYP para el isómero AI

	MP2				B3LYP		
	6-31G*	6-31G**	6-311G*	6-311G**	3-21G	6-31G	6-31G*
$E_{tot}$	-580.4621	-580.4923	-582.5123	-582.5832	-580.8411	-583.8953	-584.0624
Longitud de enlace <sup>a</sup>							
N1-C2	1.377	1.377	1.376	1.376	1.394	1.390	1.381
N1-C8	1.377	1.376	1.375	1.375	1.390	1.394	1.383
N3-C2	1.334	1.334	1.332	1.332	1.352	1.350	1.331
N3-C9	1.386	1.386	1.384	1.384	1.398	1.401	1.386
C4-C5	1.391	1.391	1.393	1.393	1.395	1.398	1.394
C4-C9	1.401	1.401	1.403	1.403	1.395	1.399	1.399
C5-C6	1.411	1.410	1.413	1.412	1.406	1.410	1.406
C6-C7	1.392	1.392	1.394	1.394	1.397	1.400	1.396
C7-C8	1.398	1.398	1.400	1.399	1.391	1.395	1.393
C8-C9	1.417	1.417	1.419	1.419	1.426	1.424	1.419
C2-N10	1.375	1.374	1.373	1.373	1.353	1.363	1.364
N10-C11	1.307	1.307	1.305	1.304	1.329	1.328	1.310
C11-N12	1.363	1.362	1.363	1.363	1.353	1.359	1.361
C11-N13	1.386	1.385	1.384	1.386	1.365	1.369	1.383
N1-H	1.012	1.007	1.008	1.009	1.011	1.006	1.009
N12-H121	1.024	1.083	1.017	1.021	1.046	1.029	1.025
N12-H122	1.012	1.083	1.007	1.009	1.012	1.007	1.011
N13-H131	1.014	1.083	1.008	1.011	1.011	1.006	1.012
N13-H132	1.014	1.083	1.009	1.011	1.010	1.005	1.013
N3---H121	1.925	1.020	1.938	1.904	1.761	1.858	1.910
Error promedio	0.004	0.004	0.004	0.004	0.007	0.009	0.004
Desviación estándar	0.013	0.013	0.014	0.014	0.011	0.008	0.012
Ángulo de enlace <sup>a</sup>							
∠N1-C2-N3	111.90	111.90	112.09	112.06	110.59	111.07	111.68
∠N1-C2-N10	117.30	117.39	117.08	117.17	120.01	119.38	118.00
∠N1-C8-C7	133.06	133.03	133.08	133.06	133.10	132.92	133.09
∠N1-C8-C9	104.41	104.43	104.39	104.40	105.03	104.98	104.45
∠C2-N1-C8	108.11	108.11	108.02	108.03	108.40	108.20	107.99
∠C2-N3-C9	105.03	105.03	104.96	104.99	106.26	105.96	105.61
∠C2-N10-C11	119.11	118.85	119.21	118.88	119.32	120.23	119.88
∠N3-C2-N10	130.80	130.71	130.83	130.76	129.39	129.56	130.32
∠N3-C9-C4	129.61	129.64	129.70	129.72	130.65	130.30	130.15
∠N3-C9-C8	110.54	110.53	110.53	110.52	109.71	109.80	110.27
∠C4-C5-C6	121.44	121.45	121.41	121.42	121.18	121.29	121.39
∠C4-C9-C8	119.84	119.82	119.77	119.75	119.64	119.90	119.58
∠C5-C4-C9	117.96	117.96	118.06	118.05	118.61	118.22	118.27
∠C5-C6-C7	121.61	121.61	121.55	121.55	121.11	121.29	121.29
∠C6-C7-C8	116.62	116.62	116.68	116.68	117.60	117.19	117.01
∠C7-C8-C9	122.53	122.54	122.53	122.54	121.87	122.10	122.46
∠N10-C11-N12	127.18	127.02	127.33	127.10	124.10	124.59	126.44
∠N10-C11-N13	117.71	117.73	117.67	117.78	116.71	116.93	117.60
∠N12-C11-N13	115.11	115.25	115.00	115.12	119.19	118.47	115.95
Error promedio	-0.04	-0.06	-0.04	-0.06	0.09	0.09	0.04
Desviación estándar	1.03	1.02	1.05	1.03	1.16	0.87	0.78
Ángulo sigma <sup>a</sup>							
∑ N12	348	349	347	347	360	360	351
∑ N13	338	339	339	338	360	360	342

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Ångstrom (Å), ángulo de enlace en grados, ángulo sigma en grados.

Tabla A.3

Parámetros estructurales<sup>a</sup> de las estructuras cristalinas de Steel<sup>22</sup> y Caira<sup>24</sup>

Longitud de enlace <sup>a</sup>	Rayos X <sup>22</sup>	Rayos X <sup>24</sup>	Ángulo de enlace <sup>a</sup>	Rayos X <sup>22</sup>	Rayos X <sup>24</sup>
N1-C8	1.387	1.383	∠N1-C2-N3	112.07	112.43
N1-C2	1.371	1.374	∠N1-C2-N10	117.42	117.09
N3-C2	1.340	1.331	∠N1-C8-C7	131.87	131.60
N3-C9	1.406	1.402	∠N1-C8-C9	105.01	105.49
C4-C5	1.386	1.391	∠C2-N1-C8	107.96	107.28
C4-C9	1.394	1.387	∠C2-N3-C9	104.65	104.81
C5-C6	1.394	1.390	∠C2-N10-C11	120.54	120.36
C6-C7	1.390	1.386	∠N3-C2-N10	130.49	130.45
C7-C8	1.384	1.391	∠N3-C9-C4	130.59	130.31
C8-C9	1.402	1.400	∠N3-C9-C8	110.29	109.97
C2-N10	1.372	1.361	∠C4-C5-C6	122.26	121.60

(continúa en la página siguiente)

Tabla A.4 (continuación)

	Rayos X <sup>22</sup>	Rayos X <sup>24</sup>		Rayos X <sup>22</sup>	Rayos X <sup>24</sup>
N10-C11	1.320	1.327	∠C4-C9-C8	119.11	119.69
C11-N12	1.349	1.338	∠C5-C4-C9	117.98	117.87
C11-N13	1.358	1.331	∠C5-C6-C7	120.38	121.54
Error promedio		-0.004	∠C6-C7-C8	117.14	116.37
Desviación estándar		0.009	∠C7-C8-C9	123.11	122.90
Ángulo de enlace <sup>a</sup>			∠N10-C11-N12	125.39	124.73
			∠N10-C11-N13	116.76	117.63
			∠N12-C11-N13	117.71	117.63
			Error promedio		-0.08
			Desviación estándar		0.59

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Ångstrom (Å), ángulo de enlace en grados.

Tabla A.4

Energía total calculada,  $E_{tot}$  (u.a.), y parámetros estructurales<sup>a</sup> para los isómeros BIV, BVIII y CI al nivel RHF

Isómero	BIV		BVIII		CI	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$E_{tot}$	-573.1664	-577.2260	-577.2085	-580.2102	-577.2158	-580.2166
Longitud de enlace <sup>a</sup>						
N1-C2	1.394	1.387	1.362	1.359	1.373	1.368
N1-C8	1.390	1.391	1.388	1.389	1.394	1.395
N3-C2	1.288	1.292	1.298	1.302	1.364	1.361
N3-C9	1.404	1.401	1.401	1.398	1.389	1.393
C4-C5	1.382	1.385	1.381	1.384	1.391	1.393
C4-C9	1.381	1.385	1.383	1.388	1.373	1.378
C5-C6	1.395	1.399	1.396	1.400	1.384	1.390
C6-C7	1.383	1.386	1.382	1.385	1.391	1.393
C7-C8	1.380	1.385	1.381	1.386	1.372	1.378
C8-C9	1.396	1.396	1.401	1.400	1.398	1.396
C2-N10	1.371	1.376	1.372	1.376	1.282	1.295
N10-C11	1.398	1.392	1.381	1.376	1.386	1.380
C11-N12	1.253	1.263	1.269	1.278	1.283	1.291
C11-N13	1.385	1.383	1.370	1.369	1.363	1.363
N1---N12			2.690	2.732		
N3---N12		2.979			2.635	2.673
N1-H	0.994	0.989	1.002	0.985	0.994	0.989
N3-H					1.010	1.000
C4-H	1.070	1.071	1.070	1.072	1.070	1.072
C5-H	1.072	1.073	1.072	1.073	1.071	1.072
C6-H	1.072	1.073	1.072	1.073	1.071	1.072
C7-H	1.072	1.073	1.071	1.073	1.071	1.072
N10-H	0.996	0.991	0.998	0.992		
N12-H121	1.009	1.003	1.007	1.001	1.010	1.003
N12-H122	0.994	0.989	0.995	0.990	0.995	0.989
N13-H132	0.995	0.990	0.995	0.990	0.994	0.989
N12---H1			2.020	2.093		
N12---H3					1.932	2.008
Ángulo de enlace <sup>a</sup>						
∠N1-C2-N3	112.48	112.65	113.89	113.87	106.07	106.34
∠N1-C2-N10	117.19	117.12	123.28	124.02	123.93	122.94
∠N1-C8-C7	132.98	132.90	132.82	132.61	132.40	132.30
∠N1-C8-C9	104.90	104.72	105.20	105.19	106.26	106.20
∠C2-N1-C8	106.78	106.84	106.50	106.50	110.37	110.38
∠C2-N3-C9	105.98	105.74	105.00	104.99	110.63	110.44
∠C2-N10-C11	127.94	129.04	126.31	127.06	120.57	120.91
∠N3-C2-N10	130.33	130.23	122.83	122.11	129.99	130.72
∠N3-C9-C4	129.93	129.66	130.50	130.29	132.36	132.11
∠N3-C9-C8	109.87	110.05	109.40	109.46	106.67	106.63
∠C4-C5-C6	121.05	121.18	121.11	121.25	121.05	121.18
∠C4-C9-C8	120.19	120.28	120.10	120.25	120.97	121.26
∠C5-C4-C9	118.24	117.99	118.28	117.99	117.90	117.51
∠C5-C6-C7	121.19	121.29	121.21	121.28	120.96	121.12
∠C6-C7-C8	117.19	116.87	117.32	117.04	117.78	117.42
∠C7-C8-C9	122.19	122.38	121.98	122.20	121.34	121.50
∠N10-C11-N12	122.05	122.35	120.46	120.47	123.05	123.18
∠N10-C11-N13	110.87	111.26	112.83	113.28	111.18	111.55
∠N12-C11-N13	127.07	126.39	126.71	126.25	125.27	125.27
Ángulo sigma <sup>a</sup>						
∠Σ N10	360	360	360	360	360	360
∠Σ N13	360	360	360	360	360	360

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Ångstrom (Å), ángulo de enlace en grados, ángulo sigma en grados.

Tabla A.5

Orden de enlace calculado,  $\rho(A-B)$ , al nivel RHF para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI

Isómero	AI		BIV		BVIII		CI	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$\rho(N1-C2)$	0.916	0.908	0.906	0.865	0.986	0.994	0.900	0.886
$\rho(N1-C8)$	0.735	0.709	0.717	0.695	0.746	0.727	0.726	0.700
$\rho(N3-C2)$	1.354	1.364	1.522	1.584	1.518	1.603	0.968	0.969
$\rho(N3-C9)$	0.995	1.057	1.012	1.045	1.014	1.065	0.746	0.708
$\rho(C4-C5)$	1.443	1.477	1.448	1.483	1.457	1.493	1.393	1.427
$\rho(C4-C9)$	1.350	1.397	1.353	1.400	1.344	1.387	1.393	1.439
$\rho(C5-C6)$	1.377	1.408	1.373	1.404	1.363	1.394	1.426	1.456
$\rho(C6-C7)$	1.437	1.468	1.442	1.472	1.451	1.480	1.392	1.428
$\rho(C7-C8)$	1.348	1.391	1.343	1.389	1.335	1.378	1.396	1.440
$\rho(C8-C9)$	1.287	1.333	1.282	1.314	1.292	1.339	1.313	1.377
$\rho(C2-N10)$	1.102	1.187	0.792	0.797	0.772	0.808	1.444	1.581
$\rho(C10-N11)$	1.403	1.521	0.798	0.798	0.861	0.862	1.053	1.119
$\rho(C11-N12)$	1.034	1.020	1.795	1.947	1.665	1.768	1.572	1.617
$\rho(C11-N13)$	0.949	0.953	0.874	0.834	0.911	0.886	0.915	0.914
$\rho(N1-H)$	0.843	0.826	0.850	0.830	0.748	0.743	0.841	0.826
$\rho(N3-H)$							0.718	0.720
$\rho(C4-H)$	0.934	0.930	0.926	0.923	0.931	0.928	0.931	0.925
$\rho(C5-H)$	0.942	0.946	0.940	0.945	0.942	0.946	0.937	0.941
$\rho(C6-H)$	0.941	0.945	0.940	0.944	0.941	0.945	0.937	0.941
$\rho(C7-H)$	0.938	0.932	0.939	0.933	0.937	0.931	0.934	0.928
$\rho(N10-H)$	0.708	0.717	0.852	0.845	0.828	0.816		
$\rho(N12-H121)$	0.852	0.838	0.869	0.853	0.870	0.862	0.879	0.871
$\rho(N12-H122)$	0.831	0.819						
$\rho(N13-H131)$	0.853	0.840	0.851	0.837	0.843	0.829	0.837	0.823
$\rho(N13-H132)$	0.111	0.080	0.849	0.838	0.846	0.835	0.859	0.846

Tabla A.6

Distribución de carga calculada por el método de Mulliken al nivel RHF

	AI		BIV		BVIII		CI	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$q(N1)$	-1.055	-1.038	-1.062	-1.083	-1.053	-1.012	-1.069	-1.057
$q(C2)$	1.078	0.878	0.183	1.036	1.167	0.973	1.241	1.040
$q(N3)$	-0.844	-0.720	-0.690	-0.508	-0.764	-0.611	-1.072	-1.036
$q(C4)$	-0.224	-0.138	-0.221	-0.137	-0.225	-0.140	-0.215	-0.124
$q(C5)$	-0.251	-0.219	-0.253	-0.220	-0.252	-0.217	-0.242	-0.216
$q(C6)$	-0.242	-0.221	-0.237	-0.218	-0.240	-0.223	-0.241	-0.214
$q(C7)$	-0.223	-0.118	-0.228	-0.120	-0.224	-0.115	-0.219	-0.128
$q(C8)$	0.385	0.339	0.400	0.366	0.396	0.340	0.364	0.315
$q(C9)$	0.232	0.105	0.172	0.035	0.179	0.060	0.378	0.320
$q(N10)$	-0.919	-0.717	-1.094	-1.059	-1.098	-1.032	-0.909	-0.711
$q(C11)$	1.178	0.971	1.080	0.897	1.136	0.975	1.011	0.818
$q(N12)$	-0.978	-0.963	-0.723	-0.603	-0.823	-0.760	-0.845	-0.801
$q(N13)$	-0.958	-0.959	-0.953	-0.980	-0.956	-0.971	-0.952	-0.953
$q(H1)$	0.374	0.392	0.358	0.379	0.429	0.454	0.382	0.402
$q(H3)$							0.444	0.471
$q(H4)$	0.244	0.213	0.261	0.230	0.250	0.219	0.253	0.227
$q(H5)$	0.230	0.189	0.234	0.193	0.231	0.190	0.242	0.201
$q(H6)$	0.232	0.189	0.234	0.192	0.232	0.190	0.241	0.201
$q(H7)$	0.235	0.209	0.233	0.206	0.239	0.213	0.246	0.220
$q(H10)$			0.349	0.371	0.383	0.406		
$q(H121)$	0.442	0.469	0.267	0.278	0.282	0.297		
$q(H122)$	0.342	0.368					0.263	0.280
$q(H131)$	0.347	0.371	0.339	0.367	0.356	0.382	0.363	0.386
$q(H132)$	0.376	0.399	0.350	0.377	0.356	0.382	0.334	0.360
$q(N1H)$	-0.681	-0.646	-0.704	-0.704	-0.624	-0.558	-0.687	-0.655
$q(N3H)$							-0.628	-0.565
$q(N10H)$			-0.745	-0.688	-0.715	-0.626		
$q(N12H)$			-0.456	-0.325	-0.541	-0.463	-0.582	-0.521
$q(N12H_2)$	-0.195	-0.126						
$q(N13H_2)$	-0.235	-0.188	-0.264	-0.236	-0.244	-0.207	-0.255	-0.207

Tabla A.7

Distribución de carga calculada por el método NBO (*Natural Bond Orbital*) al nivel RHF

	Al		BIV		BVIII		Cl	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
q(N1)	-0.678	-0.653	-0.705	-0.686	-0.694	-0.664	-0.692	-0.661
q(C2)	0.735	0.686	0.739	0.686	0.738	0.686	0.829	0.777
q(N3)	-0.687	-0.686	-0.561	-0.542	-0.625	-0.614	-0.718	-0.683
q(C4)	-0.241	-0.233	-0.222	-0.216	-0.232	-0.228	-0.264	-0.255
q(C5)	-0.262	-0.260	-0.266	-0.263	-0.264	-0.261	-0.248	-0.246
q(C6)	-0.251	-0.248	-0.242	-0.240	-0.249	-0.248	-0.249	-0.245
q(C7)	-0.273	-0.269	-0.280	-0.276	-0.269	-0.264	-0.270	-0.263
q(C8)	0.155	0.140	0.159	0.142	0.153	0.137	0.167	0.153
q(C9)	0.135	0.129	0.114	0.110	0.118	0.114	0.173	0.156
q(N10)	-0.779	-0.756	-0.746	-0.715	-0.746	-0.710	-0.773	-0.759
q(C11)	0.840	0.784	0.749	0.707	0.784	0.736	0.758	0.720
q(N12)	-0.931	-0.921	-0.777	-0.796	-0.880	-0.930	-0.908	-0.952
q(N13)	-0.905	-0.899	-0.943	-0.948	-0.930	-0.910	-0.917	-0.918
q(H1)	0.447	0.455	0.431	0.440	0.489	0.497	0.453	0.461
q(H3)							0.500	0.511
q(H4)	0.245	0.246	0.254	0.255	0.248	0.249	0.250	0.251
q(H5)	0.237	0.239	0.239	0.241	0.237	0.239	0.243	0.245
q(H6)	0.237	0.239	0.238	0.240	0.237	0.239	0.243	0.246
q(H7)	0.240	0.241	0.239	0.239	0.242	0.243	0.246	0.247
q(H10)			0.411	0.417	0.443	0.450	0.348	0.369
q(H121)	0.479	0.488	0.350	0.366	0.363	0.380	0.425	0.435
q(H122)	0.408	0.418						
q(H131)	0.435	0.444	0.403	0.414	0.416		0.403	0.414
q(H132)	0.411	0.419	0.415	0.427	0.420	0.425	-0.239	-0.200
q(N1H)	-0.231	-0.198	-0.274	-0.246	-0.205	0.430		
q(N3H)							-0.218	-0.172
q(N10H)			-0.335	-0.298	-0.303	-0.167		
q(N12H)	-0.044	-0.016	-0.427	-0.430	-0.517	-0.260	-0.560	-0.583
q(N13H <sub>2</sub> )	-0.058	-0.036	-0.125	-0.107	-0.094	-0.550	-0.089	-0.069

Tabla A.8

Poblaciones totales de Mulliken,  $P^{Mk}$ , para cada átomo, dadas en número de electrones (e<sup>-</sup>) al nivel RHF

Átomo	Al		BIV		BVIII		Cl	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
N1	8.055	8.038	8.062	8.083	8.054	8.012	8.069	8.057
C2	4.922	5.122	4.817	4.964	4.833	5.027	4.759	4.960
N3	7.844	7.720	7.690	7.508	7.764	7.611	8.072	8.036
C4	6.224	6.138	6.221	6.137	6.225	6.140	6.215	6.124
C5	6.251	6.219	6.253	6.220	6.252	6.217	6.242	6.216
C6	6.242	6.221	6.236	6.218	6.241	6.223	6.241	6.214
C7	6.223	6.118	6.228	6.120	6.224	6.115	6.219	6.128
C8	5.615	5.661	5.599	5.634	5.604	5.660	5.635	5.685
C9	5.768	5.895	5.828	5.965	5.821	5.940	5.622	5.680
N10	7.919	7.717	8.094	8.059	8.098	8.032	7.909	7.711
C11	4.822	5.029	4.920	5.103	4.864	5.025	4.989	5.182
N12	7.978	7.963	7.723	7.603	7.823	7.760	7.845	7.802
N13	7.958	7.959	7.953	7.980	7.956	7.971	7.952	7.953
H1	0.626	0.608	0.642	0.621	0.571	0.546	0.618	0.598
H3							0.555	0.529
H4	0.756	0.787	0.739	0.769	0.750	0.781	0.747	0.773
H5	0.770	0.811	0.766	0.807	0.769	0.810	0.758	0.799
H6	0.768	0.811	0.766	0.808	0.768	0.810	0.758	0.799
H7	0.765	0.791	0.767	0.794	0.761	0.787	0.754	0.780
H10			0.651	0.629	0.617	0.595		
H121	0.558	0.531	0.733	0.722	0.719	0.703	0.737	0.720
H122	0.658	0.632						
H131	0.624	0.601	0.661	0.633	0.644	0.618	0.637	0.614
H132	0.653	0.629	0.650	0.623	0.644	0.618	0.666	0.640

Tabla A.9

Poblaciones totales calculadas con NBO,  $P_i$  para cada átomo, dada en número de electrones ( $e^-$ ) al nivel RHF

Átomo	Al		BIV		BVIII		Cl	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
N1	7.678	7.653	7.705	7.686	7.694	7.664	7.692	7.661
C2	5.264	5.314	5.261	5.314	5.262	5.314	5.171	5.223
N3	7.688	7.686	7.562	7.542	7.625	7.614	7.718	7.683
C4	6.240	6.233	6.222	6.217	6.232	6.228	6.264	6.255
C5	6.262	6.260	6.266	6.263	6.264	6.261	6.248	6.246
C6	6.251	6.248	6.242	6.241	6.249	6.247	6.250	6.245
C7	6.274	6.269	6.280	6.276	6.269	6.264	6.270	6.263
C8	5.845	5.860	5.841	5.857	5.847	5.863	5.833	5.847
C9	5.864	5.871	5.886	5.890	5.882	5.886	5.827	5.844
N10	7.780	7.757	7.746	7.715	7.746	7.710	7.773	7.759
C11	5.160	5.216	5.251	5.293	5.216	5.264	5.242	5.280
N12	7.931	7.921	7.777	7.796	7.880	7.910	7.908	7.952
N13	7.905	7.899	7.943	7.948	7.930	7.930	7.917	7.918
H1	0.553	0.545	0.568	0.560	0.511	0.503	0.547	0.539
H3							0.499	0.489
H4	0.755	0.754	0.746	0.745	0.752	0.751	0.750	0.749
H5	0.763	0.762	0.761	0.759	0.763	0.761	0.757	0.755
H6	0.763	0.761	0.762	0.760	0.763	0.761	0.757	0.756
H7	0.760	0.759	0.761	0.760	0.758	0.757	0.754	0.753
H10			0.589	0.583	0.557	0.550		
H121	0.521	0.512	0.650	0.634	0.637	0.620	0.652	0.631
H122	0.592	0.582						
H131	0.564	0.556	0.597	0.586	0.584	0.575	0.575	0.565
H132	0.589	0.581	0.585	0.573	0.580	0.570	0.597	0.586

Tabla A.10

Configuración electrónica natural para cada átomo de C y N, a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G

RHF/3-21G	Al	BIV	BVIII	Cl
N1	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.4</sup>	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.5</sup>	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.5</sup>	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.5</sup>
C2	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.5</sup>	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.5</sup>	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.5</sup>	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.4</sup>
N3	[core]2s <sup>1.42</sup> p <sup>4.3</sup>	[core]2s <sup>1.42</sup> p <sup>4.2</sup>	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.2</sup>	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.5</sup>
C4	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>
C5	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>
C6	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>
C7	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.4</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>
C8	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.0</sup>	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.0</sup>	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.0</sup>	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.0</sup>
C9	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.0</sup>	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.0</sup>	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.1</sup>	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.0</sup>
N10	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.5</sup>	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.5</sup>	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.5</sup>	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.4</sup>
C11	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.4</sup>	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.5</sup>	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.5</sup>	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.5</sup>
N12	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.6</sup>	[core]2s <sup>1.42</sup> p <sup>4.3</sup>	[core]2s <sup>1.42</sup> p <sup>4.4</sup>	[core]2s <sup>1.52</sup> p <sup>4.5</sup>
N13	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.6</sup>	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.6</sup>	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.6</sup>	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.6</sup>
RHF/6-31G				
N1	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.4</sup>	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.4</sup>	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.4</sup>	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.4</sup>
C2	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.6</sup>	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.8</sup>	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.6</sup>	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.5</sup>
N3	[core]2s <sup>1.42</sup> p <sup>4.3</sup>	[core]2s <sup>1.42</sup> p <sup>4.2</sup>	[core]2s <sup>1.42</sup> p <sup>4.2</sup>	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.4</sup>
C4	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>
C5	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>
C6	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>
C7	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>	[core]2s <sup>0.92</sup> p <sup>3.3</sup>
C8	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.0</sup>	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.0</sup>	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.0</sup>	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.0</sup>
C9	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.0</sup>	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.1</sup>	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.1</sup>	[core]2s <sup>0.82</sup> p <sup>3.0</sup>
N10	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.4</sup>	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.5</sup>	[core]2s <sup>1.22</sup> p <sup>4.5</sup>	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.4</sup>
C11	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.5</sup>	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.5</sup>	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.5</sup>	[core]2s <sup>0.72</sup> p <sup>2.5</sup>
N12	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.6</sup>	[core]2s <sup>1.52</sup> p <sup>4.3</sup>	[core]2s <sup>1.52</sup> p <sup>4.5</sup>	[core]2s <sup>1.72</sup> p <sup>4.5</sup>
N13	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.6</sup>	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.6</sup>	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.6</sup>	[core]2s <sup>1.32</sup> p <sup>4.6</sup>

Tabla A.11

Poblaciones de traslape de Mulliken, MAOP, a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G

	AI		BIV		BVIII		CI	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
N1-C2	0.486	0.353	0.485	0.382	0.481	0.430	0.528	0.400
N1-C8	0.278	0.070	0.298	0.134	0.318	0.164	0.258	0.007
N3-C2	0.794	0.813	0.998	1.072	1.073	1.211	0.481	0.420
N3-C9	0.629	0.582	0.673	0.674	0.675	0.690	0.275	-0.025
C4-C5	0.962	1.053	0.973	1.060	0.979	1.067	0.936	1.016
C4-C9	0.824	1.011	0.839	0.988	0.824	0.996	0.783	1.049
C5-C6	0.953	1.027	0.952	1.023	0.947	1.017	0.980	1.057
C6-C7	0.963	1.034	0.971	1.039	0.971	1.038	0.943	1.022
C7-C8	0.675	0.876	0.679	0.912	0.684	0.891	0.771	1.022
C8-C9	0.687	0.936	0.606	0.855	0.693	0.999	0.814	1.027
C2-N10	0.795	0.846	0.399	0.212	0.351	0.154	1.021	1.159
N10- C11	1.029	1.192	0.320	0.053	0.411	0.240	0.741	0.785
C11- N12	0.511	0.459	1.178	1.336	1.095	1.232	0.927	0.989
C11- N13	0.545	0.470	0.421	0.295	0.470	0.383	0.464	0.372
N1-H1	0.674	0.640	0.679	0.642	0.589	0.574	0.682	0.655
N3-H3							0.572	0.581
C4-H4	0.792	0.722	0.782	0.715	0.789	0.724	0.806	0.735
C5-H3	0.800	0.748	0.799	0.749	0.800	0.750	0.798	0.748
C6-H6	0.800	0.749	0.799	0.749	0.800	0.749	0.798	0.749
C7-H7	0.809	0.736	0.811	0.738	0.808	0.736	0.807	0.735
N10-H10			0.689	0.688	0.665	0.646		
N12-H121	0.567	0.579	0.657	0.647	0.674	0.683	0.654	0.657
N12-H122	0.666	0.651						
N13-H131	0.656	0.634	0.665	0.647	0.665	0.648	0.651	0.624
N13-H132	0.682	0.672	0.684	0.669	0.684	0.670	0.681	0.666
N3---H121	0.120	0.100						
N12---H1					0.087	0.063		
N12---H3							0.125	0.100

Tabla A.12

Ocupaciones de Lewis y no Lewis para las distintas capas electrónicas (*core*, valencia y extravalencia), población de resonancia,  $P^{*a}$ , y porcentaje de ocupación, % $P$ , para un número  $N^e$  de electrones.

	$N^e$	AI		BIV		BVIII		CI	
		$P$	% $P$	$P$	% $P$	$P$	% $P$	$P$	% $P$
RHF/3-21G									
Lewis									
Core	26	25.985	99.9	25.985	99.9	25.985	99.9	25.985	99.9
Valencia Lewis	66	63.519	96.2	63.785	96.6	63.696	96.5	63.618	96.4
Total Lewis	92	89.504	97.3	89.770	97.6	89.681	97.5	89.603	97.4
No Lewis									
Valencia no Lewis		2.365	2.6	2.104	2.3	2.190	2.4	2.266	2.5
Extravalencia		0.131	0.1	0.126	0.1	0.129	0.1	0.132	0.1
$P^*$		2.496	2.7	2.230	2.4	2.319	2.5	2.397	2.6
RHF/6-31G									
Lewis									
Core	26	25.989	100.0	25.989	100.0	25.989	100.0	25.989	100.0
Valencia Lewis	66	63.574	96.3	63.802	96.7	63.720	96.6	63.613	96.4
Total Lewis	92	89.563	97.4	89.790	97.6	89.709	97.5	89.602	97.4
No Lewis									
Valencia no Lewis		2.285	2.5	2.060	2.2	2.140	2.3	2.245	2.4
Extravalencia		0.152	0.2	0.150	0.2	0.151	0.2	0.153	0.2
$P^*$		2.437	2.7	2.210	2.4	2.291	2.5	2.398	2.6

<sup>a</sup>  $P^* = P_{total} - P_{LW_{total}}$

Tabla A.13  
 Ocupación electrónica,  $P_{\sigma}$  (e<sup>-</sup>), y energías,  $\epsilon^{\sigma}$  (eV) de cada orbital de enlace natural en el sistema  $\sigma$ , a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G

	AI		BIV		BVIII		CI	
	$P_{\sigma}$	$\epsilon^{\sigma}$	$P_{\sigma}$	$\epsilon^{\sigma}$	$P_{\sigma}$	$\epsilon^{\sigma}$	$P_{\sigma}$	$E^{\sigma}$
RHF/3-21G								
<i>Enlaces (<math>\sigma</math>)</i>								
N1-C2	1.989	-28.785	1.989	-28.792	1.988	-29.152	1.986	-29.320
N1-C8	1.984	-27.881	1.984	-28.158	1.982	-27.781	1.984	-28.306
N3-C2	1.989	-30.412	1.987	-31.478	1.988	-31.041	1.987	-29.310
N3-C9	1.979	-26.819	1.974	-26.350	1.977	-26.498	1.983	-28.213
C4-C5	1.977	-24.845	1.977	-24.944	1.977	-24.878	1.975	-25.183
C4-C9	1.975	-25.269	1.975	-25.362	1.975	-25.222	1.974	-26.324
C5-C6	1.979	-24.649	1.979	-24.750	1.979	-24.570	1.979	-25.408
C6-C7	1.975	-24.903	1.975	-25.078	1.975	-24.950	1.975	-25.208
C7-C8	1.974	-25.683	1.974	-25.852	1.974	-25.595	1.974	-26.440
C8-C9	1.969	-24.785	1.969	-25.094	1.970	-24.819	1.966	-25.603
C2-N10	1.985	-29.438	1.987	-29.985	1.986	-29.878	1.987	-32.095
N10-C11	1.985	-31.261	1.983	-28.907	1.984	-29.808	1.979	-27.767
C11-N12	1.994	-30.712	1.996	-11.989	1.996	-12.625	1.995	-32.020
C11-N13	1.993	-30.553	1.994	-29.561	1.995	-30.567	1.995	-29.405
N1-H1	1.990	-24.238	1.991	-24.992	1.988	-24.180	1.990	-24.562
N3-H3							1.985	-23.918
C4-H4	1.983	-18.831	1.982	-18.835	1.983	-18.792	1.983	-19.518
C5-H5	1.984	-18.800	1.984	-18.875	1.984	-18.777	1.984	-19.309
C6-H6	1.984	-18.880	1.984	-19.020	1.984	-18.864	1.984	-19.333
C7-H7	1.983	-19.165	1.983	-19.366	1.983	-19.132	1.983	-19.632
N10- H10			1.985	-24.291	1.983	-24.156		
N12-H121	1.987	-23.660	1.973	-21.671	1.978	-22.531	1.980	-21.573
N12-H122	1.990	-24.171						
N13-H13	1.991	-24.024	1.992	-24.509	1.992	-24.840	1.992	-23.359
N13-H13	1.992	-24.527	1.992	-24.170	1.991	-24.640	1.992	-23.638
<i>Pares electrónicos no enlazantes (n°)</i>								
N3	1.912	-13.576	1.932	-13.295	1.937	-13.689		
N10	1.902	-12.464					1.902	-12.451
N12			1.918	-13.071	1.908	-14.067	1.905	-13.373
<i>Antienlaces (<math>\sigma^*</math>)</i>								
N1-C2	0.043	18.844	0.039	17.493	0.035	18.977	0.038	18.512
N1-C8	0.021	18.845	0.021	18.274	0.024	18.809	0.021	18.017
N3-C2	0.025	22.044	0.010	23.324	0.009	22.853	0.044	18.864
N3-C9	0.019	19.485	0.018	19.097	0.017	19.124	0.025	18.455
C4-C5	0.016	24.133	0.016	24.093	0.016	24.244	0.016	23.133
C4-C9	0.023	24.408	0.023	24.398	0.023	24.375	0.021	24.036
C5-C6	0.017	23.513	0.017	23.346	0.017	23.408	0.016	23.423
C6-C7	0.016	23.880	0.016	23.731	0.016	24.005	0.016	23.063
C7-C8	0.022	24.222	0.023	23.962	0.022	24.144	0.021	23.980
C8-C9	0.031	22.680	0.032	22.730	0.031	22.671	0.027	22.074
C2-N10	0.023	20.917	0.034	18.854	0.033	18.789	0.012	23.994
N10-C11	0.015	22.816	0.056	17.661	0.046	18.020	0.038	19.528
C11-N12	0.033	19.982	0.231	5.261	0.009	23.864	0.017	24.111
C11-N13	0.031	19.586	0.048	18.153	0.040	18.301	0.043	19.800
N1-H1	0.012	19.138	0.012	18.235	0.034	19.247	0.011	18.796
N3-H3							0.044	18.817
C4-H4	0.011	21.080	0.011	21.246	0.011	21.174	0.010	20.449
C5-H3	0.010	21.028	0.010	20.998	0.010	21.053	0.010	20.652
C6-H6	0.009	20.972	0.009	20.856	0.009	20.994	0.009	20.629
C7-H7	0.011	20.609	0.011	20.389	0.011	20.711	0.011	20.245
N10- H10			0.008	17.624	0.010	17.986		
N12-H121	0.039	19.002	0.007	18.950	0.006	18.484	0.009	19.055
N12-H122	0.008	18.608						
N13-H13	0.006	18.823	0.007	18.387	0.006	18.136	0.007	19.485
N13-H13	0.005	18.494	0.004	18.561	0.004	18.182	0.005	19.184
RHF/6-31G								
<i>Enlaces (<math>\sigma</math>)</i>								
N1-C2	1.986	-28.581	1.986	-28.678	1.985	-29.032	1.984	-29.166
N1-C8	1.984	-27.694	1.984	-27.989	1.982	-27.635	1.984	-28.169
N3-C2	1.986	-29.947	1.984	-30.822	1.984	-30.423	1.984	-29.229
N3-C9	1.979	-26.682	1.974	-26.333	1.977	-26.513	1.982	-28.025
C4-C5	1.977	-24.540	1.978	-24.638	1.978	-24.592	1.976	-24.966
C4-C9	1.975	-24.835	1.975	-24.919	1.975	-24.806	1.975	-25.931
C5-C6	1.980	-24.347	1.980	-24.455	1.980	-24.297	1.980	-25.114

(continúa en la página siguiente)

Tabla A.13 (continuación)

	Al		BIV		BVIII		CI	
	$P_{\phi}$	$\epsilon^{\phi}$	$P_{\phi}$	$\epsilon^{\phi}$	$P_{\phi}$	$\epsilon^{\phi}$	$P_{\phi}$	$E^{\phi}$
C6-C7	1.976	-24.611	1.976	-24.783	1.976	-24.669	1.976	-24.994
C7-C8	1.975	-25.251	1.975	-25.443	1.975	-25.202	1.975	-26.026
C8-C9	1.968	-24.339	1.968	-24.641	1.969	-24.412	1.965	-25.219
C2-N10	1.982	-28.909	1.984	-29.536	1.984	-29.473	1.984	-31.208
N10-C11	1.982	-30.833	1.982	-28.887	1.982	-29.702	1.978	-27.768
C11-N12	1.992	-30.399	1.990	-32.491	1.994	-12.549	1.993	-31.230
C11-N13	1.990	-30.187	1.992	-29.422	1.992	-30.323	1.993	-29.113
N1-H1	1.990	-24.245	1.991	-25.036	1.987	-24.244	1.989	-24.599
N3-H3							1.985	-24.052
C4-H4	1.982	-18.662	1.981	-18.667	1.982	-18.645	1.982	-19.421
C5-H5	1.983	-18.618	1.983	-18.694	1.983	-18.615	1.983	-19.169
C6-H6	1.983	-18.701	1.983	-18.843	1.983	-18.702	1.983	-19.195
C7-H7	1.983	-19.012	1.983	-19.221	1.983	-19.003	1.982	-19.520
N10- H10			1.984	-24.339	1.983	-24.181		
N12-H121	1.987	-23.866	1.974	-21.855	1.979	-22.702	1.981	-21.766
N12-H122	1.990	-24.315						
N13-H13	1.990	-24.118	1.992	-24.649	1.991	-24.939	1.991	-23.439
N13-H13	1.992	-24.621	1.991	-24.315	1.991	-24.741	1.992	-23.713
<i>Pares electrónicos no enlazantes (n°)</i>								
N3	1.929	-13.799	1.936	-13.409				
N10	1.913	-12.684			1.941	-13.805	1.912	-12.626
N12			1.928	-13.147	1.926	-14.157	1.927	-13.430
<i>Antienlaces (<math>\sigma^*</math>)</i>								
N1-C2	0.040	19.775	0.037	18.422	0.035	19.915	0.033	19.367
N1-C8	0.021	19.710	0.021	19.079	0.023	19.622	0.021	18.830
N3-C2	0.025	22.757	0.012	23.889	0.010	23.264	0.043	19.709
N3-C9	0.020	20.201	0.018	19.893	0.017	19.882	0.025	19.149
C4-C5	0.014	24.108	0.014	24.059	0.014	24.191	0.014	23.123
C4-C9	0.022	24.369	0.022	24.324	0.022	24.287	0.021	23.859
C5-C6	0.016	23.544	0.016	23.388	0.016	23.438	0.016	23.339
C6-C7	0.014	23.870	0.015	23.712	0.014	23.953	0.014	23.071
C7-C8	0.022	24.137	0.022	23.894	0.022	24.053	0.021	23.801
C8-C9	0.033	22.965	0.034	22.988	0.033	22.941	0.027	22.317
C2-N10	0.024	21.433	0.033	19.697	0.032	19.630	0.014	24.293
N10-C11	0.016	23.418	0.050	18.650	0.042	18.987	0.035	20.404
C11-N12	0.034	20.442	0.010	25.497	0.011	24.074	0.019	24.378
C11-N13	0.028	20.060	0.045	18.768	0.040	18.930	0.042	20.412
N1-H1	0.012	21.836	0.012	20.903	0.023	21.963	0.011	21.492
N3-H3							0.028	21.696
C4-H4	0.011	21.334	0.011	21.500	0.011	21.415	0.011	20.654
C5-H3	0.010	21.393	0.010	21.364	0.010	21.407	0.010	20.981
C6-H6	0.010	21.333	0.010	21.216	0.010	21.338	0.010	20.958
C7-H7	0.012	20.867	0.012	20.637	0.011	20.937	0.011	20.470
N10- H10			0.008	20.073	0.009	20.593		
N12-H121	0.023	21.763	0.006	21.403	0.006	21.196	0.008	21.853
N12-H122	0.007	21.183						
N13-H13	0.005	21.578	0.006	20.968	0.006	20.767	0.006	22.200
N13-H13	0.005	21.116	0.004	21.296	0.004	20.911	0.005	21.878



Tabla A.14

Ocupación electrónica,  $P_{\phi}$  (e<sup>-</sup>), y energías,  $E^{\phi}$  (eV), de cada OEN en el sistema  $\pi$  para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI, a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G

	AI		BIV		BVIII		CI	
	$P_{\phi}$	$E^{\phi}$	$P_{\phi}$	$E^{\phi}$	$P_{\phi}$	$E^{\phi}$	$P_{\phi}$	$E^{\phi}$
RHF/3-21G								
<i>Enlaces (<math>\pi</math>)</i>								
N3-C2	1.883	-10.932	1.896	-11.210	1.890	-11.154		
C4-C5	1.714	-8.219	1.706	-8.243	1.719	-8.223		
C4-C9							1.680	-9.070
C5-C6							1.700	-8.670
C6-C7	1.722	-8.406	1.725	-8.582	1.729	-8.423		
C7-C8							1.691	-9.217
C8-C9	1.602	-8.034	1.618	-8.307	1.616	-8.106		
C2-N10							1.890	-11.433
N10- C11	1.858	-11.184						
C11- N12			1.993	-33.366	1.993	-33.439	1.992	-11.540
<i>Pares electrónicos no enlazantes (n<sup>*</sup>)</i>								
N1	1.697	-9.716	1.731	-10.464	1.674	-9.497	1.726	-10.390
N3							1.687	-9.688
N10			1.786	-10.928	1.769	-10.926		
N12	1.778	-10.261						
N13	1.819	-10.866	1.870	-11.103	1.849	-11.442	1.834	-10.121
<i>Antienlaces (<math>\pi^*</math>)</i>								
N3-C2	0.377	4.040	0.309	4.492	0.349	4.147		
C4-C5	0.338	5.102	0.323	5.125	0.324	5.204		
C4-C9							0.379	4.374
C5-C6							0.346	4.514
C6-C7	0.360	4.817	0.355	4.679	0.345	4.920		
C7-C8							0.383	4.267
C8-C9	0.452	4.511	0.447	4.398	0.453	4.501		
C2-N10							0.390	3.848
N10-C11	0.392	3.532						
C11-N12			0.008	25.405	0.279	4.086	0.294	4.944
RHF/6-31G								
<i>Enlaces (<math>\pi</math>)</i>								
N3-C2	1.888	-11.001	1.898	-11.240	1.892	-11.225		
C4-C5	1.712	-8.099	1.705	-8.124	1.718	-8.126		
C4-C9							1.671	-8.943
C5-C6							1.690	-8.552
C6-C7	1.722	-8.303	1.725	-8.479	1.728	-8.335		
C7-C8							1.679	-9.066
C8-C9	1.606	-7.926	1.621	-8.204	1.619	-8.033		
C2-N10							1.883	-11.383
N10- C11	1.868	-11.326						
C11- N12			1.993	-11.938	1.990	-32.606	1.990	-11.464
<i>Pares electrónicos no enlazantes (n<sup>*</sup>)</i>								
N1	1.706	-9.859	1.741	-10.654	1.684	-9.726	1.731	-10.550
N3							1.695	-9.948
N10			1.792	-11.102	1.772	-11.062		
N12	1.792	-10.574						
N13	1.828	-11.058	1.875	-11.348	1.855	-11.639	1.840	-10.301
<i>Antienlaces (<math>\pi^*</math>)</i>								
N3-C2	0.367	4.219	0.302	4.623	0.347	4.197		
C4-C5	0.329	5.302	0.314	5.323	0.315	5.379		
C4-C9							0.380	4.517
C5-C6							0.349	4.597
C6-C7	0.352	5.006	0.348	4.856	0.338	5.081		
C7-C8							0.385	4.415
C8-C9	0.441	4.817	0.439	4.685	0.443	4.773		
C2-N10							0.394	3.827
N10- C11	0.372	3.758						
C11- N12			0.228	5.227	0.276	4.113	0.293	4.975

Tabla A.15

Interacciones donador→aceptor y energía de perturbación de segundo orden,  $\Delta E^{(2)}$ , (kcal/mol) para los isómeros AI, BIV y BVIII

Donador	Tipo	Aceptor	Tipo	AI		BIV		BVIII	
				3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
N3-C2	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	31.3	30.8	28.2	28.5	29.7	30.1
C4-C5	$\pi$	C6-C7	$\pi^*$	40.8	41.2	43	43.3	40.5	40.7
C4-C5	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	36.2	36.7	36.1	36.7	35.3	36
C6-C7	$\pi$	C4-C5	$\pi^*$	37.7	36.7	34.9	35.1	35.7	36
C6-C7	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	38.3	38.4	39.2	39.3	37.7	37.8
C8-C9	$\pi$	N3-C2	$\pi^*$	17.1	18.7	17.3	19.2	17.6	19.6
C8-C9	$\pi$	C4-C5	$\pi^*$	41.7	41.2	41.3	40.6	40.8	40
C8-C9	$\pi$	C6-C7	$\pi^*$	43	42.6	41.3	41.1	41.2	41.1
N10-C11	$\pi$	N3-C2	$\pi^*$	57.5	53.7				
N1	$n^\pi$	N3-C2	$\pi^*$	83.9	83.2	68.4	67.7	93.3	92.7
N1	$n^\pi$	C8-C9	$\pi^*$	47.7	45.7	44.2	41.8	50	47.2
N3	$n^\sigma$	N12-H	$\sigma^*$	22.6	13.9				
N10	$n^\pi$	N3-C2	$\pi^*$			65.4	61.8	62.9	60.4
N10	$n^\pi$	C11-N12	$\pi^*$			58.5	59.8	72.9	74.2
N12	$n^\sigma$	N1-H1						15.6	9.3
N12	$n^\pi$	N10-C11	$\pi^*$	107.6	100.3				
N13	$n^\pi$	N10-C11	$\pi^*$	86.4	81.9				
N13	$n^\pi$	C11-N12	$\pi^*$			65.3	63	76.4	73.7

Tabla A.16

Interacciones donador→aceptor y energía de perturbación de segundo orden,  $\Delta E^{(2)}$ , (kcal/mol) para el isómero CI

Donador	Tipo	Aceptor	Tipo	Energía RHF/3-21G	Energía RHF/6-31G
C4-C9	$\pi$	C5-C6	$\pi^*$	40.8	41.7
C4-C9	$\pi$	C7-C8	$\pi^*$	37.6	39.3
C5-C6	$\pi$	C4-C9	$\pi^*$	37.9	39.2
C5-C6	$\pi$	C7-C8	$\pi^*$	38.4	39.3
C7-C8	$\pi$	C4-C9	$\pi^*$	36.3	37.9
C7-C8	$\pi$	C5-C6	$\pi^*$	39.6	41.1
C2-N10	$\pi$	C11-N12	$\pi^*$	46.0	48.8
N1	$n^\pi$	C7-C8	$\pi^*$	50.9	48.5
N1	$n^\pi$	C2-N10	$\pi^*$	84.1	84.8
N3	$n^\pi$	C4-C9	$\pi^*$	55.9	51.7
N3	$n^\pi$	C2-N10	$\pi^*$	102.5	102.6
N12	$n^\sigma$	N3-H3	$\sigma^*$	22.5	13.5
N13	$n^\pi$	C11-N12	$\pi^*$	82.3	79.1

Tabla A.17

Porcentaje de carácter  $p$  en cada orbital híbrido natural (NHO) en los enlaces  $\sigma$  a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G

Enlace	Atom	AI		BIV		BVIII		CI	
		3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
<i>Enlaces (<math>\sigma</math>)</i>									
N1-C2	N1	65.3	65.7	65.9	66.2	67.7	67.8	65.4	65.7
	C2	70.0	69.9	70.2	70.1	67.7	67.6	71.0	70.9
N1-C8	N1	65.3	65.3	64.8	64.9	65.5	65.5	65.3	65.3
	C8	74.1	73.0	74.6	73.5	74.2	73.1	74.1	73.0
N3-C2	N3	63.2	64.3	61.8	63.3	62.8	64.2	67.9	67.9
	C2	64.9	64.7	62.7	62.6	64.3	64.4	68.1	68.0
N3-C9	N3	65.9	65.9	68.1	67.9	67.1	66.9	65.5	65.5
	C9	72.4	71.3	72.5	71.4	72.5	71.4	73.6	72.6
C4-C5	C4	64.7	64.5	64.8	64.7	64.7	64.5	64.8	64.6
	C5	65.0	64.8	65.0	64.7	64.9	64.7	65.7	65.3
C4-C9	C4	66.1	65.8	66.2	65.9	66.2	65.9	66.3	66.0
	C9	60.7	61.4	60.6	61.3	60.7	61.4	59.4	59.9
C5-C6	C5	65.3	65.1	65.5	65.2	65.5	65.2	64.9	64.7
	C6	65.1	64.8	65.1	64.8	65.2	64.9	64.9	64.7
C6-C7	C6	65.3	65.0	65.3	65.0	65.2	64.9	65.7	65.4
	C7	64.4	64.3	64.4	64.2	64.4	64.3	64.7	64.5
C7-C8	C7	66.4	66.1	66.5	66.2	66.5	66.2	66.3	66.0
	C8	59.6	60.2	59.6	60.0	59.7	60.2	59.3	59.9
C8-C9	C8	66.4	67.0	66.1	66.7	66.3	66.9	66.9	67.4
	C9	67.2	67.5	67.2	67.5	67.1	67.4	67.2	67.6
C2-N10	C2	65.2	65.5	67.3	67.4	68.2	68.2	61.2	61.3
	N10	63.4	64.0	63.2	63.4	63.9	64.1	59.9	61.6
N10-C11	N10	61.4	62.0	63.3	63.1	63.6	63.5	65.5	65.1
	C11	64.0	63.9	70.8	70.6	70.2	70.0	68.9	68.7

(continúa en la página siguiente)

Tabla A.17 (continuación)

Enlace	Atom	AI		BIV		BVIII		CI	
		3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
C11-N12	C11	66.7	66.8	61.0	61.0	62.1	62.2	63.0	62.9
	N12	63.2	63.5	56.9	58.4	57.8	59.2	58.0	59.4
C11-N13	C11	69.3	69.3	68.2	68.5	67.7	67.8	68.2	68.4
	N13	61.1	61.6	61.6	61.9	61.4	61.8	61.1	61.5
N1-H1	N1	69.5	69.1	69.4	69.1	66.9	66.8	69.5	69.1
N3-H3	N3							66.8	66.7
C4-H4	C4	69.2	69.6	69.0	69.4	69.1	69.5	68.9	69.4
C5-H5	C5	69.6	70.1	69.5	70.1	69.6	70.2	69.4	70.0
C6-H6	C6	69.6	70.2	69.6	70.2	69.6	70.2	69.4	70.0
C7-H7	C7	69.2	69.1	69.1	69.5	69.1	69.5	69.1	69.5
N10-H10	N10			73.5	73.5	72.6	72.4		
N12-H121	N12	66.9	66.8	75.6	74.7	74.2	73.2		
N12-H122	N12	70.0	69.8					74.7	73.5
N13-H131	N13	69.6	69.3	68.9	68.7	69.0	68.8	69.2	69.0
N13-H132	N13	69.4	69.1	69.6	69.4	69.7	69.4	69.8	69.5

Tabla A.18

Porcentaje de carácter  $p$  en los orbitales de los pares electrónicos no enlazantes, al nivel RHF (3-21G y 6-31G)

Átomo	AI		BIV		BVIII		CI	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
N1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
N3	70.1	67.5	78.2	68.8	70.2	69.0	100.0	100.0
N10	75.2	72.1	100.0	100.0	100.0	100.0	74.6	73.4
N12	100.0	100.0	67.6	66.9	68.0	67.6	67.3	67.1
N13	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Tabla A.19

Porcentaje de carácter  $p$  al nivel RHF/6-31G para los isómero AI, BIV, BVIII y CI; y las moléculas de bencimidazol (biz), benceno (bz), imidazol (iz) y guanidino (gd)

	AI	BIV	BVIII	CI	bzm	bz	iz	gd
Anillo bencénico								
C-C	64-66	64-66	64-66	64-66	64-66	65		
C8-C9								
C8	67	67	67	67	67			
C9	68	68	67	68	67			
C-H	69-70	69-70	70	69-70	69-70	70	64-65	
Anillo imidazólico								
C-N								
C8	73	74	73	73	73		62	
C9	71	71	72	73	73		64	
N1,N3	64-66	63-68	64-68	65-68	63-67		63-68	
C2-N3								
C2	65	63	64	68	66		66	
N3	64	63	64	68	63		63	
Fragmento guanidínico								
N-C	62-64	62-63	62-64	62-65				62
N=C	62	58	59	59				59
N-H	69-70	69-75	67-73	69-74	69		70	69-74
Orbital no enlazante, n°								
Imidazólico								
N3	68	68	70					
Guanidínico								
N10	72			73				
N12		67	68	67				
N-H---:								
N3	67							
N12			67	67				


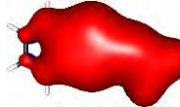
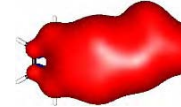
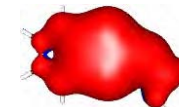
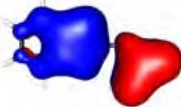
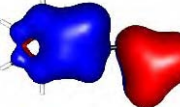
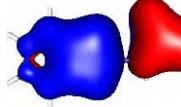
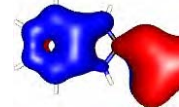
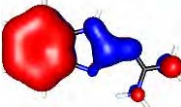
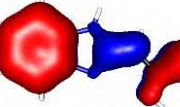
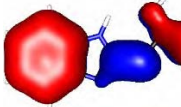
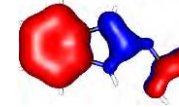
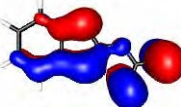
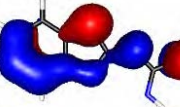
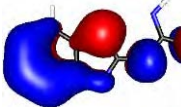
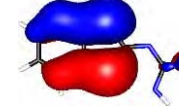
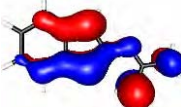
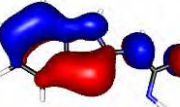
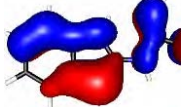

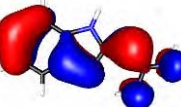

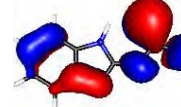
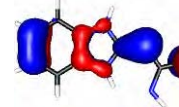
Tabla A.20

Energía del orbital,  $\epsilon_i$  (eV), para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI, a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G

	AI		BIV		BVIII		CI	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$\Pi_1$	-16.951	-16.976	-17.345	-17.404	-17.464	-17.520	-17.519	-17.576
$\Pi_2$	-15.761	-15.798	-15.692	-15.754	-15.873	-15.919	-15.010	-15.021
$\Pi_3$	-12.964	-12.908	-13.331	-13.314	-13.338	-13.331	-13.462	-13.448
$\Pi_4$	-11.578	-11.676	-12.088	-12.128	-11.966	-12.015	-12.772	-12.860
$\Pi_5$	-11.185	-11.353	-11.031	-11.083	-11.085	-11.171	-10.714	-10.756
$\Pi_6$	-10.210	-10.273	-9.662	-9.774	-10.172	-10.243	-9.330	-9.404
$\Pi_7$	-8.208	-8.194	-8.365	-8.359	-8.166	-8.196	-8.970	-8.993
$\Pi_8^a$	-7.250	-7.336	-7.682	-7.730	-7.577	-7.632	-7.587	-7.718
$\Pi_9^b$	3.893	3.706	3.990	3.823	4.078	3.874	3.701	3.480
$\Pi_{10}$	5.124	4.950	4.970	4.791	5.151	4.956	4.519	4.318
$\Pi_{11}$	5.852	5.475	6.448	5.979	6.090	5.636	5.756	5.298
$\Pi_{12}$	9.089	8.443	8.357	7.770	8.165	7.543	9.192	8.526
$\Pi_{13}$	11.245	10.869	11.150	10.772	11.246	10.847	10.558	10.155
$\Sigma_1$	-11.185	-11.409	-11.381	-11.548	-11.720	-11.890	-11.356	-11.512
$\Sigma_2$	-11.062	-11.267	-10.232	-10.457	-11.099	-11.314	-10.561	-10.759

Tabla A.21

Orbitales moleculares tipo  $\pi$ ,  $\Pi_i$ , y la energía del orbital,  $\epsilon_i$  (eV), para los cuatro isómeros al nivel RHF/6-31G

	AI	BIV	BVIII	CI
$\Pi_1$	 -16.979	 -17.404	 -17.520	 -17.576
$\Pi_2$	 -15.798	 -15.754	 -15.919	 -15.021
$\Pi_3$	 -12.908	 -13.314	 -13.331	 -13.448
$\Pi_4$	 -11.676	 -12.128	 -12.015	 -12.860
$\Pi_5$	 -11.353	 -11.083	 -11.171	 -10.756
$\Pi_6$	 -10.273	 -9.774	 -10.243	 -9.404

(continúa en la página siguiente)

Tabla A.21 (continuación)

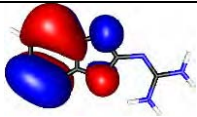
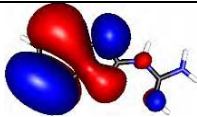
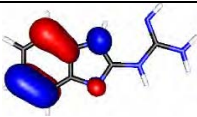
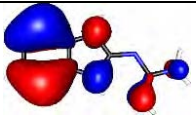
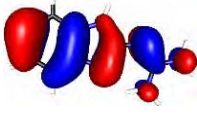
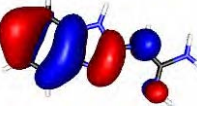
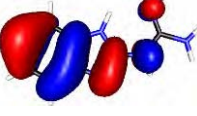
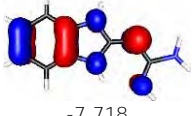
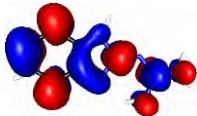
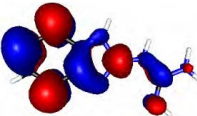
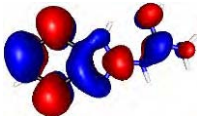
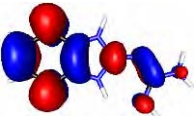
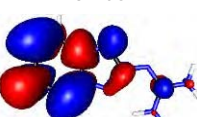
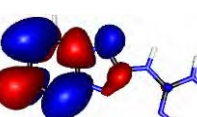
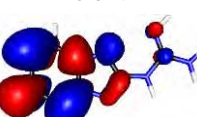

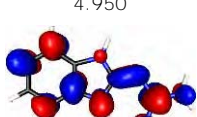
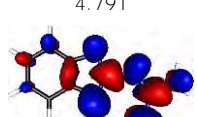
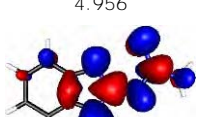
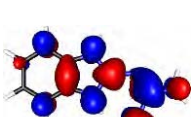
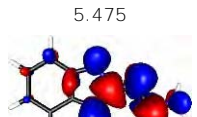
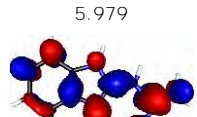
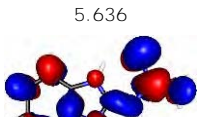
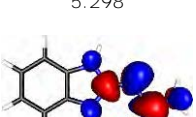
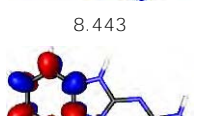
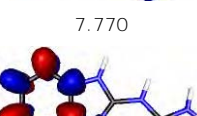
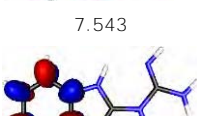
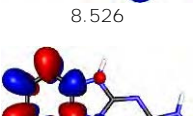
	Al	BIV	BVIII	Cl
$\Pi 7$	 -8.194	 -8.359	 -8.196	 -8.993
$\Pi 8$ HOMO	 -7.336	 -7.730	 -7.632	 -7.718
$\Pi 9$ LUMO	 3.706	 3.823	 3.874	 3.480
$\Pi 10^*$	 4.950	 4.791	 4.956	 4.318
$\Pi 11^*$	 5.475	 5.979	 5.636	 5.298
$\Pi 12^*$	 8.443	 7.770	 7.543	 8.526
$\Pi 13^*$	 10.869	 10.772	 10.847	 10.155

Tabla A.22

Porcentaje del carácter de cada OEN en los orbitales moleculares HOMO y LUMO para los isómeros AI, BIV, BVIII y CI, a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G

	3-21G						6-31G					
	HOMO			LUMO			HOMO			LUMO		
	□	n	□*	□	n	□*	□	n	□*	□	n	□*
<b>AI</b>												
N3-C2	20.7		0.0	0.8		18.1	20.0		0.1	0.6		19.3
C4-C5	0.0		11.2	4.6		18.4	0.1		11.3	4.2		17.1
C6-C7	9.9		7.4	0.7		30.0	11.2		7.2	0.6		27.9
C8-C9	27.0		0.0	6.1		1.3	28.6		0.0	4.8		1.2
N10-C11	16.3		0.3	2.9		8.6	14.9		0.2	2.6		11.1
N1		1.5			1.7			1.3			2.0	
N12		2.3			2.6			2.0			2.8	
N13		3.2			2.3			3.1			2.5	
Total	74.0	7.0	18.9	15.2	6.6	76.4	74.8	6.3	18.7	12.8	7.2	76.5
<b>BIV</b>												
N3-C2	23.4		0.1	1.4		13.5	22.7		0.2	1.2		14.7
C4-C5	0.0		11.6	6.7		19.7	0.1		11.7	6.5		19.0
C6-C7	15.4		6.1	0.6		38.9	17.4		5.7	0.5		37.6
C8-C9	28.4		0.0	8.6		2.4	29.1		0.1	7.5		2.4
N10-C11	0.0		0.0	0.0		0.0	2.3		1.2	0.1		4.9
N1		0.3			1.0			0.2			1.1	
N12		10.6			0.9			9.4			0.7	
N13		0.0			0.4			0.1			0.5	
Total	67.3	10.9	17.9	17.3	2.2	74.6	71.4	9.7	18.8	15.6	2.3	78.6
<b>BVIII</b>												
N3-C2	24.0		0.2	1.1		14.7	23.1		0.2	0.9		16.1
C4-C5	0.1		12.0	5.2		21.8	0.3		11.9	4.8		20.9
C6-C7	17.5		5.8	1.0		35.4	19.5		5.2	0.9		33.4
C8-C9	28.7		0.0	7.8		1.3	28.7		0.1	6.5		1.2
N10-C11	1.6		1.3	0.0		7.1	1.5		1.3	0.0		9.2
N1		0.1			1.4			0.0			1.6	
N12		8.5			0.4			7.7			0.3	
N13		0.2			0.8			0.2			1.0	
Total	71.9	8.8	19.2	15.2	2.6	80.4	73.2	7.9	18.7	13.0	2.8	80.8
<b>CI</b>												
C4-C9	0.1		12.0	5.2		21.8	0.3		11.9	4.8		20.9
C5-C6	17.5		5.8	1.0		35.4	19.5		5.2	0.9		33.4
C7-C8	28.7		0.0	7.8		1.3	28.7		0.1	6.5		1.2
C2-N10	24.0		0.2	1.1		14.7	23.1		0.2	0.9		16.1
C11-N12	1.6		1.3	0.0		7.1	1.5		1.3	0.0		9.2
N1		0.1			1.4			0.0			1.6	
N3		8.5			0.4			7.7			0.3	
N12		0.2			0.8			0.2			1.0	
Total	71.9	8.8	19.2	15.2	2.6	80.4	73.2	7.9	18.7	13.0	2.8	80.8

Tabla A.23

Energía de resonancia por  $e^-$   $ER/e^-$ , índice de aromaticidad geométrico global HOMA,  $A^g$ , polarizabilidad eléctrica,  $\alpha$  ( $\text{\AA}^3$ ), población de resonancia NBO,  $P^*$  ( $e^-$ ), cambio relativo de la energía de supresión,  $\Delta E_{sup}$  (kcal/mol) y el porcentaje  $\Delta E_{sup}$ ,  $\% \Delta E_{sup}$  (kcal/mol)

	$ER/e^-$	$A^g$	$\alpha$	$\alpha/e^-$	$P^*$	$\%P^*$	$\Delta E_{sup}$	$\% \Delta E_{sup}$	
3-21G									
Al	-362214.8	12.81	0.936	14.556	0.158	2.496	2.713	1039.55	0.287
BIV	-362183.5	10.96	0.830	13.768	0.150	2.230	2.424	962.15	0.266
BVIII	-362203.8	12.14	0.886	13.776	0.150	2.319	2.521	997.63	0.275
Cl	-362208.4	12.41	0.890	14.380	0.156	2.397	2.605	1018.50	0.281
biz	-235541.3	11.95	0.935	9.788	0.158	1.666	2.687	663.01	0.281
bz	-143962.9	11.28	1.000	7.117	0.169	1.226	2.918	411.86	0.286
iz	-140279.2	9.64	0.853	4.633	0.129	0.743	2.065	299.76	0.214
gd	-127369.0	7.79	0.808	3.402	0.106	0.431	1.346	227.69	0.179
6-31G									
Al	-364098.1	12.57	0.919	15.475	0.168	2.437	2.649	1008.49	0.277
BIV	-364066.9	10.73	0.807	14.717	0.160	2.210	2.402	944.64	0.259
BVIII	-364087.4	11.92	0.869	14.737	0.160	2.291	2.490	977.86	0.269
Cl	-364091.4	12.16	0.878	15.321	0.167	2.398	2.607	997.35	0.274
biz	-236770.9	12.15	0.920	10.443	0.168	1.664	2.684	649.31	0.274
bz	-144719.1	11.56	1.000	7.572	0.180	1.229	2.925	398.14	0.275
iz	-141007.5	9.59	0.837	5.030	0.140	0.750	2.082	302.05	0.214
gd	-128032.7	7.65	0.785	3.774	0.118	0.428	1.339	224.54	0.175

# RESULTADOS TEÓRICOS PARA LAS ESPECIES PROTONADAS Y EL RADICAL LIBRE DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL

## APÉNDICE B

### B.1. ESPECIES PROTONADAS

Tabla B.1  
Energía total calculada,  $E_{\text{tot}}$  (u.a.), y parámetros estructurales<sup>a</sup> al nivel RHF para las especies protonadas

	cat-N3		cat-N10		cat-N3N10	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$E_{\text{tot}}$	-577.6333	-580.6297	-577.6259	-580.6207	-577.8566	-580.8519
Longitud de enlace <sup>a</sup>						
N1-C2	1.345	1.342	1.361	1.359	1.327	1.327
N1-C8	1.398	1.399	1.401	1.401	1.412	1.410
N3-C2	1.357	1.355	1.289	1.290	1.327	1.328
N3-C9	1.410	1.410	1.408	1.405	1.422	1.418
C4-C5	1.384	1.387	1.377	1.381	1.380	1.383
C4-C9	1.377	1.381	1.384	1.388	1.381	1.385
C5-C6	1.393	1.397	1.399	1.403	1.400	1.404
C6-C7	1.383	1.386	1.379	1.382	1.380	1.383
C7-C8	1.377	1.382	1.382	1.387	1.381	1.385
C8-C9	1.384	1.385	1.391	1.393	1.379	1.382
C2-N10	1.309	1.322	1.394	1.396	1.378	1.383
N10-C11	1.314	1.320	1.353	1.351	1.370	1.369
C11-N12	1.341	1.344	1.305	1.311	1.312	1.317
C11-N13	1.329	1.332	1.328	1.332	1.313	1.317
N1-H	0.998	0.992	0.997	0.991	1.003	0.997
N3-H	0.993	0.988			0.995	0.990
C4-H	1.070	1.072	1.070	1.071	1.070	1.071
C5-H	1.070	1.071	1.071	1.071	1.070	1.071
C6-H	1.070	1.071	1.071	1.072	1.070	1.071
C7-H	1.070	1.071	1.070	1.072	1.070	1.071
N10-H			1.000	0.994	1.005	0.999
N12-H121	0.991	0.987	1.025	1.011	0.993	0.989
N12-H122	0.999	0.993	0.999	0.994	1.006	0.999
N13-H131	0.999	0.993	0.999	0.993	1.003	0.997
N13-H132	0.997	0.992	0.999	0.994	1.004	0.998
N3---H121			1.797	1.884		
Ángulo de enlace <sup>a</sup>						
∠N1-C2-N3	106.43	106.68	113.62	113.77	108.94	108.91
∠N1-C2-N10	120.15	119.47	121.90	121.62	120.33	120.34
∠N1-C8-C7	132.44	132.29	132.30	132.22	132.04	131.92
∠C2-N3-C9	110.14	110.05	105.98	105.79	109.25	109.32
∠C2-N10-C11	134.12	133.07	124.08	125.03	133.21	133.66
∠N3-C2-N10	133.41	133.85	124.47	124.61	130.73	130.74
∠N3-C9-C4	131.94	131.81	130.58	130.29	131.69	131.60
∠N3-C9-C8	106.16	106.13	108.65	108.83	106.04	106.03
∠C4-C5-C6	121.23	121.38	121.23	121.33	121.63	121.78
∠C5-C6-C7	121.35	121.51	121.52	121.64	121.66	121.81
∠C6-C7-C8	117.11	116.76	116.77	116.49	116.28	115.96
∠C7-C8-C9	121.45	121.65	122.12	122.31	122.00	122.18
∠C8-N1-C2	111.16	111.08	106.16	106.15	109.81	109.84
∠C8-C9-C4	121.90	122.06	120.78	120.88	122.28	122.37
∠C9-C4-C5	116.96	116.64	117.58	117.35	116.16	115.89
∠C9-C8-N1	106.11	106.06	105.59	105.47	105.96	105.90
∠N10-C11-N12	127.04	127.42	119.96	120.55	123.31	123.57
∠N10-C11-N13	115.80	115.55	117.88	118.02	116.29	116.44
∠N12-C11-N13	117.16	117.04	122.16	121.43	120.40	120.00
Ángulo sigma <sup>a</sup>						
∠Σ N12	360	360	360	360	360	360
∠Σ N13	360	360	360	360	360	360

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Ångstrom (Å), ángulo de enlace en grados, ángulo Sigma en grados.

<sup>b</sup> Ref. [7].



Tabla B.2

Energía total calculada,  $E_{\text{tot}}$  (u.a.), y parámetros estructurales<sup>a</sup> al nivel RHF para la especie [(catN10)(AcO)(H<sub>2</sub>O)] y parámetros estructurales de los compuestos [(2gb<sup>+</sup>)(AcO<sup>-</sup>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>6</sup>, [(2gb<sup>+</sup>)(ftm<sup>-</sup>)]<sup>31</sup>

	[(cat-N10)(AcO)(H <sub>2</sub> O)]		X-ray	
	3-21G	6-31G	[(2gb <sup>+</sup> )(AcO <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>6</sup>	[(2gb <sup>+</sup> )(ftm <sup>-</sup> )] <sup>31</sup>
$E_{\text{tot}}$	-879.4288	-883.9730		
Longitud de enlace <sup>a</sup>				
N1-C2	1.353	1.350	1.354	1.355
N1-C8	1.386	1.387	1.393	1.386
N3-C2	1.308	1.308	1.317	1.321
N3-C9	1.400	1.398	1.398	1.387
C4-C5	1.379	1.382	1.379	1.394
C4-C9	1.384	1.388	1.386	1.400
C5-C6	1.398	1.402	1.387	1.416
C6-C7	1.380	1.383	1.397	1.393
C7-C8	1.383	1.388	1.385	1.397
C8-C9	1.397	1.397	1.391	1.394
C2-N10	1.380	1.386	1.379	1.378
N10-C11	1.342	1.341	1.349	1.355
C11-N12	1.325	1.329	1.320	1.313
C11-N13	1.320	1.326	1.330	1.334
N1-H	1.034	1.033		1.024
C4-H	1.070	1.072		1.053
C5-H	1.072	1.073		1.072
C6-H	1.072	1.073		1.081
C7-H	1.071	1.072		1.057
N10-H	1.054	1.033		1.125
N12-H121	1.020	1.008		1.013
N12-H122	0.997	0.991		1.009
N13-H131	1.040	1.018		1.015
N13-H132	0.997	0.992		0.997
N3---H121	1.795	1.866	1.837	1.935
Ángulo de enlace <sup>a</sup>				
∠N1-C2-N3	113.62	113.73	119.27	114.32
∠N1-C2-N10	120.54	120.63	114.36	118.62
∠N1-C8-C7	132.28	132.09	128.18	131.51
∠C2-N3-C9	105.39	105.25	103.40	104.15
∠C2-N10-C11	123.82	124.55	124.76	123.84
∠N3-C2-N10	125.84	125.65	126.29	127.07
∠N3-C9-C4	130.81	130.60	129.42	129.16
∠N3-C9-C8	108.62	108.74	110.31	109.89
∠C4-C5-C6	121.08	121.25	122.01	121.41
∠C5-C6-C7	121.35	121.46	121.20	121.11
∠C6-C7-C8	170.30	116.93	116.03	116.85
∠C7-C8-C9	121.70	122.02	122.95	122.40
∠C8-N1-C2	106.34	106.40	97.94	105.62
∠C8-C9-C4	120.57	120.66	120.27	120.93
∠C9-C4-C5	118.00	117.70	117.53	117.28
∠C9-C8-N1	106.02	105.89	108.73	106.02
∠N10-C11-N12	119.71	120.33	121.13	122.19
∠N10-C11-N13	119.18	119.42	118.77	116.83
∠N12-C11-N13	121.11	120.25	120.10	120.95

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Ångstrom (Å), ángulo de enlace en grados.

Tabla B.3

Distribución de carga calculada por el método de Mulliken para las especies protonadas al nivel RHF

	cat-N3		cat-N10		cat-N3N10		[(cat-N10)(AcO)(H <sub>2</sub> O)]	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
q(N1)	-1.042	-1.009	-1.047	-1.043	-1.033	-1.015	-1.103	-1.082
q(C2)	1.301	1.107	1.208	1.079	1.427	1.343	1.187	1.045
q(N3)	-1.049	-1.039	-0.828	-0.704	-1.039	-1.019	-0.858	-0.742
q(C4)	-0.204	-0.103	-0.202	-0.104	-0.191	-0.079	-0.219	-0.125
q(C5)	-0.228	-0.207	-0.241	-0.215	-0.210	-0.195	-0.250	-0.220
q(C6)	-0.228	-0.205	-0.223	-0.206	-0.212	-0.195	-0.241	-0.221
q(C7)	-0.195	-0.095	-0.215	-0.104	-0.183	-0.071	-0.217	-0.102
q(C8)	0.368	0.308	0.375	0.323	0.349	0.283	0.377	0.311
q(C9)	0.343	0.278	0.224	0.095	0.331	0.261	0.229	0.103
q(N10)	-0.958	-0.724	-1.099	-1.048	-1.117	-1.088	-1.167	-1.099
q(C11)	1.245	1.030	1.376	1.217	1.411	1.272	1.324	1.172
q(N12)	-0.945	-0.931	-0.967	-0.923	-0.942	-0.911	-0.986	-0.957
q(N13)	-0.922	-0.916	-0.954	-0.947	-0.926	-0.917	-1.019	-1.006
q(H1)	0.420	0.438	0.393	0.411	0.442	0.460	-0.692	-0.531
q(H3)	0.392	0.414			0.428	0.447		
q(H4)	0.276	0.250	0.276	0.246	0.309	0.284	0.244	0.798
q(H5)	0.284	0.242	0.273	0.231	0.325	0.282	0.234	-0.870
q(H6)	0.285	0.243	0.275	0.232	0.326	0.283	0.237	-0.725
q(H7)	0.284	0.258	0.269	0.242	0.315	0.290	0.261	-0.936
q(H10)			0.406	0.427	0.442	0.461	0.485	0.529
q(H121)	0.377	0.401	0.488	0.513	0.416	0.437	0.463	0.214
q(H122)	0.397	0.420	0.400	0.422	0.449	0.469	0.359	0.192
q(H131)	0.413	0.433	0.404	0.426	0.437	0.456	0.464	0.195
q(H132)	0.387	0.407	0.409	0.431	0.445	0.464	0.350	0.238
q(O16)							-0.815	0.557
q(O17)							-0.710	0.490
q(O18)							-0.809	0.386
q(C14)							-0.692	0.543
q(C15)							0.893	0.378
q(H141)							0.237	0.191
q(H142)							0.222	0.172
q(H143)							0.230	0.179
q(H181)							0.459	0.511
q(H182)							0.369	0.410

Tabla B.4

Distribución de carga calculada por el método NBO para las especies protonadas al nivel RHF

	cat-N3		cat-N10		cat-N3N10		[(cat-N10)(AcO)(H <sub>2</sub> O)]	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
q(N1)	-0.651	-0.611	-0.678	-0.655	-0.630	-0.591	-0.698	0.798
q(C2)	0.855	0.791	0.726	0.665	0.851	0.780	0.743	-0.870
q(N3)	-0.676	-0.649	-0.628	-0.619	-0.635	-0.601	-0.678	-0.725
q(C4)	-0.250	-0.246	-0.219	-0.213	-0.241	-0.238	-0.237	-0.936
q(C5)	-0.223	-0.219	-0.241	-0.239	-0.190	-0.185	-0.261	0.529
q(C6)	-0.219	-0.215	-0.213	-0.211	-0.189	-0.185	-0.246	0.214
q(C7)	-0.246	-0.241	-0.265	-0.262	-0.236	-0.233	-0.258	0.192
q(C8)	0.157	0.142	0.161	0.147	0.151	0.138	0.160	0.195
q(C9)	0.153	0.139	0.117	0.110	0.149	0.137	0.125	0.238
q(N10)	-0.777	-0.754	-0.730	-0.687	-0.732	-0.690	-0.780	0.557
q(C11)	0.877	0.814	0.905	0.838	0.919	0.849	0.893	0.490
q(N12)	-0.893	-0.886	-0.885	-0.858	-0.862	-0.838	-0.917	0.386
q(N13)	-0.874	-0.856	-0.889	-0.872	-0.863	-0.837	-0.921	0.543
q(H1)	0.480	0.484	0.459	0.463	0.494	0.493	-0.779	0.378
q(H3)	0.449	0.454			0.473	0.474		
q(H4)	0.262	0.262	0.262	0.262	0.282	0.280	0.245	0.191
q(H5)	0.266	0.266	0.260	0.260	0.288	0.287	0.239	0.172
q(H6)	0.266	0.266	0.260	0.260	0.289	0.288	0.240	0.179
q(H7)	0.267	0.267	0.259	0.258	0.285	0.284	0.253	0.511
q(H10)			0.461	0.462	0.486	0.483	0.501	0.410
q(H121)	0.427	0.431	0.508	0.514	0.455	0.455	0.492	0.798

(continúa en la página siguiente)

Tabla B.4 (continuación)

	cat-N3		cat-N10		cat-N3N10		[(cat-N10)(AcO)(H <sub>2</sub> O)]	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
q(H122)	0.448	0.452	0.454	0.456	0.491	0.488	0.422	-0.870
q(H131)	0.463	0.467	0.454	0.456	0.479	0.477	0.486	-0.725
q(H132)	0.440	0.442	0.461	0.462	0.488	0.486	0.416	-0.936
q(O16)							-0.860	0.529
q(O17)							-0.749	0.214
q(O18)							-0.960	0.192
q(C14)							-0.779	0.195
q(C15)							0.938	0.238
q(H141)							0.247	0.557
q(H142)							0.240	0.490
q(H143)							0.245	0.386
q(H181)							0.518	0.543
q(H182)							0.447	0.378

Tabla B.5

Ocupación electrónica,  $P_{\phi}$  (e<sup>-</sup>), y energías,  $\epsilon^{\phi}$  (eV) de cada orbital de enlace natural en el sistema  $\sigma$ , a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G

	cat-N3		cat-N10		cat-N3N10	
	$P_{\phi}$	$\epsilon^{\phi}$	$P_{\phi}$	$\epsilon^{\phi}$	$P_{\phi}$	$\epsilon^{\phi}$
RHF/3-21G						
<i>Enlaces (<math>\sigma</math>)</i>						
N1-C2	1.985	-34.664	1.989	-34.082	1.985	-40.576
N1-C8	1.983	-32.253	1.982	-31.653	1.981	-36.372
N3-C2	1.988	-34.915	1.987	-36.166	1.987	-40.802
N3-C9	1.982	-32.112	1.976	-30.841	1.978	-36.171
C4-C5	1.974	-28.761	1.976	-28.314	1.973	-32.247
C4-C9	1.973	-29.904	1.974	-28.842	1.973	-33.462
C5-C6	1.980	-28.494	1.980	-27.789	1.981	-31.665
C6-C7	1.975	-28.737	1.975	-28.361	1.974	-32.227
C7-C8	1.973	-29.779	1.974	-29.167	1.972	-33.382
C8-C9	1.965	-29.774	1.969	-28.947	1.966	-33.914
C2-N10	1.986	-36.214	1.986	-34.497	1.988	-40.460
N10-C11	1.985	-35.971	1.985	-36.201	1.987	-40.770
C11-N12	1.995	-35.956	1.991	-37.329	1.992	-42.219
C11-N13	1.991	-35.695	1.993	-37.159	1.992	-41.996
N1-H1	1.988	-28.599	1.990	-28.878	1.987	-33.613
N3-H3	1.988	-29.429			1.986	-34.146
C4-H4	1.982	-23.018	1.982	-22.210	1.981	-26.362
C5-H5	1.983	-22.429	1.983	-21.876	1.982	-25.544
C6-H6	1.983	-22.404	1.983	-21.962	1.982	-25.522
C7-H7	1.982	-22.888	1.982	-22.463	1.981	-26.265
N0-H10			1.984	-29.582	1.979	-33.939
N12-H121	1.990	-29.166	1.983	-28.577	1.987	-34.192
N12-H122	1.989	-28.774	1.986	-28.992	1.985	-33.400
N13-H131	1.989	-28.037	1.989	-29.565	1.987	-33.523
N13-H132	1.991	-28.547	1.989	-29.420	1.986	-33.306
<i>Pares electrónicos no enlazantes (<math>n^{\circ}</math>)</i>						
N3			1.896	-18.199		
N10	1.876	-16.197				
<i>Antienlaces (<math>\sigma^*</math>)</i>						
N1-C2	0.034	15.001	0.030	14.420	0.015	10.620
N1-C8	0.023	13.890	0.022	14.029	0.025	8.875
N3-C2	0.046	14.220	0.010	18.346	0.018	10.452
N3-C9	0.024	13.159	0.020	14.709	0.026	8.404
C4-C5	0.016	20.046	0.015	21.037	0.015	16.856
C4-C9	0.021	20.118	0.022	20.680	0.021	16.240
C5-C6	0.016	19.797	0.016	20.037	0.015	16.177
C6-C7	0.016	20.126	0.016	20.804	0.015	16.914
C7-C8	0.021	20.182	0.022	20.457	0.021	16.306
C8-C9	0.027	18.901	0.029	19.256	0.028	15.135
C2-N10	0.016	17.844	0.036	12.776	0.023	7.994
N10-C11	0.019	17.553	0.024	13.712	0.027	8.144
C11-N12	0.036	15.100	0.015	16.188	0.016	11.098
C11-N13	0.028	15.973	0.016	14.958	0.014	11.229

(continúa en la página siguiente)

Tabla B.5 (continuación)

	cat-N3		cat-N10		cat-N3N10	
	$P_{\Phi}$	$\epsilon^0$	$P_{\Phi}$	$\epsilon^0$	$P_{\Phi}$	$\epsilon^0$
N1-H1	0.010	14.919	0.011	14.604	0.009	9.889
N3-H3	0.011	14.406			0.011	10.002
C4-H4	0.010	17.148	0.010	18.032	0.010	14.088
C5-H5	0.009	17.937	0.009	18.384	0.009	15.181
C6-H6	0.009	17.967	0.009	18.313	0.009	15.205
C7-H7	0.010	17.370	0.011	17.652	0.010	14.251
N10-H10			0.008	12.919	0.008	8.023
N12-H121	0.005	14.588	0.053	13.624	0.006	10.064
N12-H122	0.006	14.201	0.006	14.066	0.004	9.581
N13-H131	0.005	15.038	0.004	13.638	0.004	9.783
N13-H132	0.005	14.745	0.004	13.713	0.004	9.878
RHF/6-31G						
<i>Enlaces (<math>\sigma</math>)</i>						
N1-C2	1.982	-34.327	1.986	-33.692	1.983	-40.035
N1-C8	1.983	-32.054	1.981	-31.451	1.980	-36.177
N3-C2	1.986	-34.612	1.984	-35.459	1.984	-40.264
N3-C9	1.982	-31.976	1.976	-30.688	1.979	-36.052
C4-C5	1.975	-28.437	1.977	-27.915	1.974	-31.854
C4-C9	1.974	-29.461	1.975	-28.329	1.974	-32.975
C5-C6	1.981	-28.168	1.980	-27.448	1.981	-31.312
C6-C7	1.976	-28.410	1.976	-27.981	1.975	-31.834
C7-C8	1.974	-29.334	1.974	-28.694	1.974	-32.901
C8-C9	1.965	-29.239	1.969	-28.362	1.966	-33.278
C2-N10	1.984	-35.372	1.984	-34.058	1.986	-39.852
N10-C11	1.983	-35.414	1.984	-35.936	1.985	-40.374
C11-N12	1.992	-35.496	1.989	-36.783	1.990	-41.567
C11-N13	1.988	-35.159	1.991	-36.627	1.989	-41.323
N1-H1	1.988	-28.580	1.990	-28.836	1.987	-33.546
N3-H3	1.989	-29.451			1.987	-34.048
C4-H4	1.981	-22.848	1.981	-21.969	1.980	-26.139
C5-H5	1.982	-22.234	1.982	-21.639	1.980	-25.309
C6-H6	1.982	-22.209	1.982	-21.736	1.980	-25.290
C7-H7	1.981	-22.715	1.982	-22.255	1.980	-26.050
N0-H10			1.984	-29.545	1.979	-33.870
N12-H121	1.990	-29.231	1.984	-28.759	1.988	-34.138
N12-H122	1.989	-28.836	1.986	-29.078	1.986	-33.410
N13-H131	1.989	-28.047	1.989	-29.620	1.988	-33.496
N13-H132	1.990	-28.548	1.989	-29.484	1.987	-33.287
<i>Pares electrónicos no enlazantes (<math>n^*</math>)</i>						
N3			1.919	-18.355		
N10	1.892	-16.513				
<i>Antienlaces (<math>\sigma^*</math>)</i>						
N1-C2	0.030	15.862	0.031	15.432	0.016	11.550
N1-C8	0.023	14.787	0.022	14.969	0.024	9.864
N3-C2	0.044	15.174	0.012	19.173	0.020	11.512
N3-C9	0.024	13.989	0.020	15.676	0.025	9.424
C4-C5	0.014	20.041	0.014	21.037	0.014	16.862
C4-C9	0.020	20.069	0.022	20.730	0.020	16.279
C5-C6	0.015	19.836	0.015	20.160	0.015	16.293
C6-C7	0.014	20.112	0.014	20.797	0.014	16.911
C7-C8	0.020	20.115	0.021	20.481	0.020	16.320
C8-C9	0.027	19.079	0.031	19.550	0.027	15.324
C2-N10	0.017	18.231	0.035	13.765	0.024	9.014
N10-C11	0.019	18.159	0.024	14.696	0.027	9.190
C11-N12	0.036	15.726	0.016	16.677	0.017	11.809
C11-N13	0.025	16.536	0.016	15.489	0.014	11.857
N1-H1	0.010	17.647	0.011	17.320	0.010	12.623
N3-H3	0.011	16.929			0.011	12.495
C4-H4	0.011	17.416	0.011	18.343	0.010	14.408
C5-H5	0.010	18.322	0.010	18.804	0.009	15.609
C6-H6	0.010	18.355	0.010	18.723	0.009	15.637
C7-H7	0.010	17.644	0.011	17.951	0.010	14.562
N10-H10			0.008	15.545	0.007	10.775
N12-H121	0.005	17.124	0.031	16.556	0.005	12.518
N12-H122	0.006	16.927	0.006	16.667	0.004	12.383
N13-H131	0.004	17.831	0.004	16.297	0.004	12.482
N13-H132	0.005	17.405	0.004	16.418	0.003	12.653

Tabla B.6

Ocupación electrónica,  $P_{\phi}$  (e<sup>-</sup>), y energías,  $\epsilon^{\phi}$  (eV) de cada orbital de enlace natural en el sistema  $\pi$ , al nivel RHF

	cat-N3		cat-N10		cat-N3N10	
	$P_{\phi}$	$\epsilon^{\phi}$	$P_{\phi}$	$\epsilon^{\phi}$	$P_{\phi}$	$\epsilon^{\phi}$
RHF/3-21G						
<i>Enlaces (<math>\pi</math>)</i>						
N3-C2			1.920	-16.209		
C4-C5	1.684	-11.971	1.703	-11.440	1.672	-15.219
C6-C7	1.680	-11.902	1.710	-11.604	1.669	-15.162
C8-C9	1.660	-12.977	1.662	-12.218	1.696	-17.119
C2-N10	1.781	-15.680				
<i>Pares electrónicos no enlazantes (n<sup>*</sup>)</i>						
N1	1.658	-14.183	1.694	-14.225	1.612	-18.796
C2					0.834	-12.103
N3	1.688	-14.780			1.627	-19.101
N10	1.876	-16.197	1.744	-16.092	1.744	-21.038
C11	0.725	-5.984	0.728	-7.103	0.720	-11.675
N12	1.783	-15.336	1.686	-14.787	1.719	-19.935
N13	1.752	-14.605	1.769	-15.922	1.707	-19.597
<i>Antienlaces (<math>\pi^*</math>)</i>						
N3-C2			0.347	-0.527		
C4-C5	0.319	1.279	0.284	2.130	0.266	-1.731
C6-C7	0.312	1.373	0.301	1.893	0.262	-1.664
C8-C9	0.447	0.083	0.446	0.735	0.463	-3.918
C2-N10	0.505	-1.985				
RHF/6-31G						
<i>Enlaces (<math>\pi</math>)</i>						
N3-C2			1.919	-16.105		
C4-C5	1.683	-11.838	1.701	-11.246	1.670	-15.028
C6-C7	1.679	-11.763	1.709	-11.433	1.667	-14.973
C8-C9	1.662	-12.827	1.659	-11.997	1.691	-16.877
C2-N10	1.775	-15.541				
<i>Pares electrónicos no enlazantes (n<sup>*</sup>)</i>						
N1	1.661	-14.240	1.704	-14.302	1.618	-18.788
C2					0.824	-11.668
N3	1.695	-14.905			1.632	-19.092
N10	1.892	-16.513	1.745	-16.131	1.750	-21.023
C11	0.706	-5.541	0.707	-6.683	0.701	-11.170
N12	1.794	-15.494	1.701	-15.015	1.729	-19.974
N13	1.762	-14.702	1.779	-16.060	1.717	-19.638
<i>Antienlaces (<math>\pi^*</math>)</i>						
N3-C2			0.342	-0.267		
C4-C5	0.312	1.495	0.278	2.385	0.262	-1.474
C6-C7	0.305	1.592	0.297	2.123	0.258	-1.411
C8-C9	0.443	0.368	0.440	1.082	0.462	-3.601
C2-N10	0.506	-1.827				

Tabla B.7

Ocupaciones de Lewis y no Lewis para las distintas capas electrónicas (*core*, *valencia* y *extravalencia*), población de resonancia,  $P^*$ , y porcentaje de ocupación, % $P$ , para un número  $N^{\phi}$  de electrones.  $P^* = P_{total} - P^{Lw}_{total}$ .

	$N^{\phi}$	cat-N3		cat-N10		cat-N3N10	
		$P$	% $P$	$P$	% $P$	$P$	% $P$
RHF/3-21G							
Lewis							
<i>Core</i>	26	25.984	99.9	25.985	99.9	25.984	99.9
Valencia Lewis	66	63.162	95.7	63.371	96.0	63.000	95.5
Total Lewis	92	89.146	96.9	89.356	97.1	88.984	96.7
No Lewis							
Valencia no Lewis		2.733	3.0	2.526	2.7	2.907	3.2
Extravalencia		0.121	0.1	0.118	0.1	0.109	0.1
$P^*$		2.854	3.1	2.644	2.9	3.016	3.3
RHF/6-31G							
Lewis							
<i>Core</i>		25.988	100.0	25.988	100.0	25.988	100.0
Valencia Lewis		63.189	95.7	63.409	96.1	63.018	95.5
Total Lewis		89.177	96.9	89.398	97.2	89.006	96.7
No Lewis							
Valencia no Lewis		2.682	2.9	2.463	2.7	2.864	3.1
Extravalencia		0.141	0.2	0.139	0.2	0.130	0.1
$P^*$		2.823	3.1	2.603	2.8	2.994	3.3

Tabla B.8

Interacciones donador→aceptor y energía de perturbación de segundo orden,  $\Delta E^{(2)}$ , (kcal/mol)

Donador	Tipo	Aceptor	Tipo	cat-N3		cat-N10	
				3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
C2-N10	$\pi$	C11	$n$	119.3	120.6		
N3-C2	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$			22.5	22.8
N3-C9	$\sigma$	C2-N10	$\sigma^*$	6.5	7.9	10.6	12.3
C4-C5	$\pi$	C6-C7	$\pi^*$	40.4	40.3	41.3	41.8
C4-C5	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	45.4	45.7	39.5	40.0
C6-C7	$\pi$	C4-C5	$\pi^*$	40.9	40.8	35.2	35.1
C6-C7	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	46.5	47.0	43.5	43.8
C8-C9	$\sigma$	N1-H	$\sigma^*$	3.3	4.2	3.6	4.6
C8-C9	$\sigma$	N3-H	$\sigma^*$	3.0	4.0		
C8-C9	$\pi$	N3-C2	$\pi^*$			21.9	24.6
C8-C9	$\pi$	C4-C5	$\pi^*$	37.3	37.0	35.5	35.2
C8-C9	$\pi$	C6-C7	$\pi^*$	35.7	35.3	33.9	33.9
N10-C11	$\sigma$	C2-N10	$\sigma^*$	4.5	2.8	3.4	2.8
N1	$n$	N3-C2	$\pi^*$			91.0	88.4
N1	$n$	C8-C9	$\pi^*$	37.3	42.2	42.1	40.6
N1	$n$	C2-N10	$\pi^*$	120.1	120.3		
N3	$n$	N1-C2	$\sigma^*$			12.1	13.9
N3	$n$	C2-N10	$\pi^*$	112.1	110.9		
N3	$n$	C8-C9	$\pi^*$	37.3	36.1		
N3	$n$	N12-H121	$\sigma^*$			32.8	19.6
N10	$n$	N1-C2	$\sigma^*$	12.1	8.4		
N10	$n$	N3-C2	$\sigma^*$	26.2	25.6	53.5	51.3
N10	$n$	C11-N12	$\sigma^*$	20.9	21.5		
N10	$n$	C11-C13	$\sigma^*$	11.0	7.8		
N10	$n$	C11	$n$			135.0	134.3
N12	$n$	C11	$n$	141.7	130.6	231.3	208.5
N13	$n$	C11	$n$	165.3	153.2	159.0	147.2
C11	$n^*$	C2-N10	$\pi^*$	77.0	80.7		

Tabla B.9

Energía total calculada,  $E_{tot}$  (u.a.), y parámetros estructurales<sup>a</sup> al nivel UHF para la especie radical 2gb•

	3-21G	6-31G
$E_{tot}$	-580.2273	-579.5998
Longitudes de enlace <sup>a</sup>		
N1-C2	1.481	1.459
N1-C8	1.346	1.343
N3-C2	1.310	1.313
N3-C9	1.402	1.401
C4-C5	1.407	1.411
C4-C9	1.380	1.386
C5-C6	1.410	1.414
C6-C7	1.392	1.396
C7-C8	1.409	1.414
C8-C9	1.433	1.433
C2-N10	1.329	1.338
N10-C11	1.315	1.317
C11-N12	1.337	1.341
C11-N13	1.344	1.347
C4-H4	1.070	1.072
C5-H5	1.070	1.073
C6-H6	1.071	1.073
C7-H7	1.070	1.072
N10-H10	1.011	1.000
N12-H121	0.995	0.990
N13-H131	0.997	0.990
N13-H132	0.994	0.989
N3--H121	1.901	1.000
N3--H12	2.675	2.675
Ángulos de enlace <sup>a</sup>		
$\angle$ N1-C2-N3	112.67	113.15
$\angle$ N1-C2-N10	117.93	117.52
$\angle$ N1-C8-C7	129.35	129.38
$\angle$ C2-N1-C8	103.06	103.44
$\angle$ C2-N3-C9	106.40	105.91
$\angle$ C2-N10-C11	121.91	122.31
$\angle$ N3-C2-N10	100.52	100.73

(continúa en la página siguiente)

Tabla B.9 (continuación)

	3-21G	6-31G
∠N3-C9-C4	131.03	130.98
∠N3-C9-C8	107.89	107.81
∠C4-C5-C6	121.64	121.75
∠C4-C9-C8	121.08	121.20
∠C5-C4-C9	117.79	117.50
∠C5-C6-C7	121.00	121.12
∠C6-C7-C8	117.83	117.49
∠C7-C8-C9	120.68	120.93
∠N10-C11-N12	124.55	125.27
∠N10-C11-N13	116.63	116.46
∠N12-C11-N13	118.82	118.27

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Ångstrom (Å), ángulos de enlace en grados (°), ángulo sigma en grados (°).

Tabla B.10

Distribución de carga calculada por los métodos de Mulliken y NBO al nivel UHF, para la especie 2gb•

	Mulliken		NBO	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
q(N1)	-0.603	-0.537	-0.122	-0.101
q(C2)	0.967	0.752	0.648	0.610
q(N3)	-0.823	-0.698	-0.663	-0.660
q(C4)	-0.234	-0.133	-0.237	-0.228
q(C5)	-0.25	-0.233	-0.274	-0.274
q(C6)	-0.237	-0.198	-0.24	-0.235
q(C7)	-0.228	-0.132	-0.278	-0.274
q(C8)	0.312	0.221	0.086	0.069
q(C9)	0.280	0.167	0.118	0.113
q(N10)	-0.908	-0.696	-0.77	-0.744
q(C11)	1.177	0.965	0.841	0.783
q(N12)	-0.977	-0.957	-0.925	-0.917
q(N13)	-0.957	-0.954	-0.901	-0.895
q(H1)				
q(H4)	0.249	0.220	0.250	0.252
q(H5)	0.23	0.185	0.238	0.239
q(H6)	0.235	0.193	0.24	0.242
q(H7)	0.244	0.213	0.246	0.246
q(H121)	0.443	0.470	0.479	0.487
q(H122)	0.347	0.372	0.412	0.420
q(H131)	0.383	0.406	0.441	0.449
q(H132)	0.350	0.373	0.413	0.420

Tabla B.11

Poblaciones totales de Mulliken y naturales en cada átomo del 2gb• (e<sup>-</sup>)

	Mulliken		NBO	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
N1	7.603	7.537	7.121	7.101
C2	5.032	5.248	5.351	5.390
N3	7.823	7.698	7.663	7.660
C4	6.234	6.133	6.238	6.228
C5	6.250	6.233	6.273	6.274
C6	6.237	6.198	6.240	6.235
C7	6.227	6.132	6.278	6.274
C8	5.690	5.779	5.918	5.931
C9	5.719	5.833	5.881	5.887
N10	7.908	7.696	7.770	7.744
C11	4.823	5.035	5.159	5.217
N12	7.977	7.957	7.925	7.917
N13	7.957	7.954	7.901	7.895
H4	0.751	0.780	0.750	0.748
H5	0.770	0.815	0.762	0.761
H6	0.765	0.807	0.760	0.758
H7	0.756	0.787	0.754	0.754
H121	0.557	0.530	0.521	0.513
H122	0.653	0.628	0.588	0.580
H131	0.617	0.594	0.559	0.551
H132	0.650	0.627	0.587	0.580

# RESULTADOS TEÓRICOS PARA EL COMPUESTO DE COORDINACIÓN [Co(2gb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

## APÉNDICE C

En este apéndice se encuentran ordenados en tablas los resultados de los parámetros geométricos, orden de enlace, distribución de carga, población electrónica total, configuración electrónica natural, población de traslape de Mulliken, ocupaciones de Lewis y no Lewis, sistemas  $\sigma$  y  $\pi$ , energías de perturbación de segundo orden, porcentaje del carácter  $p$ , orbitales moleculares y carácter de los orbitales moleculares; para el compuesto de coordinación [Co(2gb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G.

Tabla C.1  
La energía total calculada,  $E_{tot}$  (u.a.) y los parámetros estructurales<sup>a</sup> al nivel ROHF/3-21G

	Co(C <sub>2</sub> ) <sup>b</sup>	Co(C <sub>5</sub> )		Co(C <sub>2</sub> ) <sup>b</sup>	Co(C <sub>5</sub> )
$E_{tot}$	-3444.1014	-3444.0942			
Longitudes de enlace <sup>a</sup>			Ángulos de enlace <sup>a</sup>		
<b>Co-N3</b>	2.035	2.066	$\angle$ N3-Co-N3'	110.32	114.00
<b>Co-Cl14</b>	2.453	2.381	$\angle$ N3-Co-Cl14	103.81	110.92
<b>Co-Cl14'</b>	2.453	2.546	$\angle$ N3-Co-Cl14'	112.37	100.78
N1-C2	1.341	1.341	$\angle$ Cl14-Co-Cl14'	114.35	118.94
N1-C8	1.394	1.392	$\angle$ N1-C2-N3	112.17	112.49
N3-C2	1.330	1.327	$\angle$ N1-C2-N10	123.87	123.34
N3-C9	1.412	1.419	$\angle$ N1-C8-C7	132.40	132.03
C4-C5	1.382	1.382	$\angle$ N1-C8-C9	105.57	105.68
C4-C9	1.381	1.382	$\angle$ C2-N1-C8	108.06	107.99
C5-C6	1.394	1.394	$\angle$ C2-N3-C9	105.57	105.29
C6-C7	1.382	1.382	$\angle$ C2-N10-C11	125.68	125.73
C7-C8	1.378	1.379	$\angle$ N3-C2-N10	123.96	124.17
C8-C9	1.392	1.392	$\angle$ N3-C9-C4	130.77	131.19
C2-N10	1.347	1.350	$\angle$ N3-C9-C8	108.63	108.49
N10-C11	1.391	1.390	$\angle$ C4-C5-C6	121.29	121.46
C11-N12	1.269	1.268	$\angle$ C4-C9-C8	120.60	120.31
C11-N13	1.359	1.362	$\angle$ C5-C4-C9	117.77	117.78
N1-H	1.009	1.008	$\angle$ C5-C6-C7	121.10	120.98
C4-H	1.070	1.068	$\angle$ C6-C7-C8	117.21	117.17
C5-H	1.071	1.071	$\angle$ C7-C8-C9	122.04	122.28
C6-H	1.071	10.71	$\angle$ N10-C11-N12	119.93	120.24
C7-H	1.070	10.71	$\angle$ N10-C11-N13	118.86	111.87
N10-H	1.008	1.004	$\angle$ C6-C7-C8	117.21	117.17
N12-H121	1.007	1.007	$\angle$ C7-C8-C9	122.04	122.28
N13-H131	0.999	0.998	$\angle$ N10-C11-N12	119.93	120.24
N13-H132	0.995	0.995	$\angle$ N10-C11-N13	118.86	111.87
N1---N12	2.655	2.656	$\angle$ N12-C11-N13	128.21	127.89
N10---Cl14	3.187	3.184			
N12---H1	1.947	1.948	Ángulo sigma <sup>a</sup>		
Cl14---H10	2.203	2.199	$\angle$ $\Sigma$ N10	360	360
N12---H1	1.947	1.948	$\angle$ $\Sigma$ N13	360	360
Cl14---H10	2.203	2.199			

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Angstrom (Å), ángulos de enlace en grados (°), ángulo sigma en grados (°).

<sup>b</sup> Solamente se dan resultados para una unidad molecular.



Tabla C.2

Orden de enlace calculado  $\rho(A-B)$  a los niveles ROHF/3-21G, UHF/3-21G//ROHF/3-21G y B3LYP/3-21G/ROHF/3-21G

	ROHF	UHF	B3LYP
$\rho(C11-N13)$	0.945	0.945	1.002
$\rho(\mathbf{Co-N3})$	0.362	0.364	0.495
$\rho(\mathbf{Co-Cl14})$	0.424	0.425	0.592
$\rho(N1-C2)$	1.065	1.065	1.087
$\rho(N1-C8)$	0.716	0.716	0.775
$\rho(N3-C2)$	1.243	1.242	1.206
$\rho(N3-C9)$	0.846	0.846	0.866
$\rho(C4-C5)$	1.448	1.448	1.437
$\rho(C4-C9)$	1.356	1.356	1.352
$\rho(C5-C6)$	1.377	1.377	1.373
$\rho(C6-C7)$	1.444	1.444	1.433
$\rho(C7-C8)$	1.347	1.347	1.345
$\rho(C8-C9)$	1.340	1.340	1.292
$\rho(C2-N10)$	0.888	0.888	0.953
$\rho(C10-N11)$	0.839	0.839	0.899
$\rho(C11-N12)$	1.650	1.650	1.643
$\rho(N1-H)$	0.717	0.717	0.742
$\rho(C4-H)$	0.916	0.916	0.908
$\rho(C5-H)$	0.936	0.936	0.929
$\rho(C6-H)$	0.936	0.936	0.929
$\rho(C7-H)$	0.930	0.930	0.927
$\rho(N10-H)$	0.703	0.703	0.717
$\rho(N12-H12)$	0.868	0.868	0.871
$\rho(N13-H131)$	0.817	0.817	0.835
$\rho(N13-H132)$	0.845	0.845	0.863
$\rho(N12---H1)$	0.100	0.100	0.141
$\rho(\mathbf{Cl14---H10'})$	0.097	0.097	0.136

Solamente se dan los resultados para una unidad molecular.

Tabla C.3

Distribución de carga calculada por los métodos de Mulliken y *Natural Bond Orbital* (NBO) a los niveles ROHF/3-21G, UHF/3-21G//ROHF/3-21G y B3LYP/3-21G//ROHF/3-21G [en unidades de carga]

	ROHF		UHF		B3LYP	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
$q(\mathbf{Co})$	1.206	1.643	1.204	1.641	0.857	1.481
$q(N1)$	-1.059	-0.683	-1.059	-0.683	-0.870	-0.578
$q(C2)$	1.315	0.834	1.315	0.834	1.062	0.665
$q(N3)$	-1.035	-0.848	-1.034	-0.848	-0.852	-0.726
$q(C4)$	-0.245	-0.239	-0.245	-0.239	-0.218	-0.240
$q(C5)$	-0.236	-0.245	-0.236	-0.245	-0.185	-0.246
$q(C6)$	-0.240	-0.242	-0.240	-0.242	-0.191	-0.244
$q(C7)$	-0.211	-0.258	-0.211	-0.258	-0.185	-0.260
$q(C8)$	0.279	0.153	0.279	0.153	0.276	0.128
$q(C9)$	0.375	0.145	0.375	0.145	0.366	0.123
$q(N10)$	-1.133	-0.764	-1.133	-0.764	-0.899	-0.648
$q(C11)$	1.146	0.792	1.146	0.792	0.896	0.625
$q(N12)$	-0.837	-0.889	-0.837	-0.889	-0.692	-0.792
$q(N13)$	-0.962	-0.927	-0.962	-0.927	-0.792	-0.836
$q(\mathbf{Cl14})$	-0.719	-0.849	-0.718	-0.849	-0.591	-0.781
$q(H1)$	0.450	0.503	0.450	0.503	0.365	0.465
$q(H4)$	0.272	0.254	0.272	0.254	0.219	0.250
$q(H5)$	0.247	0.246	0.247	0.246	0.190	0.244
$q(H6)$	0.246	0.245	0.246	0.245	0.189	0.243
$q(H7)$	0.254	0.250	0.254	0.250	0.190	0.247
$q(H10)$	0.451	0.467	0.451	0.467	0.378	0.432
$q(H121)$	0.290	0.371	0.290	0.371	0.256	0.359
$q(H131)$	0.391	0.441	0.391	0.441	0.343	0.421
$q(H132)$	0.358	0.422	0.358	0.422	0.316	0.406
$q(N1H)$	1.206	1.643	1.204	1.641	0.857	1.481
$q(N10H)$	-1.059	-0.683	-1.059	-0.683	-0.870	-0.578
$q(N12H)$	1.315	0.834	1.315	0.834	1.062	0.665
$q(N13H_2)$	-1.035	-0.848	-1.034	-0.848	-0.852	-0.726

Solamente se dan resultados para una unidad molecular.

Tabla C.4

Poblaciones totales de Mulliken y naturales, en cada átomo del  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]^a$ , en electrones ( $e^-$ ), a los niveles ROHF/3-21G, UHF/3-21G//ROHF/3-21G y B3LYP/3-21G//ROHF/3-21G

Atom	ROHF		UHF		B3LYP	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
Co	25.794	25.357	25.796	25.359	26.143	25.519
N1	8.059	7.683	8.059	7.683	7.870	7.578
C2	4.685	5.166	4.685	5.166	4.938	5.335
N3	8.035	7.848	8.034	7.848	7.852	7.726
C4	6.245	6.239	6.245	6.239	6.218	6.240
C5	6.236	6.245	6.236	6.245	6.185	6.246
C6	6.240	6.242	6.240	6.242	6.191	6.244
C7	6.211	6.258	6.211	6.258	6.185	6.260
C8	5.721	5.847	5.721	5.847	5.724	5.872
C9	5.625	5.855	5.625	5.855	5.634	5.877
N10	8.133	7.764	8.133	7.764	7.899	7.648
C11	4.854	5.208	4.854	5.208	5.104	5.375
N12	7.837	7.889	7.837	7.889	7.692	7.792
N13	7.962	7.927	7.962	7.927	7.792	7.836
Cl14	17.719	17.849	17.718	17.849	17.591	17.781
H1	0.550	0.497	0.550	0.497	0.635	0.535
H4	0.728	0.746	0.728	0.746	0.781	0.750
H5	0.753	0.754	0.753	0.754	0.810	0.756
H6	0.754	0.755	0.754	0.755	0.811	0.757
H7	0.746	0.750	0.746	0.750	0.810	0.753
H10	0.549	0.533	0.549	0.533	0.622	0.568
H12	0.710	0.629	0.710	0.629	0.744	0.641
H131	0.609	0.559	0.609	0.559	0.657	0.579
H132	0.642	0.578	0.642	0.578	0.684	0.594

<sup>a</sup> La población total en la molécula es de 245.000  $e^-$

Tabla C.5

Configuración electrónica de cada átomo a los niveles UHF/3-21G//ROHF/3-21G y B3LYP/3-21G//ROHF/3-21G

Átomo	UHF	B3LYP
Co	$[\text{core}]4s^{0.31}3d^{6.99}4p^{0.05}$	$[\text{core}]4s^{0.41}3d^{7.01}4p^{0.09}5p^{0.01}$
N1	$[\text{core}]2s^{1.24}2p^{4.44}3p^{0.01}$	$[\text{core}]2s^{1.23}2p^{4.34}3p^{0.01}$
C2	$[\text{core}]2s^{0.71}2p^{2.43}3p^{0.03}$	$[\text{core}]2s^{0.71}2p^{2.60}3p^{0.02}$
N3	$[\text{core}]2s^{1.37}2p^{4.47}3p^{0.01}$	$[\text{core}]2s^{1.36}2p^{4.35}3p^{0.01}$
C4	$[\text{core}]2s^{0.92}2p^{3.30}3p^{0.01}$	$[\text{core}]2s^{0.93}2p^{3.30}3p^{0.01}$
C5	$[\text{core}]2s^{0.93}2p^{3.30}3p^{0.01}$	$[\text{core}]2s^{0.94}2p^{3.30}3p^{0.01}$
C6	$[\text{core}]2s^{0.93}2p^{3.30}3p^{0.01}$	$[\text{core}]2s^{0.94}2p^{3.30}3p^{0.01}$
C7	$[\text{core}]2s^{0.92}2p^{3.32}3p^{0.01}$	$[\text{core}]2s^{0.92}2p^{3.33}3p^{0.01}$
C8	$[\text{core}]2s^{0.80}2p^{3.03}3p^{0.02}$	$[\text{core}]2s^{0.80}2p^{3.06}3p^{0.01}$
C9	$[\text{core}]2s^{0.81}2p^{3.03}3p^{0.02}$	$[\text{core}]2s^{0.81}2p^{3.05}3p^{0.02}$
N10	$[\text{core}]2s^{1.23}2p^{4.53}$	$[\text{core}]2s^{1.22}2p^{4.42}$
C11	$[\text{core}]2s^{0.72}2p^{2.46}3p^{0.03}$	$[\text{core}]2s^{0.73}2p^{2.62}3p^{0.02}$
N12	$[\text{core}]2s^{1.44}2p^{4.45}$	$[\text{core}]2s^{1.44}2p^{4.35}$
N13	$[\text{core}]2s^{1.31}2p^{4.61}$	$[\text{core}]2s^{1.30}2p^{4.53}$
Cl14	$[\text{core}]3s^{1.98}3p^{5.87}$	$[\text{core}]3s^{1.98}3p^{5.80}$
H1	$1s^{0.49}$	$1s^{0.53}$
H4	$1s^{0.74}$	$1s^{0.75}$
H5	$1s^{0.75}$	$1s^{0.76}$
H6	$1s^{0.75}$	$1s^{0.76}$
H7	$1s^{0.75}$	$1s^{0.75}$
H10	$1s^{0.53}$	$1s^{0.56}$
H12	$1s^{0.63}$	$1s^{0.64}$
H131	$1s^{0.56}$	$1s^{0.58}$
H132	$1s^{0.58}$	$1s^{0.59}$

Tabla C.6

Energías,  $E_{OA}$ , (eV) y poblaciones por orbital atómico,  $P_{OA}$ , sobre el átomo metálico en el compuesto  $[Co(2gb)_2Cl_2]$  a los niveles UHF/3-21G//ROHF/3-21G y B3LYP/3-21G//ROHF/3-21G

OA	UHF				B3LYP			
	Espín $\alpha$		Espín $\beta$		Espín $\alpha$		Espín $\beta$	
	$P_{OA}$	Energía	$P_{OA}$	Energía	$P_{OA}$	Energía	$P_{OA}$	Energía
1s	1.000	-7389.756	1.000	-7389.683	1.000	-7316.882	1.000	-7316.844
2s	1.000	-1173.358	1.000	-1171.390	1.000	-1047.568	1.000	-1046.204
2p <sub>x</sub>	1.000	-813.830	1.000	-811.270	1.000	-770.202	1.000	-768.871
2p <sub>y</sub>	1.000	-813.805	1.000	-811.246	1.000	-770.172	1.000	-768.847
2p <sub>z</sub>	1.000	-813.824	1.000	-811.265	1.000	-770.186	1.000	-768.860
3s	1.000	-160.188	1.000	-152.249	1.000	-135.758	1.000	-131.616
3p <sub>x</sub>	1.000	-84.684	1.000	-75.851	1.000	-67.723	1.000	-63.649
3p <sub>y</sub>	1.000	-84.626	1.000	-75.834	1.000	-67.651	1.000	-63.618
3p <sub>z</sub>	1.000	-84.658	1.000	-75.844	1.000	-67.679	1.000	-63.629
3d <sub>xy</sub>	0.990	-16.855	0.026	11.653	1.000	-7.821	0.536	0.230
3d <sub>xz</sub>	0.990	-16.888	0.009	12.009	1.000	-7.917	0.706	0.580
3d <sub>yz</sub>	0.991	-16.876	0.014	11.957	1.000	-7.858	0.517	0.544
3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0.996	-16.031	0.982	-12.772	1.000	-7.111	0.159	-4.930
3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	0.997	-16.042	0.994	-13.093	1.000	-7.048	0.082	-5.267
4s	0.164	9.049	0.150	9.681	0.999	2.755	0.999	3.232
4p <sub>x</sub>	0.001	7.622	0.001	7.658	0.000	5.605	0.000	5.636
4p <sub>y</sub>	0.001	10.733	0.001	10.751	0.000	8.406	0.000	8.423
4p <sub>z</sub>	0.001	10.646	0.001	10.671	0.000	8.240	0.000	8.261
4d <sub>xy</sub>	0.000	92.420	0.000	98.689	0.000	79.915	0.000	83.481
4d <sub>xz</sub>	0.000	91.124	0.000	97.497	0.000	78.618	0.000	82.356
4d <sub>yz</sub>	0.000	92.417	0.000	98.744	0.000	79.884	0.000	83.580
4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0.000	88.931	0.000	90.634	0.000	76.382	0.000	77.843
4d <sub>z<sup>2</sup></sub>	0.000	88.755	0.000	90.392	0.000	76.258	0.000	77.566
5s	0.001	23.363	0.001	23.406	0.001	17.401	0.001	17.416
5p <sub>x</sub>			0.004	12.112				
5p <sub>y</sub>			0.004	14.784				
5p <sub>z</sub>			0.005	17.889				

Tabla C.7

Energías,  $E_{OA}$ , (eV) y poblaciones por orbital atómico,  $P_{OA}$ , en el átomo de cobalto(II),  $Co^{2+}$ , a los niveles UHF/3-21G//ROHF/3-21G y B3LYP/3-21G//ROHF/3-21G

OA	UHF				B3LYP			
	Espín $\alpha$		Espín $\beta$		Espín $\alpha$		Espín $\beta$	
	$P_{OA}$	Energía	$P_{OA}$	Energía	$P_{OA}$	Energía	$P_{OA}$	Energía
1s	1.000	-7432.201	1.000	-7432.169	1.000	-7274.815	1.000	-7274.779
2s	1.000	-1112.565	1.000	-1110.729	1.000	-1055.401	1.000	-1054.032
2p <sub>x</sub>	1.000	-829.180	1.000	-827.043	1.000	-768.204	1.000	-766.952
2p <sub>y</sub>	1.000	-829.180	1.000	-824.350	1.000	-768.201	1.000	-766.951
2p <sub>z</sub>	1.000	-829.180	1.000	-824.350	1.000	-768.204	1.000	-766.952
3s	1.000	-234.938	1.000	-226.570	1.000	-166.530	1.000	-162.074
3p <sub>x</sub>	1.000	-106.766	1.000	-97.229	1.000	-67.718	1.000	-63.225
3p <sub>y</sub>	1.000	-106.766	1.000	-97.229	1.000	-67.711	1.000	-63.224
3p <sub>z</sub>	1.000	-106.766	1.000	-97.229	1.000	-67.718	1.000	-63.225
3d <sub>xy</sub>	1.000	-35.422	0.564	-20.844	1.000	-6.989	0.536	-1.798
3d <sub>xz</sub>	1.000	-35.308	0.656	-23.182	1.000	-6.803	0.706	-2.832
3d <sub>yz</sub>	1.000	-35.436	0.552	-20.545	1.000	-7.011	0.517	-1.682
3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	1.000	-35.958	0.134	-9.878	1.000	-7.422	0.159	0.480
3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	1.000	-36.007	0.094	-8.858	1.000	-7.509	0.082	0.943
4s	0.000	-7.930	0.000	-7.908	0.999	-6.051	0.999	-5.642
4p <sub>x</sub>	0.000	-8.391	0.000	-8.084	0.000	0.867	0.000	0.868
4p <sub>y</sub>	0.000	-8.391	0.000	-8.084	0.000	0.868	0.000	0.868
4p <sub>z</sub>	0.000	-8.391	0.000	-8.084	0.000	0.867	0.000	0.868
4d <sub>xy</sub>	0.000	68.418	0.000	72.282	0.000	75.058	0.000	77.686
4d <sub>xz</sub>	0.000	68.508	0.000	71.904	0.000	75.203	0.000	77.374
4d <sub>yz</sub>	0.000	68.407	0.000	72.331	0.000	75.042	0.000	77.721
4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0.000	67.997	0.000	74.057	0.000	74.711	0.000	78.350
4d <sub>z<sup>2</sup></sub>	0.000	67.958	0.000	74.222	0.000	74.643	0.000	78.487
5s	0.000	-5.940	0.000	-5.798	0.001	6.552	0.001	7.315

Tabla C.8

Población de traslape de Mulliken, MAOP, a los niveles UHF/3-21G//ROHF/3-21G y B3LYP/3-21G//ROHF/3-21G

Enlace	UHF	B3LYP	Enlace	UHF	B3LYP
Co-N3	0.305	0.390	N10-C11	0.402	0.435
Co-Cl14	0.293	0.352	C11-N12	1.080	1.043
N1-C2	0.608	0.588	C11-N13	0.502	0.491
N1-C8	0.256	0.326	N1-H	0.562	0.541
N3-C2	0.829	0.726	C4-H	0.779	0.767
N3-C9	0.417	0.391	C5-H	0.796	0.787
C4-C5	0.957	0.878	C6-H	0.797	0.787
C4-C9	0.779	0.749	C7-H	0.805	0.797
C5-C6	0.953	0.901	N10-H	0.562	0.534
C6-C7	0.971	0.893	N12-H	0.677	0.648
C7-C8	0.728	0.707	N13-H131	0.654	0.638
C8-C9	0.794	0.658	N13-H132	0.684	0.677
C2-N10	0.502	0.544	N12---H1	0.108	0.148
			Cl14---H10	0.092	0.126

Tabla C.9

Ocupaciones de Lewis y no Lewis para las distintas capas electrónicas (*core*, valencia y extravalencia), la población de resonancia,  $P^{*a}$ , y el porcentaje de ocupación, % $P$ , para un número  $N^e$  de electrones, al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G

	$N^e$	$\alpha$		$\beta$	
		$P$	% $P$		
Lewis					
Core	45	44.984	99.96	44.983	99.96
Valencia Lewis	79	75.534	95.61	72.533	95.44
Total Lewis	124	120.518	97.19	117.516	97.12
No Lewis					
Valencia no Lewis	124	3.320	2.68	3.338	2.76
Extravalencia	124	0.162	0.13	0.146	0.12
$P^{*a}$	124	3.482	2.81	3.484	2.88

<sup>a</sup>  $P^{*} = P_{total} - P^{*}_{total}$ .

Tabla C.10

Ocupación electrónica,  $P_{\phi}$  ( $e^{-}$ ), las energías,  $\epsilon^{\phi}$  (eV), la aproximación de la suma de las poblaciones,  $P_{\phi_i}^{\alpha\beta}$ , y el porcentaje de contribución al enlace en cada orbital de **enlace natural para el sistema "σ", al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G**

OEN	Espín $\alpha$		Espín $\beta$		$P_{\phi_i}^{\alpha\beta} (a)$
	$P_{\phi}$	$\epsilon^{\phi}$	$P_{\phi}$	$\epsilon^{\phi}$	
<b>Enlaces (<math>\sigma</math>)</b>					
N1-C2	0.994	-30.883	0.994	-30.883	1.988
N1-C8	0.991	-28.555	0.991	-28.555	1.982
N3-C2	0.994	-31.700	0.993	-31.700	1.987
N3-C9	0.990	-27.980	0.990	-27.980	1.980
C4-C5	0.988	-25.539	0.988	-25.539	1.976
C4-C9	0.987	-26.193	0.987	-26.193	1.974
C5-C6	0.990	-25.309	0.990	-25.309	1.980
C6-C7	0.988	-25.599	0.988	-25.599	1.976
C7-C8	0.987	-26.408	0.987	-26.408	1.974
C8-C9	0.984	-25.989	0.984	-25.989	1.968
C2-N10	0.993	-31.352	0.993	-31.352	1.986
N10-C11	0.991	-29.651	0.991	-29.651	1.982
C11-N12	0.997	-33.699	0.997	-33.699	1.994
C11-N13	0.997	-30.921	0.997	-30.921	1.994
N1-H1	0.993	-24.910	0.993	-24.910	1.986
C4-H4	0.991	-19.594	0.991	-19.594	1.982
C5-H5	0.992	-19.394	0.992	-19.394	1.984
C6-H6	0.992	-19.469	0.992	-19.469	1.984
C7-H7	0.991	-19.795	0.991	-19.795	1.982
N10-H10	0.990	-24.587	0.990	-24.587	1.980
N12-H12	0.989	-22.836	0.989	-22.836	1.978
N13-H131	0.995	-24.587	0.995	-24.587	1.990
N13-H132	0.995	-24.583	0.995	-24.583	1.990
<b>Pares libres (<math>1/2n^{\sigma}</math>)</b>					
N3	0.942	-16.702	0.940	-16.702	0.026
N12	0.950	-14.357	0.950	-14.357	0.026

(continúa en la página siguiente)

Tabla C.10 (continuación)

OEN	Espín $\alpha$		Espín $\beta$		$P_{\phi_i}^{\alpha\beta}$ (a)
	$P_{\phi_i}$	$\epsilon_i$	$P_{\phi_i}$	$\epsilon_i$	
<i>Antienlaces (<math>\sigma^*</math>)</i>					
N1-C2	0.013	18.846	0.013	18.846	0.014
N1-C8	0.013	17.689	0.013	17.689	0.020
N3-C2	0.007	19.741	0.007	19.741	0.016
N3-C9	0.010	17.179	0.010	17.179	0.022
C4-C5	0.008	23.470	0.008	23.470	0.016
C4-C9	0.011	23.573	0.011	23.573	0.016
C5-C6	0.008	22.873	0.008	22.873	0.022
C6-C7	0.008	23.300	0.008	23.300	0.030
C7-C8	0.011	23.494	0.011	23.494	0.026
C8-C9	0.015	22.155	0.015	22.155	0.048
C2-N10	0.013	19.069	0.013	19.069	0.010
N10-C11	0.024	17.272	0.024	17.272	0.038
C11-N12	0.005	23.529	0.005	23.529	0.042
C11-N13	0.019	18.654	0.019	18.654	0.012
N1-H1	0.021	18.121	0.021	18.121	0.010
C4-H4	0.006	20.560	0.006	20.560	0.010
C5-H5	0.005	20.608	0.005	20.608	0.010
C6-H6	0.005	20.533	0.005	20.533	0.054
C7-H7	0.005	20.198	0.005	20.198	0.006
N10-H10	0.027	17.245	0.027	17.245	0.006
N12-H12	0.003	18.324	0.003	18.324	0.004
N13-H131	0.003	18.540	0.003	18.540	
N13-H132	0.002	18.281	0.002	18.281	

<sup>a</sup>  $P_{\phi_i}^{\alpha\beta} \approx P_{\phi_i}^{\alpha} + P_{\phi_i}^{\beta}$

Tabla C.11

La ocupación electrónica,  $P_{\text{NBO}}$  ( $e^-$ ), las energías,  $E_{\text{NBO}}$  (eV), la aproximación de la suma de las poblaciones,  $P_{\phi_i}^{\alpha\beta}$ , y el porcentaje de contribución al enlace en cada orbital de enlace natural (OEN) para el sistema " $\pi$ ", al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G

OEN	Espín $\alpha$		Espín $\beta$		$P_{\phi_i}^{\alpha\beta}$ (a)
	$P_{\phi_i}$	$E_{\phi_i}$	$P_{\phi_i}$	$E_{\phi_i}$	
<i>Enlaces (<math>\pi</math>)</i>					
N3-C9	0.871	-11.354	0.872	-11.354	1.743
C4-C5	0.851	-8.809	0.851	-8.809	1.702
C7-C8	0.829	-9.194	0.829	-9.194	1.657
C11-N12	0.998	-12.914	0.998	-12.914	1.995
<i>Pares libres (<math>1/2n^*</math>)</i>					
N1	0.824	-10.282	0.823	-10.282	1.647
C2	0.407	-2.767	0.405	-2.767	0.812
C6	0.506	-2.179	0.508	-2.179	1.014
N10	0.868	-11.080	0.867	-11.080	1.735
N13	0.914	-11.235	0.915	-11.235	1.829
<i>Antienlaces (<math>\pi^*</math>)</i>					
N3-C9	0.418	0.202	0.418	0.202	0.835
C4-C5	0.161	4.528	0.161	4.528	0.322
C7-C8	0.210	3.909	0.209	3.909	0.418
C11-N12	0.140	3.837	0.140	3.840	0.280

<sup>a</sup>  $P_{\phi_i}^{\alpha\beta} \approx P_{\phi_i}^{\alpha} + P_{\phi_i}^{\beta}$

Tabla C.12

Energías de perturbación de segundo orden  $E^{(2)}$  (donador  $\rightarrow$  aceptor). Energías<sup>a</sup> (kcal/mol) al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G

Donador	Tipo	Aceptor	Tipo	Energía	
				Conjunto $\alpha$	Conjunto $\beta$
N3-C9	$\pi$	C2	$\frac{1}{2}\pi^*$	67.9	67.6
N3-C9	$\pi$	C4-C5	$\pi^*$	5.3	5.2
N3-C9	$\pi$	C7-C8	$\pi^*$	5.2	5.1
C4-C5	$\pi$	N3-C9	$\pi^*$	31.4	31.8
C7-C8	$\pi$	N3-C9	$\pi^*$	28.8	29.0
N1	$n^\pi$	C2	$\frac{1}{2}n^\pi$	93.18	93.27
N1	$n^\pi$	C7-C8	$\pi^*$	26.04	25.88
N3	$n^\sigma$	Co	$\frac{1}{2}n^{s*}$	29.37	27.66
C6	$n^\pi$	C4-C5	$\pi^*$	52.46	52.70
C6	$n^\pi$	C6-C7	$\pi^*$	67.1	67.1
N10	$n^\pi$	C2	$\frac{1}{2}n^\pi$	66.39	66.63
N10	$n^\pi$	C11-N12	$\pi^*$	34.12	34.11
N12	$n^\sigma$	N1-H	$\sigma^*$	10.50	10.50
N12	$n^\sigma$	C11-N13	$\sigma^*$	10.44	10.44
N12	$n^\sigma$	N10-C11	$\sigma^*$	5.13	5.13
N13	$n^\pi$	C11-N12	$\pi^*$	42.98	42.96
C14	$n^{sp^3}$	Co	$\frac{1}{2}n^{s*}$	31.81	30.98
C14	$n^\pi$	N10-H	$\sigma^*$	10.90	10.56

<sup>a</sup> Solamente se proporcionan los resultados para una unidad molecular.

Tabla C.13

Porcentaje de carácter  $p$  sobre cada átomo en los orbitales de enlace natural (OEN) tipo  $\sigma$ , al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G

Enlace	Átomo	$\alpha$	$\beta$
N1-C2	N1	67.5	67.5
	C2	67.6	67.6
N1-C8	N1	65.7	65.8
	C8	74.5	74.5
N3-C2	N3	62.5	62.3
	C2	66.2	66.3
N3-C9	N3	65.2	65.4
	C9	73.7	73.7
C4-C5	C4	64.6	64.6
	C5	65.2	65.2
C4-C9	C4	66.7	66.7
	C9	60.1	60.1
C5-C6	C5	65.4	65.4
	C6	65.2	65.2
C6-C7	C6	65.4	65.4
	C7	64.5	64.5
C7-C8	C7	66.7	66.7
	C8	59.4	59.4
C8-C9	C8	66.3	66.3
	C9	66.3	66.4
C2-N10	C2	66.4	66.4
	N10	64.9	64.9
N10-C11	N10	65.0	65.0
	C11	71.0	71.0
C11-N12	C11	62.3	62.3
	N12	57.9	57.9
C11-N13	C11	66.8	66.8
	N13	61.7	61.7
N1-H1	N1	66.9	66.9
	C4	68.7	68.7
C4-H4	C4	68.7	68.7
	C5	69.4	69.4
C5-H5	C5	69.4	69.4
	C6	69.4	69.4
C6-H6	C6	69.4	69.4
	C7	68.8	68.8
C7-H7	C7	68.8	68.8
	N10	70.1	70.1
N10-H10	N10	70.1	70.1
	N12	73.9	73.9
N12-H12	N12	73.9	73.9
	N13	68.5	68.5
N13-H131	N13	68.5	68.5
	N13	69.8	69.8
N13-H132	N13	69.8	69.8

Tabla C.14

Porcentaje de carácter  $p$  en cada orbital híbrido natural, NHO, en los pares electrónicos no compartidos, al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G

Átomo	Tipo	$\alpha$	$\beta$
N1	$\pi$	100.0	100.0
C2	$\pi$	100.0	100.0
N3	$\sigma$	72.3	72.3
C6	$\pi$	100.0	100.0
N10	$\pi$	100.0	100.0
N12	$\sigma$	68.2	68.2
N13	$\pi$	100.0	100.0
Cl14	$\sim s$	26.3	25.1
	$sp^3$	78.2	77.8
	$p(\gamma)$	96.7	97.7
	$p(\delta)$	98.7	99.4

Tabla C.15

Energía,  $\epsilon_i$ , dada en u.a. y en eV para los orbitales moleculares, al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G

		[u.a.]	[eV]		[u.a.]	[eV]
$\epsilon_{\Sigma(i)}$						
1°	$\alpha_{\Sigma_s}$	-0.9824	-26.732	$\beta_{\Sigma_s}$	-0.9803	-26.675
2°	$\alpha_{\Sigma_{s(Cl)}}$	-0.9792	-26.646	$\beta_{\Sigma_{n^+}}$	-0.9770	-26.586
3°	$\alpha_{\Sigma_{h^-}}$	-0.6705	-18.247	$\beta_{\Sigma_{h_y^2}}$	-0.5628	-15.314
4°	$\alpha_{\Sigma_{xy}}$	-0.6602	-17.965	$\beta_{\Sigma_{h^-}}$	-0.5505	-14.979
5°	$\alpha(x^2-y^2)$	-0.5963	-16.228	$\beta(z^2)$	-0.5010	-13.632
6°	$\alpha(z^2)$	-0.5927	-16.129	$\beta_{\Sigma_{h_{-2}}}$	-0.4949	-13.469
7°	$\alpha_{\Sigma_{xy}^*}$	-0.5464	-14.868	$\beta_{\Sigma_{s^-}}$	-0.4441	-12.084
8°	$\alpha_{\Sigma_{h^-}^*}$	-0.5300	-14.423	$\beta_{\Sigma_{s^+}}$	-0.4439	-12.079
9°	$\alpha_{\Sigma_{s^-}}$	-0.4442	-12.086	$\beta_{\Sigma_{h_y^2}^*}$	-0.4139	-11.263
10°	$\alpha_{\Sigma_{s^+}}$	-0.4439	-12.080	$\beta_{\Sigma_{h^+}^*}$	-0.3986	-10.846
11°	$\alpha_{\Sigma_{s^*}}$	-0.3910	-10.641	$\beta_{\Sigma_{s^*}}$	0.1539	4.188
12°	$\alpha_{\Sigma_{s2}^*}$	0.1521	4.140	$\beta_{\Sigma_{s2}^*}$	0.3028	8.239
13°	$\alpha_{\Sigma_{s3}^*}$	0.2892	7.871	$\beta(xy)$	0.4313	11.737
$\epsilon_{\Pi(i)}$						
1°	$\alpha_{\Pi_1}$	-0.6777	-18.440	$\beta_{\Pi_1^n}$	-0.6740	-18.341
2°	$\alpha_{\Pi_2}$	-0.6745	-18.354	$\beta_{\Pi_2^n}$	-0.6728	-18.309
3°	$\alpha_{\Pi_3}$	-0.6070	-16.517	$\beta_{\Pi_3^n}$	-0.6021	-16.384
4°	$\alpha_{\Pi_4^n}$	-0.6008	-16.350	$\beta_{\Pi_4^n}$	-0.6009	-16.352
5°	$\alpha_{\Pi_5^n}$	-0.5142	-13.992	$\beta_{\Pi_5}$	-0.5146	-14.005
6°	$\alpha_{\Pi_6^n}$	-0.5134	-13.970	$\beta_{\Pi_6^n}$	-0.5133	-13.967
7°	$\alpha_{\Pi_7^*}$	-0.4677	-12.728	$\beta_{\Pi_7^n}$	-0.4664	-12.690
8°	$\alpha_{\Pi_8^*}$	-0.4636	-12.616	$\beta_{\Pi_8^*}$	-0.4635	-12.612
9°	$\alpha_{\Pi_9^*}$	-0.4424	-12.038	$\beta_{\Pi_9^*}$	-0.4427	-12.047
10°	$\alpha_{\Pi_{10}^*}$	-0.4419	-12.026	$\beta_{\Pi_{10}}$	-0.4393	-11.955
11°	$\alpha_{\Pi_{11}}$	-0.3910	-10.641	$\beta_{\Pi_{11}^*}$	-0.3862	-10.509
12°	$\alpha_{\Pi_{12}^*}$	-0.3818	-10.390	$\beta_{\Pi_{12}^*}$	-0.3852	-10.483
13°	$\alpha_{\Pi_{13}^*}$	-0.3814	-10.379	$\beta_{\Pi_{13}^n}$	-0.3845	-10.463
14°	$\alpha_{\Pi_{14}^*}$	-0.3760	-10.233	$\beta_{\Pi_{14}^*}$	-0.3802	-10.345
15°	$\alpha_{\Pi_{15}^*}$	-0.3711	-10.097	$\beta_{\Pi_{15}^*}$	-0.3768	-10.252
16°	$\alpha_{\Pi_{16}^n}$	-0.3323	-9.044	$\beta_{\Pi_{16}^*}$	-0.3325	-9.048
17°	$\alpha_{\Pi_{17}^n}$	-0.3320	-9.036	$\beta_{\Pi_{17}^n}$	-0.3322	-9.040
18°	$\alpha_{\Pi_{18}^n}$	-0.3125	-8.502	$\beta_{\Pi_{18}^n}$	-0.3129	-8.514
19°	$\alpha_{\Pi_{19}^n} = \text{SOMO}$	-0.3119	-8.488	$\beta_{\Pi_{19}^n}$	-0.3122	-8.495
20°	$\alpha_{\Pi_{20}^n} = \text{LUMO}$	0.1216	3.309	$\beta_{\Pi_{20}^n}$	0.1219	3.316
21°	$\alpha_{\Pi_{21}^n}$	0.1229	3.343	$\beta_{\Pi_{21}^n}$	0.1230	3.346

Tabla C.16

Composición de los orbitales moleculares tipo  $\sigma$  al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G. La función de onda,  $\epsilon_{\Psi_{\Sigma(i)}}$

$\epsilon_{\Psi_{\Sigma(i)}}$		Composición del orbital
$\alpha_{\Psi_1}$	$\alpha_{\Psi_{\Sigma_s}}$	$\approx [0.163(4s)^\alpha + 0.052(3d_{xy})]_{Co} + [0.678(\Gamma_+^{(s)})]_{Cl} - [0.054(\Gamma_+^{(o)})^\alpha + 0.040(\Gamma_+^{(s^*)})^\alpha]_{BvIII}$
$\alpha_{\Psi_2}$	$\alpha_{\Psi_{\Sigma_{s(Cl)}}$	$\approx [0.163(4s)^\alpha]_{Co} + [0.678(\Gamma_+^{(s)})]_{Cl} - [0.054(\Gamma_+^{(o)})^\alpha + 0.040(\Gamma_+^{(s^*)})^\alpha]_{BvIII}$
$\alpha_{\Psi_3}$	$\alpha_{\Psi_{\Sigma_{h^-}}$	$\approx [0.687(\Gamma_-^{(s)})]_{Cl} - [0.056(\Gamma_-^{(o)})^\alpha - 0.042(\Gamma_-^{(s^*)})^\alpha]_{BvIII}$
$\alpha_{\Psi_4}$	$\alpha_{\Psi_{\Sigma_{xy}}}$	$\approx [-0.425(3d_{xz})^\alpha + 0.535(3d_{yz})^\alpha]_{Co} + 0.309(\Gamma_-^{(s2)})^\alpha$
$\alpha_{\Psi_5}$	$\alpha_{\Psi_{\Sigma_{x^2-y^2}}}$	$\approx [-0.608(3d_{xy})^\alpha]_{Co} - [0.303(\Gamma_+^{(s2)})]_{BvIII}$
$\alpha_{\Psi_6}$	$\alpha_{\Psi_{\Sigma_{z^2}}}$	$\approx [0.743(3d_{z^2-y^2})^\alpha]_{Co}$
$\alpha_{\Psi_7}$	$\alpha_{\Psi_{\Sigma_{xy}^*}}$	$\approx [0.871(3d_{z^2})^\alpha]_{Co}$
$\alpha_{\Psi_8}$	$\alpha_{\Psi_{\Sigma_{h^-}^*}}$	$\approx [0.225(4s)^\alpha + 0.296(3d_{xy})^\alpha + 0.223(3d_{x^2-y^2})^\alpha]_{Co} + 0.465(\Gamma_+^{(s2)})^\alpha$
$\alpha_{\Psi_9}$	$\alpha_{\Psi_{\Sigma_{h^-}^*}}$	$\approx [-0.172(3d_{xz})^\alpha + 0.223(3d_{yz})^\alpha]_{Co} - 0.318(\Gamma_-^{(s2)})^\alpha$
$\alpha_{\Psi_9}$	$\alpha_{\Psi_{\Sigma_{\Sigma}}}$	$\approx 0.626(\Gamma_-^{(s1)})^\alpha$

(continúa en la página siguiente)

Tabla C.16

$\xi\psi_{\Sigma(\sigma)}$	Composición del orbital
$^{\alpha}\psi_{10}$	$^{\alpha}\psi_{\sigma(\sigma_{\downarrow})}$ $\approx 0.689(\Gamma_+^{(21)})$
$^{\alpha}\psi_{11}$	$^{\alpha}\psi_{\Sigma s^*}$ $\approx - [0.139(4s)^{\alpha} - 0.167(3d_{xy})^{\alpha}]_{Co} + 0.647(\Gamma_-^{(2)})^{\alpha} - 0.164(\Gamma_+^{(22)})^{\alpha}$
$^{\alpha}\psi_{12}$	$^{\alpha}\psi_{\Sigma s_2^*}$ $\approx - [0.500(4s)^{\alpha} + 0.240(4p_z)^{\alpha} + 0.535(5s)^{\alpha} - 0.433(5p_z)^{\alpha}]_{Co} + 0.120(\Gamma_+^{(sp^3)})^{\alpha}$
$^{\alpha}\psi_{13}$	$^{\alpha}\psi_{\Sigma s_3^*}$ $\approx [0.505(4s)^{\alpha} - 0.310(5s)^{\alpha}]_{Co} - 0.121(\Gamma_+^{(sp^3)}) + 0.165(\Gamma_+^{(22)})^{\alpha}$
$\beta\psi_1$	$\beta\psi_{\Sigma s^*}$ $\approx [0.159(4s) + 0.019(3d_{xy})^{\beta}]_{Co} + [0.681(\Gamma_+^{(s)})^{\beta}]_{Cl} + [0.055(\Gamma_+^{(\sigma)})^{\beta} - 0.040(\Gamma_+^{(\sigma^*)})^{\beta}]_{BVIII}$
$\beta\psi_2$	$\beta\psi_{\Sigma h_z^*}$ $\approx [0.017(3d_{xz})^{\beta} + 0.017(3d_{yz})^{\beta} - 0.004(4p_x)^{\beta} - 0.005(4p_y)^{\beta} + 0.005(5p_x)^{\beta} + 0.006(5p_y)^{\beta}]_{Co}$ $+ [0.690(\Gamma_-^{(\sigma)})^{\beta}]_{Cl} + [0.058(\Gamma_-^{(\sigma)})^{\beta} + 0.042(\Gamma_-^{(\sigma^*)})^{\beta}]_{BVIII}$
$\beta\psi_3$	$\beta\psi_{\Sigma s_2^2}$ $\approx [0.202(4s)^{\beta} - 0.214(3d_{x^2-y^2})^{\beta}]_{Co} + [0.576(\Gamma_+^{(22)})^{\beta}]_{BVIII}$
$\beta\psi_4$	$\beta\psi_{\Sigma h_-}$ $\approx [0.046(3d_{xz})^{\beta} - 0.063(3d_{yz})^{\beta} + 0.014(4p_x)^{\beta} - 0.020(4p_y)^{\beta}$ $+ 0.004(5p_x)^{\beta} - 0.006(5p_y)^{\beta}]_{Co} + 0.545(\Gamma_-^{(22)})^{\beta}$
$\beta\psi_5$	$\beta\psi_{\Sigma z^2}$ $\approx [-0.762(3d_z^2)^{\beta}]_{Co}$
$\beta\psi_6$	$\beta\psi_{\Sigma h_{-2}}$ $\approx [0.043(3d_{xz})^{\beta} - 0.054(3d_{yz})^{\beta} - 0.022(4p_x)^{\beta} - 0.019(4p_y)^{\beta}$ $+ 0.005(5p_x)^{\beta} + 0.001(5p_y)^{\beta}]_{Co} - [0.459(\Gamma_-^{(22)})^{\beta}]_{BVIII}$
$\beta\psi_7$	$\beta\psi_{\Sigma \Sigma_1^-}$ $\approx [0.652(\Gamma_-^{(21)})]_{BVIII}$
$\beta\psi_8$	$\beta\psi_{\Sigma \Sigma_1^+}$ $\approx [0.696(\Gamma_+^{(21)})]_{BVIII}$
$\beta\psi_9$	$\beta\psi_{\Sigma h s_2^2}$ $\approx [0.171(4s)^{\beta} - 0.129(3d_{x^2-y^2})^{\beta}]_{Co} - [0.211(\Gamma_+^{(22)})^{\beta}]_{BVIII} + [0.665(\Gamma_+^{(2)})^{\alpha}]_{Cl}$
$\beta\psi_{10}$	$\beta\psi_{\Sigma h_z^*}$ $\approx [0.047(3d_{xz})^{\beta} + 0.057(3d_{yz})^{\beta} - 0.037(4p_x)^{\beta} - 0.043(4p_y)^{\beta}$ $+ 0.009(5p_x)^{\beta} + 0.012(5p_y)^{\beta}]_{Co} + [0.694(\Gamma_-^{(2)})^{\alpha}]_{Cl}$
$\beta\psi_{11}$	$\beta\psi_{\Sigma s^*}$ $\approx [0.456(4s)^{\beta} + 0.536(5s)^{\alpha} - 0.251(4p_z)^{\alpha} - 0.454(5p_z)^{\alpha}]_{Co} + [0.103(\Gamma_+^{(sp^3)})^{\alpha}]_{Cl}$
$\beta\psi_{12}$	$\beta\psi_{\Sigma s_2^*}$ $\approx [0.410(4s)^{\beta} + 0.272(4p_z)^{\beta} - 0.201(5s)^{\beta}]_{Co} - [0.235(\Gamma_+^{(22)})^{\beta}]_{BVIII} - [0.091(\Gamma_+^{(2)})^{\beta}]_{Cl}$
$\beta\psi_{13}$	$\beta\psi_{\Sigma xy^*}$ $\approx [0.323(4xy)^{\beta} + 0.288(5s)^{\beta}]_{Co}$

Tabla C.17

Composición de los orbitales moleculares tipo  $\pi$  al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G. La función de onda,  $\xi\psi_{\Pi(\sigma)}$ 

$\xi\psi_{\Pi(\sigma)}$	Composición del orbital
$^{\alpha}\psi_{\Pi_1}$	$\approx [0.300(3d_{xy})^{\alpha} - 0.087(3d_{x^2-y^2})^{\alpha}]_{Co} + 0.648(\psi_{\Pi 1} + \psi_{\Pi 1}')_{BVIII}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_2}$	$\approx [0.278(3d_{yz})^{\alpha}]_{Co} + 0.666(\psi_{\Pi 1} - \psi_{\Pi 1}')_{BVIII}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_3}$	$\approx [0.549(3d_{x^2-y^2})^{\alpha} - 0.367(3d_z^2)]_{Co} + 0.509(\psi_{\Pi 2} + \psi_{\Pi 2}')_{BVIII}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_4}^n$	$\approx 0.702(\psi_{\Pi 2} - \psi_{\Pi 2}')_{BVIII}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_5}^n$	$\approx 0.705(\psi_{\Pi 3} + \psi_{\Pi 3}')_{BVIII}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_6}^n$	$\approx 0.706(\psi_{\Pi 3} - \psi_{\Pi 3}')_{BVIII}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_7}^*$	$\approx - [0.078(3d_{x^2-y^2})^{\alpha} - 0.084(3d_z^2)^{\alpha} + 0.017(4p_z)^{\alpha}]_{Co} - 0.694(\psi_{\Pi 5} + \psi_{\Pi 5}')_{BVIII}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_8}^*$	$\approx [0.086(3d_{xz})^{\alpha} - 0.156(3d_{yz})^{\alpha}]_{Co} + 0.601(\psi_{\Pi 5} - \psi_{\Pi 5}')_{BVIII}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_9}^*$	$\approx - [0.056(3d_{yz})^{\alpha}]_{Co} + [0.619(\psi_{\Pi 6} - \psi_{\Pi 6}') - 0.280(\psi_{\Sigma 1} + \psi_{\Sigma 1}')]_{BVIII}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_{10}}^*$	$\approx [0.065(3d_{x^2-y^2})^{\alpha} - 0.072(3d_z^2)^{\alpha} - 0.012(4p_z)^{\alpha}]_{Co} - 0.688(\psi_{\Pi 6} + \psi_{\Pi 6}')_{BVIII}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_{11}}$	$\approx - [0.087(3d_{xz})^{\alpha} + 0.102(3d_{yz})^{\alpha}]_{Co} + 0.674(3p_z - 3p_z')_{Cl}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_{12}}^*$	$\approx - [0.085(3d_{xz})^{\alpha} - 0.105(3d_{yz})^{\alpha}]_{Co} + [0.440(3p_x + 3p_x')^{\alpha} + 0.472(3p_y + 3p_y')^{\alpha}]_{Cl}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_{13}}^*$	$\approx [0.033(3d_{xy})^{\alpha} - 0.089(3d_{x^2-y^2})^{\alpha}]_{Co} - [0.501(3p_x - 3p_x')^{\alpha} + 0.455(3p_y - 3p_y')^{\alpha}]_{Cl}$ $+ [0.002(\Gamma_+^{(\sigma)})^{\alpha} - 0.002(\Gamma_+^{(\sigma^*)})^{\alpha}]_{BVIII}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_{14}}^*$	$\approx [0.142(3d_{xy})^{\alpha} - 0.076(3d_z^2)^{\alpha}]_{Co} - [0.643(3p_z - 3p_z')^{\alpha}]_{Cl}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_{15}}^*$	$\approx - [0.062(3d_{xz})^{\alpha} + 0.100(3d_{yz})^{\alpha}]_{Co} - [0.694(3p^3 - 3p^3')^{\alpha}]_{Cl}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_{16}}^n$	$\approx - 0.705(\psi_{\Pi 7} + \psi_{\Pi 7}')_{BVIII}$
$^{\alpha}\psi_{\Pi_{17}}^n$	$\approx 0.705(\psi_{\Pi 7} - \psi_{\Pi 7}')_{BVIII}$
$\beta\psi_{\Pi_1}^n$	$\approx [0.701(\psi_{\Pi 1} + \psi_{\Pi 1}')]_{BVIII}$
$\beta\psi_{\Pi_2}^n$	$\approx [0.696(\psi_{\Pi 1} - \psi_{\Pi 1}')]_{BVIII}$
$\beta\psi_{\Pi_3}^n$	$\approx [0.704(\psi_{\Pi 2} + \psi_{\Pi 2}')]_{BVIII}$
$\beta\psi_{\Pi_4}^n$	$\approx [0.703(\psi_{\Pi 2} - \psi_{\Pi 2}')]_{BVIII}$
$\beta\psi_{\Pi_5}$	$\approx [0.160(3d_{x^2-y^2})^{\beta} - 0.109(3d_z^2)^{\beta}]_{Co} + [0.677(\psi_{\Pi 3} + \psi_{\Pi 3}')]_{BVIII}$
$\beta\psi_{\Pi_6}^n$	$\approx - [0.706(\psi_{\Pi 3} - \psi_{\Pi 3}')]_{BVIII}$
$\beta\psi_{\Pi_7}^n$	$\approx - 0.692(\psi_{\Pi 5} - \psi_{\Pi 5}')_{BVIII}$
$\beta\psi_{\Pi_8}^*$	$\approx [0.260(3d_{x^2-y^2})^{\beta} - 0.241(3d_z^2)^{\beta}]_{Co} + 0.653(\psi_{\Pi 5} + \psi_{\Pi 5}')_{BVIII}$
$\beta\psi_{\Pi_9}^*$	$\approx 0.655(\psi_{\Pi 6} - \psi_{\Pi 6}')_{BVIII} - 0.223(\psi_{\Sigma 1} + \psi_{\Sigma 1}')_{BVIII}$
$\beta\psi_{\Pi_{10}}^*$	$\approx [0.175(3d_{x^2-y^2})^{\beta} - 0.202(3d_z^2)^{\beta}]_{Co} - 0.678(\psi_{\Pi 6} + \psi_{\Pi 6}')_{BVIII}$
$\beta\psi_{\Pi_{11}}^*$	$\approx [0.443(3p_x + 3p_x') - 0.466(3p_y + 3p_y')]_{Cl} - [0.115(\Gamma_+^{(\sigma)})^{\beta} - 0.115(\Gamma_+^{(\sigma^*)})^{\beta}]_{BVIII}$
$\beta\psi_{\Pi_{12}}^*$	$\approx - [0.005(3d_{xy})^{\beta} - 0.017(3d_{x^2-y^2})^{\beta} + 0.071(3d_z^2)^{\beta}]_{Co} + 0.679(\psi_{\Pi 6} + \psi_{\Pi 6}')_{BVIII} + [0.173(3p_z + 3p_z')^{\beta}]_{Cl}$
$\beta\psi_{\Pi_{13}}^*$	$\approx 0.664(\psi_{\Pi 6} - \psi_{\Pi 6}')_{BVIII} - [0.171(3p_x + 3p_x') - 0.156(3p_y + 3p_y')]_{Cl}$
$\beta\psi_{\Pi_{14}}$	$\approx [0.038(3d_{xy})^{\beta} + 0.086(3d_{x^2-y^2})^{\beta} + 0.145(3d_z^2)^{\beta}]_{Co} + [0.424(3p_y - 3p_y)^{\beta} - [0.477(3p_z + 3p_z')^{\beta}]_{Cl}$
$\beta\psi_{\Pi_{15}}^*$	$\approx [0.169(3d_{x^2-y^2})^{\beta} - 0.102(3d_z^2)^{\beta}]_{Co} + [0.680(3p^3 + 3p^3')^{\beta}]_{Cl}$
$\beta\psi_{\Pi_{16}}^*$	$\approx - [0.021(3d_{xy})^{\beta} + 0.045(3d_{x^2-y^2})^{\beta} - 0.058(3d_z^2)^{\beta}]_{Co} - 0.703(\psi_{\Pi 7} + \psi_{\Pi 7}')_{BVIII}$
$\beta\psi_{\Pi_{17}}^n$	$\approx 0.706(\psi_{\Pi 7} - \psi_{\Pi 7}')_{BVIII}$



Tabla C. 18

Composición de los orbitales moleculares a la frontera al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G

$\xi\Psi_{\Sigma(j)}$	Composición del orbital	
$\alpha\Psi_{\Pi_{18}^n}$	$\alpha\Psi_{S-1}$	$\approx [0.705(\Psi_{\Pi_{18}} + \Psi_{\Pi_{18}'})]_{\text{BVIII}}$
$\alpha\Psi_{\Pi_{19}^n}$	$\alpha\Psi_{S_5}$	$\approx [0.705(\Psi_{\Pi_{18}} + \Psi_{\Pi_{18}'})]_{\text{BVIII}}$
$\alpha\Psi_{\Pi_{20}^n}$	$\alpha\Psi_{L_1}$	$\approx [0.695(\Psi_{\Pi_{19}} - \Psi_{\Pi_{19}'})]_{\text{BVIII}}$
$\alpha\Psi_{\Pi_{21}^n}$	$\alpha\Psi_{L+1}$	$\approx [0.698(\Psi_{\Pi_{19}} + \Psi_{\Pi_{19}'})]_{\text{BVIII}}$
$\beta\Psi_{\Pi_{18}^*}$		$\approx -0.705(\Psi_{\Pi_{18}} + \Psi_{\Pi_{18}'})_{\text{BVIII}}$
$\beta\Psi_{\Pi_{19}^n}$		$\approx 0.706(\Psi_{\Pi_{18}} - \Psi_{\Pi_{18}'})_{\text{BVIII}}$
$\beta\Psi_{\Pi_{20}^n}$		$\approx 0.695(\Psi_{\Pi_{19}} + \Psi_{\Pi_{19}'})_{\text{BVIII}}$
$\beta\Psi_{\Pi_{21}^n}$		$\approx 0.698(\Psi_{\Pi_{19}} - \Psi_{\Pi_{19}'})_{\text{BVIII}}$

Tabla C. 19

Valores de la integral de traslape,  $S_{ij}$ , para las interacciones enlazantes entre los OAN

Co(II)	N3				Cl14			
	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	3s	3p <sub>x</sub>	3p <sub>y</sub>	3p <sub>z</sub>
3d <sub>xy</sub>	0.024	0.014	0.025	0.036	0.010	0.011	0.011	0.018
3d <sub>xz</sub>	0.021	0.012	0.036	0.017	0.009	0.010	0.018	0.008
3d <sub>yz</sub>	0.026	0.036	0.027	0.021	0.009	0.018	0.010	0.008
3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0.005	0.022	0.010	0.008		0.009	0.009	
3d <sub>z<sup>2</sup></sub>		0.008	0.010	0.020	0.001	0.003	0.003	0.011
4s	0.304	0.121	0.149	0.134	0.208	0.163	0.163	0.149
4p <sub>x</sub>	0.248	0.102	0.127	0.114	0.221	0.033	0.162	0.148
4p <sub>y</sub>	0.305	0.127	0.049	0.140	0.221	0.162	0.033	0.148
4p <sub>z</sub>	0.274	0.114	0.140	0.079	0.202	0.148	0.148	0.060
5s	0.090	0.103	0.127	0.114	0.163	0.080	0.080	0.073
5p <sub>x</sub>	0.022	0.076	0.118	0.105	0.068	0.158	0.097	0.088
5p <sub>y</sub>	0.027	0.118	0.125	0.130	0.068	0.097	0.158	0.088
5p <sub>z</sub>	0.024	0.105	0.130	0.097	0.062	0.088	0.088	0.142
6s	0.038	0.014	0.017	0.015	0.019	0.024	0.024	0.022

	N1				N12			
	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
H1								
1s	0.580	0.134	0.494	0.015	0.161	0.084	0.156	0.153
2s	0.240	0.039	0.144	0.004	0.17	0.062	0.117	0.114
H12								
1s	0.003	0.001	0.007	0.003	0.553	0.067	0.506	0.109
2s	0.006	0.001	0.013	0.006	0.285	0.014	0.104	0.022

Solamente se proporcionan los resultados para media molécula pues dada su simetría la otra mitad es equivalente.

Tabla C. 20

Valores de la integral de traslape,  $S_{ij}$ , para las interacciones de los OEN, (espín,  $\xi = \alpha, \beta$ )

NBO	OA ~	N3	N12	Cl14		$\frac{1}{2}n^{\xi}(\gamma)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\delta)$	N1-H1	N12-H12
		$\frac{1}{2}n^{\xi}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\alpha)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$			$\sigma_{\text{N1-H1}}^{\xi}$	$\sigma_{\text{N12-H12}}^{\xi}$
Espín $\alpha$									
$\frac{1}{2}n^{\alpha}(1)$	xz:yz	0.004		0.008	0.011	0.016	0.006		
$\frac{1}{2}n^{\alpha}(2)$	-xz:yz	0.035		0.009	0.013	0.021	0.009		
$\frac{1}{2}n^{\alpha}(3)$	x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>	0.007		0.007	0.009	0.008	0.004		
$\frac{1}{2}n^{\alpha}(4)$		0.010		0.003	0.011	0.000	0.023		
$\frac{1}{2}n^{\alpha}(5)$		0.010		0.000	0.016	0.008	0.005		
$\frac{1}{2}n^{\alpha*}(6)$	4s	0.355		0.066	0.346	0.034	0.004		
$\frac{1}{2}r^{\alpha*}(1)$	4p <sub>y</sub>	0.114		0.204	0.140	0.093	0.010		
$\frac{1}{2}r^{\alpha*}(2)$	4p <sub>x</sub>	0.282		0.080	0.039	0.072	0.003		
$\frac{1}{2}r^{\alpha*}(3)$	4p <sub>z</sub>	0.225		0.088	0.141	0.039	0.051		
$\frac{1}{2}r^{\alpha*}(4)$	5p <sub>z</sub>	0.274		0.098	0.031	0.169	0.069		
$\frac{1}{2}r^{\alpha*}(5)$	5p <sub>x</sub>	0.120		0.133	0.374	0.046	0.072		
$\frac{1}{2}r^{\alpha*}(6)$	5s	0.209		0.076	0.205	0.056	0.162		
$\frac{1}{2}r^{\alpha*}(7)$	5p <sub>y</sub>	0.133		0.218	0.013	0.058	0.065		
$\frac{1}{2}r^{\alpha*}(13)$	6s	0.016		0.047	0.043	0.018	0.017		
$\sigma_{\text{N1-H1}}^{\alpha}$			0.169					1.000	0.028
$\sigma_{\text{N12-H12}}^{\alpha}$			0.051	0.002	0.083	0.139	0.005	0.028	1.000
$\sigma_{\text{N1-H1}}^{\alpha*}$			0.313					0.520	0.009
$\sigma_{\text{N12-H12}}^{\alpha*}$			0.169	0.031	0.169	0.285	0.002	0.087	0.364
Espín $\beta$									
$\frac{1}{2}n^{\beta}(1)$		0.000		0.001	0.001	0.003	0.017		

(continúa en la página siguiente)

Tabla C.20 (continuación)

NBO	OA ~	N3	N12	C14				N1-H1	N12-H12
		1/2n <sup>5</sup>	1/2n <sup>5</sup>	1/2n <sup>5</sup> (α)	1/2n <sup>5</sup> (β)	1/2n <sup>5</sup> (γ)	1/2n <sup>5</sup> (δ)	σ <sup>5</sup> <sub>N1-H1</sub>	σ <sup>5</sup> <sub>N12-H12*</sub>
1/2n <sup>5</sup> (2)		0.001		0.005	0.008	0.011	0.003		
1/2n <sup>5*</sup> (3)	4s	0.355		0.064	0.346	0.045	0.003		
1/2n <sup>5*</sup> (4)	xy	0.071		0.022	0.081	0.026	0.015		
1/2n <sup>5*</sup> (5)	-xz: yz	0.113		0.008	0.030	0.027	0.009		
1/2n <sup>5*</sup> (6)	xz: yz	0.099		0.044	0.250	0.013	0.031		
1/2r*(1)	4p <sub>x</sub>	0.233		0.115	0.150	0.071	0.005		
1/2r*(2)	4p <sub>z</sub>	0.136		0.175	0.142	0.114	0.100		
1/2r*(3)	4p <sub>y</sub>	0.256		0.126	0.149	0.068	0.002		
1/2r*(4)	5p <sub>z</sub>	0.144		0.112	0.186	0.147	0.023		
1/2r*(5)	5p <sub>x</sub>	0.277		0.001	0.001	0.003	0.017		
1/2r*(6)	5p <sub>y</sub>	0.175		0.005	0.008	0.011	0.003		
1/2r*(7)	6s	0.012		0.064	0.346	0.045	0.003		
1/2r*(13)	5s	0.014		0.022	0.081	0.026	0.015		
σ <sup>β</sup> <sub>N1-H1</sub>			0.169					1.000	0.028
σ <sup>β</sup> <sub>N12-H12*</sub>			0.051	0.004	0.088	0.137	0.004	0.028	1.000
σ <sup>β*</sup> <sub>N1-H1</sub>			0.313					0.521	0.009
σ <sup>β*</sup> <sub>N12-H12*</sub>			0.169	0.035	0.179	0.279	0.002	0.087	0.364

Solamente se proporcionan los resultados para media molécula pues dada su simetría la otra mitad es equivalente.

Tabla C.21

Resultados del carácter total de cada orbital molecular,  $\psi_i$ , dado en porcentaje

	α			β				
	e	n	a*	e	n	a*		
<sup>5</sup> Σ(i)								
1°	αΣ <sub>s</sub>	2	98	0	βΣ <sub>s</sub>	2	98	0
2°	αΣ <sub>s(Cl)</sub>	2	98	0	βΣ <sub>n+</sub>	41	58	1
3°	αΣ <sub>h-</sub>	37	63	1	βΣ <sub>h<sub>y</sub><sup>2</sup></sub>	56	43	1
4°	αΣ <sub>xy</sub>	41	58	1	βΣ <sub>h-</sub>	72	27	1
5°	α(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	20	77	3	β(z <sup>2</sup> )	17	83	0
6°	α(z <sup>2</sup> )	11	87	2	βΣ <sub>h-2</sub>	21	75	4
7°	αΣ <sub>xy</sub> *	44	55	1	βΣ <sub>z-</sub>	20	76	4
8°	αΣ <sub>h-</sub> *	77	22	1	βΣ <sub>z+</sub>	1	99	0
9°	αΣ <sub>z-</sub>	21	74	4	βΣ <sub>h<sub>y</sub><sup>2</sup>*</sub>	1	99	0
10°	αΣ <sub>z+</sub>	20	76	4	βΣ <sub>h+</sub> *	1	91	8
11°	αΣ <sub>s</sub> *	3	96	1	βΣ <sub>s</sub> *	1	60	39
12°	αΣ <sub>s2</sub> *	0	92	7	βΣ <sub>s2</sub> *	0	41	59
13°	αΣ <sub>s3</sub> *	1	67	32	β(xy)	2	98	0
<sup>5</sup> Π(i)								
1°	αΠ <sub>1</sub>	34	64	3	βΠ <sub>1<sup>n</sup></sub>	33	64	3
2°	αΠ <sub>2</sub>	31	67	3	βΠ <sub>2<sup>n</sup></sub>	33	63	3
3°	αΠ <sub>3</sub>	29	67	4	βΠ <sub>3<sup>n</sup></sub>	51	42	8
4°	αΠ <sub>4<sup>n</sup></sub>	50	42	8	βΠ <sub>4<sup>n</sup></sub>	50	42	8
5°	αΠ <sub>5<sup>n</sup></sub>	47	44	9	βΠ <sub>5</sub>	49	42	9
6°	αΠ <sub>6<sup>n</sup></sub>	48	43	9	βΠ <sub>6<sup>n</sup></sub>	48	43	9
7°	αΠ <sub>7*</sub>	46	52	2	βΠ <sub>7<sup>n</sup></sub>	48	50	2
8°	αΠ <sub>8*</sub>	40	58	2	βΠ <sub>8*</sub>	34	64	2
9°	αΠ <sub>9*</sub>	33	63	4	βΠ <sub>9*</sub>	33	63	5
10°	αΠ <sub>10*</sub>	32	63	5	βΠ <sub>10</sub>	35	61	5
11°	αΠ <sub>11</sub>	4	96	0	βΠ <sub>11*</sub>	7	90	2
12°	αΠ <sub>12*</sub>	4	94	2	βΠ <sub>12*</sub>	51	42	7
13°	αΠ <sub>13*</sub>	2	97	2	βΠ <sub>13<sup>n</sup></sub>	49	44	6
14°	αΠ <sub>14*</sub>	4	96	1	βΠ <sub>14*</sub>	5	93	2
15°	αΠ <sub>15*</sub>	1	99	1	βΠ <sub>15*</sub>	2	98	1
16°	αΠ <sub>16<sup>n</sup></sub>	78	15	7	βΠ <sub>16*</sub>	77	16	8
17°	αΠ <sub>17<sup>n</sup></sub>	80	14	6	βΠ <sub>17<sup>n</sup></sub>	79	14	7
18°	αΠ <sub>18<sup>n</sup></sub>	10	39	51	βΠ <sub>18<sup>n</sup></sub>	11	39	50
19°	αΠ <sub>19<sup>n</sup></sub> = SOMO	8	40	53	βΠ <sub>19<sup>n</sup></sub>	9	39	52
20°	αΠ <sub>20<sup>n</sup></sub> = LUMO	15	33	52	βΠ <sub>20<sup>n</sup></sub>	15	33	52
21°	αΠ <sub>21<sup>n</sup></sub>	13	30	57	βΠ <sub>21<sup>n</sup></sub>	13	30	58

e = enlazante, n = no enlazante, a\* = antienlazante

Tabla C.22

Porcentaje de la contribución de los orbitales atómicos en los híbridos,  $h_i$ , en los orbitales moleculares,  $\psi_i$

$h_i$	4s	3d <sub>xy</sub>	3d <sub>xz</sub>	3d <sub>yz</sub>	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	p <sub>x</sub>	p <sub>y</sub>	p <sub>z</sub>	en el OM
xz:yz										
$h_+$			32	44						$\alpha\Pi_{11}$
			27	71						$\alpha\Pi_{15}^*$
			39	61			3	4		$\beta\Sigma_{g^+}$
			37	63			15	20		$\beta\Sigma_{h^+}^*$
$h_-$			39	61						$\alpha\Sigma_{h^-}$
			37	63						$\alpha\Sigma_{h^-}^*$
			32	59						$\beta\Sigma_{h^-}$
			33	51						$\beta\Sigma_{h^-}^*$
			22	72						$\alpha\Pi_{13}^*$
			40	60						$\alpha\Pi_{12}^*$
xz:yz										
$h_+$			32	44						$\alpha\Pi_{11}$
			27	71						$\alpha\Pi_{15}^*$
			39	61			3	4		$\beta\Sigma_{g^+}$
			37	63			15	20		$\beta\Sigma_{h^+}^*$
$h_-$			39	61						$\alpha\Sigma_{h^-}$
			37	63						$\alpha\Sigma_{h^-}^*$
			32	59						$\beta\Sigma_{h^-}$
			33	51						$\beta\Sigma_{h^-}^*$
			22	72						$\alpha\Pi_{13}^*$
			40	60						$\alpha\Pi_{12}^*$
s:xy										
$h_{sx}$	91	9								$\alpha\Sigma_s$
	34	49								$\alpha\Sigma_s^*$
	97	1								$\beta\Sigma_s$
s: x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>										
$h_{sy}^2$	44				49					$\beta\Sigma h_{sy}^2^*$
	56				32					$\beta\Sigma h_{sy}^2$
xy: x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>										
$h_{x^2-y^2}$		86			7					$\alpha\Pi_1$
		12			85					$\alpha\Pi_{13}^*$
xy: z <sup>2</sup>										
$h_{xy-z^2}$		5				68				$\beta\Pi_{14}^*$
$x^2-y^2: z^2$										
$h_{x^2}$					68	31				$\alpha\Pi_3, \beta\Pi_5$
					53	45				$\beta\Pi_8^*$
					42	56				$\beta\Pi_{10}$
					73	26				$\beta\Pi_{15}^*$
$h_{x^2pz}$					36	42			2	$\alpha\Pi_7^*$
					38	47			1	$\alpha\Pi_{10}^*$
xy: x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> : z <sup>2</sup>										
$h_{z^2-y^2}$		5			24	68				$\beta\Pi_{14}^*$
$h_{x^2-z^2}$										$\beta\Pi_{18}^*$
$h_{z^2-xy^2}$		8			23	64				$\beta\Pi_{12}^*$

Tabla C.23

Energía de intercambio estérico total,  $E_i$  (kcal/mol),<sup>a</sup> orbital molecular localizado natural (OMLN),  $\Psi_i$ , porcentaje del OEN original, %  $\Phi$ , al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G

OMLN	OEN	Espín a		Espín b	
		% $\Phi$	$E_i$	% $\Phi$	$E_i$
Co(II)					
$\Psi_{1s}$	1s	100.00	-338.12	100.00	-339.06
$\Psi_{2s}$	2s	100.00	-7905.24	100.00	-7911.52
$\Psi_{2p_x}$	2p <sub>x</sub>	100.00	-276.73	100.00	-288.46
$\Psi_{2p_y}$	2p <sub>y</sub>	100.00	-276.72	100.00	-288.4
$\Psi_{2p_z}$	2p <sub>z</sub>	100.00	-276.67	100.00	-288.38
$\Psi_{3s}$	3s	99.98	8234.56	99.97	8242.13
$\Psi_{3p_x}$	3p <sub>x</sub>	99.98	277.38	99.97	289.01
$\Psi_{3p_y}$	3p <sub>y</sub>	99.97	277.66	99.96	289.13
$\Psi_{3p_z}$	3p <sub>z</sub>	99.97	277.37	99.96	288.97
$\Psi_{\frac{1}{2}n^{\xi}(1)}$ <sup>b</sup>	$\frac{1}{2}n^{\xi}(1)$	99.54	-0.75	99.76	-0.19
$\Psi_{\frac{1}{2}n^{\xi}(2)}$ <sup>b</sup>	$\frac{1}{2}n^{\xi}(2)$	99.80	-0.57	99.37	-0.26

(continúa en la página siguiente)

Tabla C.23 (continuación)

OMLN	OEN	Espín a		Espín b	
		% $\Phi$	$E_I$	% $\Phi$	$E_I$
$\Psi_{\frac{1}{2}n^a(3)}$	$\frac{1}{2}n^a(3)$	99.71	-0.2		
$\Psi_{\frac{1}{2}n^a(4)}$	$\frac{1}{2}n^a(4)$	99.92	-1		
$\Psi_{\frac{1}{2}n^a(5)}$	$\frac{1}{2}n^a(5)$	99.46	-0.65		
2gb					
$\Psi_{N1-C2}$	$\sigma_{N1-C2}$	99.35	0.23	99.35	0.14
$\Psi_{N1-C8}$	$\sigma_{N1-C8}$	99.08	-1.05	99.08	-1.07
$\Psi_{N1-H1}$	$\sigma_{N1-H1}$	99.27	-13.66	99.27	-13.69
$\Psi_{C2-N10}$	$\sigma_{C2-N10}$	99.29	-10.38	99.29	-10.39
$\Psi_{N3-C2}$	$\sigma_{N3-C2}$	99.35	-8.5	99.35	-8.57
$\Psi_{N3-C9}$	$\sigma_{N3-C9}$	98.98	-2.7	98.98	-2.51
$\Psi_{N3-C9}$	$\pi_{N3-C9}$	84.93	-5.35	85.06	-5.5
$\Psi_{C4-C5}$	$\sigma_{C4-C5}$	98.77	-0.84	98.77	-0.84
$\Psi_{C4-C5}$	$\pi_{C4-C5}$	82.76	-9.71	82.72	-9.71
$\Psi_{C4-C9}$	$\sigma_{C4-C9}$	98.68	-1.73	98.69	-1.73
$\Psi_{C4-H4}$	$\sigma_{C4-H4}$	99.08	-9.84	99.09	-9.86
$\Psi_{C5-C6}$	$\sigma_{C5-C6}$	98.97	-0.01	98.97	0.01
$\Psi_{C5-H5}$	$\sigma_{C5-H5}$	99.19	-8.34	99.19	-8.34
$\Psi_{C6-C7}$	$\sigma_{C6-C7}$	98.75	-0.66	98.75	-0.66
$\Psi_{C6-H6}$	$\sigma_{C6-H6}$	99.19	-8.39	99.19	-8.39
$\Psi_{C7-C8}$	$\sigma_{C7-C8}$	98.66	-1.74	98.66	-1.75
$\Psi_{C7-C8}$	$\pi_{C7-C8}$	82.42	-8.4	82.44	-8.38
$\Psi_{C7-H7}$	$\sigma_{C7-H7}$	99.13	-9.52	99.13	-9.52
$\Psi_{C8-C9}$	$\sigma_{C8-C9}$	98.43	19.1	98.43	19.01
$\Psi_{N10-C11}$	$\sigma_{N10-C11}$	99.10	-7.14	99.10	-7.15
$\Psi_{N10-H10}$	$\sigma_{N10-H10}$	99.01	-9.57	99.01	-9.58
$\Psi_{C11-N12}$	$\sigma_{C11-N12}$	99.68	-23.65	99.68	-23.64
$\Psi_{C11-N12}$	$\pi_{C11-N12}$	99.76	-9.15	99.76	-9.15
$\Psi_{C11-N13}$	$\sigma_{C11-N13}$	99.71	-12.67	99.71	-12.67
$\Psi_{N12-H12}$	$\sigma_{N12-H12}$	98.91	-9.94	98.91	-9.94
$\Psi_{N13-H131}$	$\sigma_{N13-H131}$	99.53	-12.23	99.53	-12.23
$\Psi_{N13-H132}$	$\sigma_{N13-H132}$	99.53	-10.51	99.53	-10.51
$\Psi_{1s(N1)}$	1s	99.94	67.34	99.94	67.41
$\Psi_{1s(C2)}$	1s	99.96	45.07	99.96	45.07
$\Psi_{1s(N3)}$	1s	99.96	72.06	99.96	71.99
$\Psi_{1s(C4)}$	1s	99.93	52.26	99.93	52.27
$\Psi_{1s(C5)}$	1s	99.93	51.12	99.93	51.08
$\Psi_{1s(C6)}$	1s	99.93	51.07	99.93	51.08
$\Psi_{1s(C7)}$	1s	99.93	52.23	99.93	52.23
$\Psi_{1s(C8)}$	1s	99.92	50.05	99.92	50.05
$\Psi_{1s(C9)}$	1s	99.92	49.54	99.92	49.46
$\Psi_{1s(N10)}$	1s	99.94	66.09	99.94	66.10
$\Psi_{1s(C11)}$	1s	99.96	45.4	99.96	45.41
$\Psi_{1s(N12)}$	1s	99.95	67.53	99.95	67.53
$\Psi_{1s(N13)}$	1s	99.95	56.94	99.95	56.94
$\Psi_{1s(\frac{1}{2}nN1)}$	$\frac{1}{2}n^E_{N1}$	77.14	-4.11	77.20	-4.1
$\Psi_{1s(\frac{1}{2}nN3)}$	$\frac{1}{2}n^E_{N3}$	94.14	1.93	93.90	0.74
$\Psi_{1s(\frac{1}{2}nC6)}$	$\frac{1}{2}n^E_{C6}$	37.21	-14.02	37.51	-14
$\Psi_{1s(\frac{1}{2}nN10)}$	$\frac{1}{2}n^E_{N10}$	86.24	-2.82	86.20	-2.83
$\Psi_{1s(\frac{1}{2}nN12)}$	$\frac{1}{2}n^E_{N12}$	95.00	-6.99	95.00	-6.99
$\Psi_{1s(\frac{1}{2}nN13)}$	$\frac{1}{2}n^E_{N13}$	90.95	-4.42	90.96	-4.42
CI14					
$\Psi_{1s(CI)}$	1s	100.00	-403.11	100.00	-403.14
$\Psi_{2s(CI)}$	2s	99.99	135.39	99.99	135.09
$\Psi_{2p_x(CI)}$	2p <sub>x</sub>	100.00	-2.32	100.00	-2.32
$\Psi_{2p_y(CI)}$	2p <sub>y</sub>	100.00	-2.39	100.00	-2.38
$\Psi_{2p_z(CI)}$	2p <sub>z</sub>	100.00	-2.32	100.00	-2.32
$\Psi_{\frac{1}{2}n(\alpha)}$	$\frac{1}{2}n^E(\alpha)$	99.91	193.9	99.89	196.27
$\Psi_{\frac{1}{2}n(\beta)}$	$\frac{1}{2}n^E(\beta)$	94.67	39.87	94.61	41.58
$\Psi_{\frac{1}{2}n(\gamma)}$	$\frac{1}{2}n^E(\gamma)$	97.66	14.14	97.59	12.04
$\Psi_{\frac{1}{2}n(\delta)}$	$\frac{1}{2}n^E(\delta)$	99.82	5.48	99.74	3.7

<sup>a</sup> Solamente se dan resultados para una unidad simétrica molecular.

<sup>b</sup> Los medios pares electrónicos  $\frac{1}{2}n^a(1)$  y  $\frac{1}{2}n^a(2)$  no son equivalentes con  $\frac{1}{2}n^b(1)$  y  $\frac{1}{2}n^b(2)$ . Ver la figura 5.19.

Tabla C.24

Energías de intercambio estérico,  $\Delta E_{ij}$  (kcal/mol), entre parejas de OMLN,  $\Psi_i$ , el traslape preorbital molecular localizado natural (POMLN),  $S_{ij}$ , para unidades diferentes en la esfera de coordinación  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$ , calculados con el método NBO

NLMO (i)	NLMO (j)	Espín $\alpha$		Espín $\beta$	
		$S_{ij}$	$\Delta E_{ij}$	$S_{ij}$	$\Delta E_{ij}$
Co(II) con 2gb (2gb')					
$\sigma_{\text{N3-C9}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(1)$			0.028	0.23
$\sigma_{\text{N3-C9}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(5)$	0.032	0.22		
$\pi_{\text{N3-C9}}$	$3p_x$	0.014	0.15	0.015	0.15
$\pi_{\text{N3-C9}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(1)$			-0.012	0.13
$\pi_{\text{N3-C9}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(3)$	-0.020	0.26		
$\pi_{\text{N3-C9}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(5)$	0.015	0.13		
1s	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	-0.003	-0.13	-0.003	-0.13
2s	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	-0.029	-3.53	-0.029	-3.57
$2p_x$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	-0.010	0.26	-0.010	0.26
$2p_y$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	0.012	0.42	0.012	0.42
$2p_z$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	0.011	0.35	0.011	0.36
3s	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	0.056	6.24	0.057	6.11
$3p_x$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	-0.041	1.45	-0.042	1.43
$3p_y$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	0.053	2.43	0.054	2.37
$3p_z$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	0.047	1.91	0.049	1.91
$\frac{1}{2}n^{\xi}(2)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	0.026	0.93		
$\frac{1}{2}n^{\xi}(5)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	-0.007	0.12		
$\Sigma(\Delta E_{ij})$			11.83		9.91
Co(II) con Cl14 (Cl14')					
1s	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	-0.020	-2.28	-0.021	-2.31
$2p_x$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	-0.006	0.15	-0.006	0.15
$2p_y$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	-0.007	0.17	-0.007	0.18
$2p_z$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	-0.006	0.13	-0.006	0.13
3s	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\alpha)$	-0.008	0.12	-0.008	0.13
3s	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	0.042	4.06	0.043	4.03
3s	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\gamma)$	-0.007	0.12	-0.008	0.15
$3p_x$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	-0.031	0.71	-0.032	0.70
$3p_x$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\gamma)$			0.013	0.11
$3p_x$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\delta)$			0.008	0.04
$3p_y$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	-0.033	0.80	-0.035	0.85
$3p_z$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	-0.028	0.61	-0.029	0.59
$\frac{1}{2}n^{\xi}(1)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	0.007	0.13		
$\frac{1}{2}n^{\xi}(1)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\gamma)$	-0.017	0.12		
$\frac{1}{2}n^{\xi}(1)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\delta)$			-0.017	0.15
$\frac{1}{2}n^{\xi}(2)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	0.013	0.13		
$\frac{1}{2}n^{\xi}(2)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\gamma)$			-0.014	0.12
$\frac{1}{2}n^{\xi}(3)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	-0.010	0.11		
$\frac{1}{2}n^{\xi}(3)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\delta)$	-0.023	0.27		
$\frac{1}{2}n^{\xi}(4)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	0.012	0.14		
$\frac{1}{2}n^{\xi}(5)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	0.012	0.11		
$\Sigma(\Delta E_{ij})$			6.02		5.04
2gb con 2gb'					
$\sigma_{\text{N3-C9}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	0.034	0.10	0.033	0.09
$\pi_{\text{N3-C9}}$	$\sigma_{\text{C4'-H4'}}$	0.042	0.24	0.043	0.25
$\sigma_{\text{N3'-C9'}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	0.034	0.1	0.033	0.09
$\pi_{\text{N3'-C9'}}$	$\sigma_{\text{C4'-H4'}}$	-0.042	0.24	-0.043	0.25
$\sigma_{\text{C4'-H4'}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	0.045	0.20	0.043	0.18
$\sigma_{\text{C4'-H4'}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	0.045	0.20	0.043	0.18
$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	0.098	1.44	0.099	1.14
$\Sigma(\Delta E_{ij})$			2.73		2.42
2gb con CL14					
$\sigma_{\text{N3-C2}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	0.051	0.34	0.051	0.35
$\sigma_{\text{N10-C11}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\gamma)$	0.037	-0.11	0.037	-0.11
$\sigma_{\text{N10-H10}}$	$2s_{\text{Cl14}}$	-0.023	0.30	-0.023	0.30
$\sigma_{\text{N10-H10}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	-0.112	1.82	-0.116	1.97
$\sigma_{\text{N10-H10}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\gamma)$	-0.175	4.46	-0.173	4.34
$\sigma_{\text{N13-H131}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\gamma)$	-0.040	0.16	-0.040	0.16
1s <sub>N10</sub>	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\gamma)$	0.013	-0.11	0.013	-0.11
2s <sub>Cl14</sub>	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	0.018	-0.11	0.017	-0.11
$\frac{1}{2}n^{\xi}_{\text{N3}}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	0.133	2.54	0.132	2.17
$\Sigma(\Delta E_{ij})$			9.51		9.19

(continúa en la página siguiente)

Tabla C.24 (continuación)

NLMO (i)	NLMO (j)	Espín $\alpha$		Espín $\beta$	
		$S_{ij}$	$\Delta E_{ij}$	$S_{ij}$	$\Delta E_{ij}$
<b>2gb con CL14'</b>					
$\sigma_{N3-C9}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	0.030	0.15	0.030	0.14
$\pi_{N3-C9}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	-0.029	0.15	-0.023	0.09
$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N3}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\alpha)$	0.021	-0.1	0.019	-0.09
$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N3}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	0.099	1.32	0.101	1.17
$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N3}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\gamma)$	-0.027	0.15	-0.026	0.12
$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N3}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\delta)$	-0.019	0.07	-0.016	0.05
$\Sigma(\Delta E_{ij})$			1.99		1.77
<b>Cl14 con Cl14'</b>					
$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta)$	$\frac{1}{2}n^{\xi}(\beta')$	0.106	1.44	0.105	1.28
$\Sigma(\Delta E_{ij})$			1.85		1.69

$\xi$  = espín  $\alpha$  o espín  $\beta$

Tabla C.25

Energías de intercambio estérico,  $\Delta E_{ij}$  (kcal/mol), entre parejas de orbitales moleculares localizados naturales (OMLN),  $\Psi_i$ , en una misma unidad de 2gb coordinado. El traslape pre-orbital molecular localizado natural (POMLN),  $S_{ij}$ , para interacciones tipo  $\sigma$  y  $\pi$ . El cálculo se realizó con el método NBO al nivel UHF/3-21G//ROHF/3-21G

NLMO (i)	NLMO (j)	Espín $\alpha$		Espín $\beta$	
		$S_{ij}$	$\Delta E_{ij}$	$S_{ij}$	$\Delta E_{ij}$
<b>Interacciones <math>\sigma</math></b>					
$\sigma_{N1-C2}$	$\sigma_{N10-C11}$	0.085	0.72	0.085	0.71
$\sigma_{N1-C2}$	$\sigma_{N10-H10}$	0.112	2.66	0.112	2.68
$\sigma_{N1-C2}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N3}$	-0.157	6.26	-0.159	6.31
$\sigma_{N1-C2}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N12}$	0.095	0.40	0.095	0.40
$\sigma_{N1-C8}$	$\sigma_{C2-N10}$	-0.092	1.68	-0.093	1.67
$\sigma_{N1-C8}$	$\sigma_{C6-C7}$	-0.121	2.32	-0.121	2.32
$\sigma_{N1-C8}$	$\sigma_{C7-H7}$	0.069	0.58	0.069	0.58
$\sigma_{N1-C8}$	$1s_{C7}$	-0.015	0.57	-0.015	0.57
$\sigma_{N1-C8}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N3}$	-0.101	1.29	-0.100	1.28
$\sigma_{N1-H1}$	$\sigma_{C2-N10}$	0.083	0.81	0.084	0.82
$\sigma_{N1-H1}$	$\sigma_{C11-N12}$	0.064	0.57	0.064	0.57
$\sigma_{N1-H1}$	$1s_{C8}$	-0.010	0.41	-0.010	0.41
$\sigma_{N1-H1}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N12}$	0.215	6.86	0.216	6.86
$\sigma_{N3-C2}$	$\sigma_{N1-C8}$	0.149	2.65	0.149	2.63
$\sigma_{N3-C2}$	$\sigma_{N1-H1}$	-0.106	2.47	-0.106	2.46
$\sigma_{N3-C2}$	$\sigma_{C4-C9}$	-0.080	1.22	-0.079	1.21
$\sigma_{N3-C2}$	$\sigma_{C7-C8}$	-0.048	0.34	-0.048	0.34
$\sigma_{N3-C2}$	$\sigma_{C8-C9}$	-0.203	6.77	-0.202	6.71
$\sigma_{N3-C2}$	$\sigma_{N10-C11}$	-0.108	2.22	-0.108	2.21
$\sigma_{N3-C2}$	$\sigma_{N10-H10}$	-0.105	1.61	-0.105	1.62
$\sigma_{N3-C9}$	$\sigma_{N1-C2}$	0.168	3.78	0.168	3.80
$\sigma_{N3-C9}$	$\sigma_{N1-C8}$	0.157	2.03	0.157	2.04
$\sigma_{N3-C9}$	$\sigma_{N1-H1}$	-0.048	0.34	-0.048	0.34
$\sigma_{N3-C9}$	$\sigma_{C2-N10}$	-0.102	1.95	-0.102	1.95
$\sigma_{N3-C9}$	$\sigma_{C4-C5}$	-0.124	2.47	-0.124	2.47
$\sigma_{N3-C9}$	$\sigma_{C4-H4}$	0.070	0.61	0.070	0.61
$\sigma_{N3-C9}$	$\sigma_{C7-C8}$	-0.106	1.95	-0.106	1.95
$\sigma_{N3-C9}$	$1s_{C4}$	-0.015	0.60	-0.015	0.60
$\sigma_{C4-C5}$	$\sigma_{C6-C7}$	0.125	1.69	0.125	1.69
$\sigma_{C4-C5}$	$\sigma_{C6-H6}$	-0.116	2.40	-0.116	2.40
$\sigma_{C4-C9}$	$\sigma_{N1-C2}$	-0.053	0.49	-0.054	0.49
$\sigma_{C4-C9}$	$\sigma_{N1-C8}$	-0.108	2.06	-0.108	2.06
$\sigma_{C4-C9}$	$\sigma_{C5-C6}$	0.132	1.99	0.132	2.00
$\sigma_{C4-C9}$	$\sigma_{C5-H5}$	-0.118	2.50	-0.118	2.49
$\sigma_{C4-C9}$	$\sigma_{C7-C8}$	0.087	0.89	0.087	0.89
$\sigma_{C4-C9}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N3}$	0.076	0.47	0.074	0.47
$\sigma_{C4-H4}$	$\sigma_{C5-C6}$	-0.119	2.61	-0.119	2.61
$\sigma_{C4-H4}$	$\sigma_{C5-H5}$	0.106	1.94	0.106	1.94
$\sigma_{C5-H5}$	$\sigma_{C6-C7}$	-0.116	2.38	-0.115	2.37
$\sigma_{C5-H5}$	$\sigma_{C6-H6}$	0.112	2.11	0.112	2.11
$\sigma_{C5-C6}$	$\sigma_{C7-H7}$	-0.119	2.63	-0.119	2.63
$\sigma_{C6-H6}$	$\sigma_{C7-H7}$	0.106	1.90	0.106	1.90
$\sigma_{C7-C8}$	$\sigma_{N1-C2}$	-0.083	1.44	-0.083	1.43
$\sigma_{C7-C8}$	$\sigma_{N1-H1}$	0.050	0.28	0.050	0.28
$\sigma_{C7-C8}$	$\sigma_{C5-C6}$	0.134	2.05	0.134	2.06
$\sigma_{C7-C8}$	$\sigma_{C6-H6}$	-0.116	2.44	-0.116	2.44

(continúa en la página siguiente)

Tabla C.25 (continuación)

NLMO (i)	NLMO (j)	Espín $\alpha$		Espín $\beta$	
		$S_{ij}$	$\Delta E_{ij}$	$S_{ij}$	$\Delta E_{ij}$
$\sigma_{C8-C9}$	$\sigma_{N1-C2}$	-0.221	8.63	-0.222	8.63
$\sigma_{C8-C9}$	$\sigma_{N1-H1}$	0.097	2.28	0.097	2.28
$\sigma_{C8-C9}$	$\sigma_{C4-C5}$	-0.139	2.53	-0.139	2.53
$\sigma_{C8-C9}$	$\sigma_{C4-H4}$	0.124	2.74	0.124	2.73
$\sigma_{C8-C9}$	$\sigma_{C5-H5}$	0.056	0.26	0.056	0.26
$\sigma_{C8-C9}$	$\sigma_{C6-C7}$	-0.139	2.57	-0.139	2.56
$\sigma_{C8-C9}$	$\sigma_{C6-H6}$	0.055	0.27	0.055	0.27
$\sigma_{C8-C9}$	$\sigma_{C7-H7}$	0.125	2.77	0.125	2.77
$\sigma_{C8-C9}$	$1s_{N1}$	-0.008	0.31	-0.008	0.31
$\sigma_{C8-C9}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N3}$	0.146	5.22	0.147	5.23
$\sigma_{C2-N10}$	$\sigma_{C11-N12}$	0.086	0.72	0.086	0.72
$\sigma_{C2-N10}$	$\sigma_{C11-N13}$	-0.090	1.46	-0.090	1.46
$\sigma_{C2-N10}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N3}$	0.074	0.31	0.070	0.27
$\sigma_{N10-C11}$	$\sigma_{N12-H12}$	-0.126	3.46	-0.126	3.46
$\sigma_{N10-C11}$	$\sigma_{N13-H131}$	-0.113	1.49	-0.113	1.49
$\sigma_{N10-C11}$	$\sigma_{N13-H132}$	-0.108	2.75	-0.108	2.75
$\sigma_{N10-C11}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N12}$	0.117	1.62	0.117	1.62
$\sigma_{N10-H10}$	$\sigma_{C11-N12}$	0.101	2.04	0.101	2.05
$\sigma_{N10-H10}$	$\sigma_{C11-N13}$	-0.123	2.11	-0.123	2.11
$\sigma_{C11-N13}$	$\sigma_{N12-H12}$	0.094	1.28	0.094	1.28
$\sigma_{N10-H10}$	$\sigma_{N13-H131}$	0.104	0.64	0.104	0.64
$\sigma_{N10-H10}$	$\sigma_{N13-H132}$	0.042	0.34	0.042	0.34
$\sigma_{C11-N12}$	$\sigma_{N13-H131}$	0.100	1.97	0.100	1.97
$\sigma_{C11-N12}$	$\sigma_{N13-H132}$	0.074	0.56	0.074	0.56
$\sigma_{C11-N13}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N12}$	-0.182	6.94	-0.182	6.94
$\sigma_{N13-H131}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N12}$	0.026	-0.44	0.026	-0.44
$\sigma_{N13-H132}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N12}$	-0.076	0.40	-0.076	0.40
$1s_{C2}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N3}$	-0.024	1.63	-0.025	1.74
$1s_{C9}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N3}$	-0.017	0.99	-0.017	0.99
$1s_{C11}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N12}$	-0.023	1.43	-0.023	1.44
Interacciones $\sigma$					
$\pi_{N3-C9}$	$\pi_{C4-C5}$	0.146	3.58	0.146	3.57
$\pi_{N3-C9}$	$\pi_{C7-C8}$	0.124	1.60	0.124	1.61
$\pi_{N3-C9}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N1}$	0.233	11.64	0.233	11.56
$\pi_{N3-C9}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{C6}$	0.127	2.29	0.126	2.29
$\pi_{N3-C9}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N10}$	-0.112	2.97	-0.112	2.97
$\pi_{C7-C8}$	$\pi_{C4-C5}$	0.208	10.15	0.208	10.16
$\pi_{C7-C8}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N1}$	0.181	8.29	0.181	8.34
$\pi_{C7-C8}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{C6}$	-0.080	0.55	-0.081	0.56
$\pi_{C7-C8}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N10}$	0.040	0.60	0.040	0.59
$\pi_{C11-N12}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N10}$	-0.186	8.18	-0.186	8.18
$\pi_{C11-N12}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N13}$	0.213	11.50	0.213	11.50
$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N1}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{C6}$	0.073	1.38	0.073	1.38
$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N1}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N10}$	-0.164	5.74	-0.164	5.75
$\frac{1}{2}n^{\xi}_{C6}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N10}$	0.045	0.65	0.045	0.64
$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N10}$	$\frac{1}{2}n^{\xi}_{N13}$	-0.122	2.56	-0.122	2.56
$\Sigma(\Delta E_{ij})$			223.53		223.47

$\xi$  = espín  $\alpha$  o espín  $\beta$

# RESULTADOS TEÓRICOS PARA LAS ESFERAS DE COORDINACIÓN CON NÍQUEL(II)

## APÉNDICE D

A continuación se proporcionan los resultados de los parámetros geométricos, orden de enlace, distribución de carga, población electrónica total, configuración electrónica natural, población de traslape de Mulliken, ocupaciones de Lewis y no Lewis, sistemas  $\sigma$  y  $\pi$ , energías de perturbación de segundo orden, porcentaje del carácter  $p$ , orbitales moleculares y carácter de los orbitales moleculares; para las esferas de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}\bullet)_2]^{2+}$ . Solamente se proporcionan resultados para una unidad simétrica molecular.

Tabla D.1  
Energía total calculada,  $E_{\text{tot}}$  (u.a.), y parámetros estructurales<sup>a</sup> al nivel RHF para  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$

	RHF			Rayos-X <sup>b</sup>
	3-21G	6-31G	6-31G*	
$E_{\text{tot}}$	-2653.7289	-3444.0942	-2667.1928	
Longitudes de enlace				
<b>Ni-N3</b>	1.943	1.991	1.992	1.906
<b>Ni-N12</b>	1.916	1.953	1.950	1.876
N1-C2	1.344	1.344	1.333	1.347
N1-C8	1.400	1.399	1.394	1.396
N3-C2	1.314	1.314	1.302	1.319
N3-C9	1.424	1.421	1.411	1.416
C4-C5	1.379	1.383	1.381	1.382
C4-C9	1.387	1.391	1.391	1.394
C5-C6	1.396	1.400	1.399	1.379
C6-C7	1.379	1.382	1.379	1.384
C7-C8	1.380	1.385	1.384	1.380
C8-C9	1.387	1.390	1.385	1.397
C2-N10	1.368	1.373	1.373	1.356
N10-C11	1.379	1.375	1.372	1.369
C11-N12	1.287	1.293	1.284	1.294
C11-N13	1.336	1.340	1.335	1.331
N1-H	0.999	0.993	0.997	
C4-H	1.068	1.069	1.072	
C5-H	1.071	1.072	1.074	
C6-H	1.070	1.071	1.073	
C7-H	1.070	1.072	1.074	
N10-H	1.001	0.995	0.997	
N12-H121	1.004	0.999	1.000	
N13-H131	0.999	0.993	0.996	
N13-H132	0.999	0.993	0.997	
N3---N12	2.683	2.727	2.716	2.636
Error promedio <sup>c</sup>	0.006	0.013	0.009	
Desviación estándar	0.015	0.028	0.030	
Ángulos de enlace				
$\angle\text{N3-Ni-N12}$	88.05	87.50	87.09	88.34
$\angle\text{N3-Ni-N3}'$	180.00	180.00	180.00	179.99
$\angle\text{N3-Ni-N12}'$	91.95	92.55	92.91	91.60
$\angle\text{N12-Ni-N12}'$	179.98	179.98	179.98	179.99
$\angle\text{N1-C2-N3}$	112.56	112.55	113.61	113.74
$\angle\text{N1-C2-N10}$	121.16	121.17	120.61	120.30
$\angle\text{N1-C8-C7}$	131.43	131.28	131.29	130.39
$\angle\text{N1-C8-C9}$	105.63	105.61	105.31	106.20
$\angle\text{C2-N1-C8}$	107.71	107.69	107.18	106.62
$\angle\text{C2-N3-C9}$	105.67	105.79	105.04	104.98
$\angle\text{C2-N10-C11}$	123.44	124.27	124.13	122.26
$\angle\text{N3-C2-N10}$	126.22	126.21	125.76	125.94
$\angle\text{N3-C9-C4}$	131.99	131.87	131.56	132.40
$\angle\text{N3-C9-C8}$	108.22	108.22	108.69	108.35
$\angle\text{C4-C5-C6}$	121.47	121.47	121.65	122.44
$\angle\text{C4-C9-C8}$	119.74	119.74	119.66	119.22

(continúa en la página siguiente)



Tabla D.1 (continuación)

	RHF			Rayos-X <sup>b</sup>
	3-21G	6-31G	6-31G*	
∠C5-C4-C9	117.96	117.96	117.71	117.29
∠C5-C6-C7	120.96	120.96	121.09	121.33
∠C6-C7-C8	116.92	116.92	116.47	116.19
∠C7-C8-C9	122.89	122.89	123.36	123.41
∠N10-C11-N12	119.37	119.37	119.94	118.91
∠N10-C11-N13	115.26	115.26	115.05	115.11
∠N12-C11-N13	125.37	125.37	124.99	125.97
Error promedio <sup>c</sup>	0.13	0.16	0.09	
Desviación estándar	0.67	0.79	0.76	
Ángulo sigma <sup>d</sup>				
∠Σ N10	360	360	360	
∠Σ N12	360	360	360	
∠Σ N13	360	360	358	

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Ångstrom (Å), ángulos de enlace en grados, ángulo sigma en grados.

<sup>b</sup> Referencias [3-5]

<sup>c</sup> Error = valor calculado - valor experimental

Tabla D.2

Energía total calculada,  $E_{tot}$  (u.a.), y parámetros estructurales<sup>a</sup> al nivel B3LYP para  $[\text{Ni}(\text{2qb})_2]^{2+}$

	3-21G	6-31G	6-31G*
$E_{tot}$	-2662.4461	-2675.0762	-2675.0762
Longitudes de enlace			
<b>Ni-N3</b>	1.840	1.902	1.902
<b>Ni-N12</b>	1.824	1.881	1.875
N1-C2	1.362	1.363	1.353
N1-C8	1.402	1.405	1.397
N3-C2	1.344	1.341	1.330
N3-C9	1.430	1.426	1.414
C4-C5	1.393	1.396	1.393
C4-C9	1.398	1.401	1.401
C5-C6	1.407	1.411	1.408
C6-C7	1.392	1.395	1.392
C7-C8	1.391	1.395	1.393
C8-C9	1.411	1.413	1.408
C2-N10	1.375	1.382	1.380
N10-C11	1.389	1.388	1.382
C11-N12	1.311	1.314	1.305
C11-N13	1.349	1.355	1.353
N1-H	1.015	1.009	1.012
C4-H	1.080	1.082	1.084
C5-H	1.083	1.084	1.086
C6-H	1.082	1.083	1.085
C7-H	1.082	1.084	1.085
N10-H	1.017	1.011	1.013
N12-H121	1.022	1.017	1.016
N13-H131	1.015	1.009	1.012
N13-H132	1.015	1.009	1.012
N3---N12	2.585	2.646	2.639
Error promedio <sup>b</sup>	0.006	0.015	0.010
Desviación estándar	0.026	0.009	0.009
Ángulos de enlace			
∠N3-Ni-N12	89.73	88.74	88.67
∠N3-Ni-N3'	180.00	179.98	180.00
∠N3-Ni-N12'	90.27	91.26	91.33
∠N12-Ni-N12'	180.00	179.98	179.98
∠N1-C2-N3	111.99	112.00	112.67
∠N1-C2-N10	122.95	122.80	122.23
∠N1-C8-C7	131.32	131.27	131.21
∠N1-C8-C9	105.85	105.79	105.57
∠C2-N1-C8	108.05	107.91	107.58
∠C2-N3-C9	106.64	105.95	105.52
∠C2-N10-C11	121.01	122.25	122.49
∠N3-C2-N10	124.94	125.04	125.00
∠N3-C2-N10	124.94	125.04	125.00
∠N3-C9-C4	132.20	131.97	131.88

(continúa en la página siguiente)

Tabla D.2 (continuación)

	3-21G	6-31G	6-31G*
∠N3-C9-C8	108.27	108.19	108.51
∠C4-C5-C6	121.57	121.68	121.76
∠C4-C9-C8	119.46	119.76	119.54
∠C5-C4-C9	118.09	117.72	117.72
∠C5-C6-C7	121.99	121.20	121.21
∠C6-C7-C8	117.03	116.68	116.51
∠C7-C8-C9	122.77	122.88	123.18
∠N10-C11-N12	118.56	119.21	119.25
∠N10-C11-N13	116.31	116.06	115.67
∠N12-C11-N13	125.11	124.72	125.05
Error promedio <sup>b</sup>	0.14	0.09	0.07
Desviación estándar	1.11	0.91	0.70
Ángulo sigma			
∠ΣN10	360	360	360
∠ΣN12	360	360	360
∠ΣN13	360	360	356

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Ångstrom (Å), ángulos de enlace en grados, ángulo sigma en grados.

<sup>b</sup> Error = valor calculado – valor experimental.

Tabla D.3

Orden de enlace calculado  $\rho(A-B)$  para  $[Ni(2gb)_2]^{2+}$ , a los niveles RHF y B3LYP

	RHF/3-21G	RHF/6-31G	B3LYP/3-21G	B3LYP/6-31G
$\rho(Ni-N3)$	0.354	0.294	0.528	0.583
$\rho(Ni-N12)$	0.371	0.322	0.540	0.602
$\rho(N1-C2)$	1.039	1.028	1.084	1.161
$\rho(N1-C8)$	0.679	0.685	0.798	0.917
$\rho(N3-C2)$	1.281	1.302	1.268	1.328
$\rho(N3-C9)$	0.836	0.882	0.916	1.013
$\rho(C4-C5)$	1.460	1.492	1.463	1.467
$\rho(C4-C9)$	1.329	1.365	1.374	1.368
$\rho(C5-C6)$	1.357	1.393	1.391	1.402
$\rho(C6-C7)$	1.461	1.493	1.462	1.465
$\rho(C7-C8)$	1.323	1.365	1.388	1.388
$\rho(C8-C9)$	1.362	1.416	1.346	1.350
$\rho(C2-N10)$	0.829	0.839	0.938	0.978
$\rho(C10-N11)$	0.883	0.890	0.991	1.064
$\rho(C11-N12)$	1.380	1.410	1.413	1.441
$\rho(C11-N13)$	1.050	1.042	1.124	1.174
$\rho(N1-H)$	0.816	0.797	0.827	0.812
$\rho(C4-H)$	0.921	0.918	0.912	0.910
$\rho(C5-H)$	0.918	0.925	0.923	0.920
$\rho(C6-H)$	0.909	0.917	0.918	0.915
$\rho(C7-H)$	0.910	0.905	0.911	0.910
$\rho(N10-H)$	0.808	0.795	0.816	0.805
$\rho(N12-H12)$	0.805	0.817	0.814	0.796
$\rho(N13-H131)$	0.814	0.802	0.824	0.808
$\rho(N13-H132)$	0.813	0.803	0.826	0.811

Tabla D.4

Distribución de carga calculada por los métodos de Mulliken y *Natural Bond Orbital* (NBO) al nivel RHF

Átomo	3-21G		6-31G	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
q(Ni)	1.329	1.589	1.401	1.572
q(N1)	-1.042	-0.665	-1.019	-0.633
q(C2)	1.309	0.810	1.175	0.746
q(N3)	-1.012	-0.790	-0.947	-0.763
q(C4)	-0.261	-0.263	-0.165	-0.260
q(C5)	-0.227	-0.224	-0.199	-0.220
q(C6)	-0.223	-0.209	-0.207	-0.206
q(C7)	-0.199	-0.242	-0.084	-0.239
q(C8)	0.365	0.159	0.294	0.144
q(C9)	0.257	0.124	0.181	0.117
q(N10)	-1.083	-0.749	-1.035	-0.709
q(C11)	1.261	0.862	1.126	0.802
q(N12)	-1.008	-1.036	-0.976	-1.026
q(N13)	-0.946	-0.901	-0.939	-0.889
q(H1)	0.413	0.474	0.431	0.476
q(H4)	0.261	0.248	0.237	0.249
q(H5)	0.284	0.265	0.243	0.265
q(H6)	0.299	0.274	0.257	0.273
q(H7)	0.295	0.272	0.268	0.271
q(H10)	0.414	0.466	0.434	0.468
q(H121)	0.376	0.424	0.379	0.433
q(H131)	0.401	0.452	0.422	0.455
q(H132)	0.404	0.456	0.424	0.459
q(N1H)	-0.629	-0.191	-0.588	-0.157
q(N10H)	-0.670	-0.283	-0.601	-0.242
q(N12H)	-0.632	-0.612	-0.597	-0.593
q(N13H <sub>2</sub> )	-0.141	0.008	-0.093	0.025

Tabla D.5

Poblaciones totales de Mulliken y naturales en cada átomo del [Ni(2qb)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>,<sup>a</sup> (e<sup>-</sup>) al nivel RHF

Átomo	3-21G		6-21G	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
Ni	26.671	26.411	26.600	26.427
N1	8.042	7.665	8.019	7.633
C2	4.692	5.190	4.824	5.254
N3	8.012	7.790	7.947	7.763
C4	6.261	6.263	6.165	6.260
C5	6.227	6.224	6.199	6.220
C6	6.223	6.209	6.207	6.206
C7	6.199	6.242	6.084	6.239
C8	5.635	5.841	5.706	5.856
C9	5.743	5.876	5.819	5.883
N10	8.083	7.749	8.036	7.709
C11	4.739	5.138	4.874	5.198
N12	8.008	8.036	7.976	8.026
N13	7.946	7.901	7.939	7.889
H1	0.587	0.526	0.569	0.524
H4	0.739	0.752	0.763	0.751
H5	0.716	0.735	0.757	0.735
H6	0.701	0.726	0.743	0.727
H7	0.705	0.728	0.732	0.729
H10	0.586	0.534	0.566	0.532
H12	0.624	0.576	0.621	0.567
H131	0.599	0.548	0.578	0.545
H132	0.596	0.544	0.576	0.541

<sup>a</sup> La población total en la molécula es de 210.000 electrones

Tabla D.6

Configuración electrónica para cada átomo a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G

Átomo	3-21G	6-31G
Ni	$[core]4s^{0.40}3d^{7.99}4p^{0.01}5p^{0.01}$	$[core]4s^{0.29}3d^{8.12}4p^{0.01}$
N1	$[core]2s^{1.23}2p^{4.43}3p^{0.01}$	$[core]2s^{1.23}2p^{4.40}3p^{0.01}$
C2	$[core]2s^{0.71}2p^{2.45}3p^{0.02}$	$[core]2s^{0.71}2p^{2.52}3p^{0.02}$
N3	$[core]2s^{1.37}2p^{4.41}3p^{0.01}$	$[core]2s^{1.37}2p^{4.39}3p^{0.01}$
C4	$[core]2s^{0.92}2p^{3.33}3p^{0.01}$	$[core]2s^{0.93}2p^{3.31}3p^{0.01}$
C5	$[core]2s^{0.94}2p^{3.27}3p^{0.01}$	$[core]2s^{0.95}2p^{3.26}3p^{0.01}$
C6	$[core]2s^{0.94}2p^{3.26}3p^{0.01}$	$[core]2s^{0.95}2p^{3.24}3p^{0.01}$
C7	$[core]2s^{0.93}2p^{3.30}3p^{0.01}$	$[core]2s^{0.94}2p^{3.28}3p^{0.01}$
C8	$[core]2s^{0.80}2p^{3.02}3p^{0.02}$	$[core]2s^{0.81}2p^{3.03}3p^{0.02}$
C9	$[core]2s^{0.81}2p^{3.05}3p^{0.02}$	$[core]2s^{0.81}2p^{3.05}3p^{0.02}$
N10	$[core]2s^{1.23}2p^{4.51}$	$[core]2s^{1.23}2p^{4.48}3p^{0.01}$
C11	$[core]2s^{0.72}2p^{2.40}3p^{0.02}$	$[core]2s^{0.73}2p^{2.45}3p^{0.02}$
N12	$[core]2s^{1.43}2p^{4.60}3p^{0.01}$	$[core]2s^{1.43}2p^{4.58}3p^{0.01}$
N13	$[core]2s^{1.31}2p^{4.59}$	$[core]2s^{1.31}2p^{4.57}3p^{0.01}$
H1	$1s^{0.53}$	$1s^{0.52}$
H4	$1s^{0.75}$	$1s^{0.75}$
H5	$1s^{0.73}$	$1s^{0.73}$
H6	$1s^{0.73}$	$1s^{0.73}$
H7	$1s^{0.73}$	$1s^{0.73}$
H10	$1s^{0.53}$	$1s^{0.53}$
H12	$1s^{0.57}$	$1s^{0.57}$
H131	$1s^{0.55}$	$1s^{0.54}$
H132	$1s^{0.54}$	$1s^{0.54}$

Tabla D.7

Energías,  $E_{OA}$ , (eV) y ocupaciones por orbital atómico,  $P_{OA}$ , en el átomo metálico en  $[Ni(2gb)_2]^{2+}$ , a los niveles RHF/3-21G y RHF/6-31G y en Ni(II) al nivel RHF/6-31G

	$[Ni(2gb)_2]^{2+}$				Ni(II)	
	3-21G		6-31G		6-31G	
	$P_{OA}$	$E_{OA}$	$P_{OA}$	$E_{OA}$	$P_{OA}$	$E_{OA}$
1s	2.000	-7968.817	2.000	-8146.320	2.000	-8158.810
2s	2.000	-1284.515	2.000	-1168.373	2.000	-1212.931
2p <sub>x</sub>	2.000	-894.948	2.000	-898.967	2.000	-888.963
2p <sub>y</sub>	2.000	-894.921	2.000	-898.923	2.000	-888.963
2p <sub>z</sub>	2.000	-894.050	2.000	-897.943	2.000	-887.578
3s	1.999	-183.164	1.998	-178.303	2.000	-167.865
3p <sub>x</sub>	1.999	-92.113	1.999	-96.231	2.000	-136.576
3p <sub>y</sub>	1.999	-92.140	1.999	-96.239	2.000	-136.576
3p <sub>z</sub>	2.000	-91.868	2.000	-95.950	2.000	-135.815
3d <sub>xy</sub>	1.979	-21.742	1.988	-23.640	2.000	-39.318
3d <sub>xz</sub>	1.988	-20.001	1.992	-21.762	2.000	-36.724
3d <sub>yz</sub>	1.986	-19.946	1.990	-21.652	2.000	-36.724
3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0.157	2.231	0.211	-0.426	0.000	-13.861
3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	1.879	-17.416	1.943	-20.133	2.000	-35.854
4s	0.401	1.225	0.294	0.368	0.000	-8.557
4p <sub>x</sub>	0.001	10.694	0.001	17.527	0.000	-7.778
4p <sub>y</sub>	0.001	10.994	0.001	18.773	0.000	-7.778
4p <sub>z</sub>	0.012	2.884	0.004	3.718	0.000	-7.095
4d <sub>xy</sub>	0.000	94.290	0.000	59.935	0.000	37.369
4d <sub>xz</sub>	0.000	93.582	0.000	56.638	0.000	38.958
4d <sub>yz</sub>	0.000	93.718	0.000	57.268	0.000	38.958
4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0.000	106.780	0.002	71.047	0.000	40.511
4d <sub>z<sup>2</sup></sub>	0.000	101.501	0.000	65.585	0.000	39.488
5s	0.001	3508.198	0.003	23.508	0.000	-4.306

Tabla D.8

Población de traslape de Mulliken, MAOP, al niveles RHF

Enlace	RHF/3-21G	RHF/6-31G
Ni-N3	0.222	0.187
Ni-N12	0.225	0.204
N1-C2	0.607	0.580
N1-C8	0.220	0.052
N3-C2	0.773	0.801
N3-C9	0.428	0.366
C4-C5	0.948	1.033
C4-C9	0.750	0.957
C5-C6	0.940	1.007
C6-C7	0.981	1.049
C7-C8	0.687	0.941
C8-C9	0.826	1.133
C2-N10	0.475	0.354
N10-C11	0.488	0.417
C11-N12	0.816	0.854
C11-N13	0.639	0.637
N1-H	0.668	0.642
C4-H	0.790	0.733
C5-H	0.785	0.745
C6-H	0.778	0.742
C7-H	0.792	0.730
N10-H	0.666	0.650
N12-H	0.639	0.666
N13-H131	0.658	0.649
N13-H132	0.666	0.655

Tabla D.9

Ocupación electrónica,  $P_{\text{NBO}}$  ( $e^-$ ) y energías,  $E^{\text{e}}$  (eV), por orbital de enlace natural (NBO) para el sistema " $\sigma$ "

NBO	3-21G		6-31G	
	$P$	$E^{\text{e}}$	$P$	$E^{\text{e}}$
<i>Enlaces (<math>\sigma</math>)</i>				
N1-C2	1.988	-37.267	1.985	-36.777
N1-C8	1.982	-34.275	1.981	-34.041
N3-C2	1.986	-38.360	1.983	-37.721
N3-C9	1.978	-33.520	1.978	-33.372
C4-C5	1.975	-30.950	1.976	-30.532
C4-C9	1.974	-31.608	1.974	-31.096
C5-C6	1.980	-30.374	1.980	-29.996
C6-C7	1.975	-30.806	1.976	-30.398
C7-C8	1.973	-31.738	1.974	-31.231
C8-C9	1.969	-31.729	1.968	-31.100
C2-N10	1.987	-37.412	1.984	-36.833
N10-C11	1.984	-36.948	1.982	-36.664
C11-N12	1.991	-39.983	1.985	-20.9315
C11-N13	1.993	-38.257	1.991	-37.691
N1-H1	1.988	-31.268	1.989	-31.185
C4-H4	1.982	-25.185	1.981	-24.904
C5-H5	1.983	-24.438	1.982	-24.172
C6-H6	1.983	-24.315	1.981	-24.060
C7-H7	1.981	-24.820	1.981	-24.588
N10-H10	1.983	-31.372	1.983	-31.276
N12-H121	1.979	-29.860	1.979	-29.880
N13-H131	1.989	-30.887	1.989	-30.878
N13-H132	1.988	-30.720	1.989	-30.722
<i>Pares libres (<math>n^{\circ}</math>)</i>				
N3	1.861	-22.830	1.862	-22.918
N12	1.849	-22.745	1.849	-22.852
<i>Antienlaces (<math>\sigma^*</math>)</i>				
N1-C2	0.026	12.609	0.027	13.573
N1-C8	0.023	11.528	0.023	12.506
N3-C2	0.017	14.218	0.018	15.167
N3-C9	0.023	10.887	0.023	11.9292
C4-C5	0.016	18.266	0.015	18.3183
C4-C9	0.022	17.654	0.022	17.78141
C5-C6	0.016	17.654	0.015	17.7874
C6-C7	0.016	18.373	0.014	18.39069
C7-C8	0.022	18.066	0.021	18.07802

(continúa en la página siguiente)

Tabla D.9 (continuación)

NBO	3-21G		6-31G	
	$P_i$	$E_i$	$P_i$	$E_i$
C8-C9	0.028	16.733	0.029	16.99743
C2-N10	0.028	11.524	0.028	12.53249
N10-C11	0.039	10.962	0.037	12.0073
C11-N12	0.016	15.752	0.039	15.1247
C11-N13	0.027	13.147	0.027	13.78206
N1-H1	0.011	12.234	0.011	14.97395
C4-H4	0.012	14.985	0.012	15.42594
C5-H5	0.009	15.877	0.010	16.33428
C6-H6	0.009	16.190	0.009	16.63578
C7-H7	0.010	15.496	0.010	15.82432
N10-H10	0.009	11.101	0.009	13.84411
N12-H121	0.010	12.107	0.008	14.97095
N13-H131	0.005	12.264	0.005	14.99136
N13-H132	0.004	12.334	0.004	15.11953

Tabla D.10

Ocupación electrónica,  $P_{\text{NBO}}$  (e<sup>-</sup>), energías,  $E^{\text{p}}$  (eV), y aproximación de la suma de las poblaciones,  $P_{\text{p}}^{\text{ab}}$ , por orbital de enlace natural (NBO) para el sistema " $\pi$ ", al nivel RHF

NBO	3-21G		6-31G	
	$P_i$	$E^{\text{p}}$	$P_i$	$E^{\text{p}}$
<i>Enlaces (<math>\pi</math>)</i>				
N3-C2	1.924	-19.249	1.927	-19.17657
C4-C5	1.711	-14.213	1.709	-13.99377
C6-C7	1.685	-13.889	1.683	-13.68464
C8-C9	1.670	-14.976	1.668	-14.73176
C11-N12	1.990	-19.825	1.988	-37.906
<i>Pares libres (<math>n^{\text{p}}</math>)</i>				
N1	1.666	-16.640	1.675	-16.66354
N10	1.760	-18.049	1.768	-18.07503
N13	1.778	-17.304	1.789	-17.39445
<i>Antienlaces (<math>\sigma^*</math>)</i>				
N3-C2	0.413	-4.1925	0.405	-3.82764
C4-C5	0.305	-0.707	0.300	-0.435392
C6-C7	0.286	-0.411	0.282	-0.143135
C8-C9	0.443	-1.936	0.439	-1.58646
C11-N12	0.348	-3.762	0.322	-2.340232

Tabla D.11

Energías de perturbación de segundo orden  $E^{(2)}$  (donador  $\rightarrow$  aceptor). Energías (kcal/mol) al nivel RHF<sup>a</sup>

Donador	Tipo	Aceptor	Tipo	3-21G	6-31G
Ni	3s	Ni	$n^*(4s)$	5.1	6.2
N1	$n^{\text{p}}$	N3-C2	$\pi^*$	117.1	113.7
N1	$n^{\text{p}}$	C8-C9	$\pi^*$	41.7	40.8
N1-C8	$\sigma$	C2-N10	$\sigma^*$	6.2	7.6
N3	$n^{\text{p}}$	Ni	$n^{\text{p}}(x^2-y^2)$	64.3	45.1
N3	$n^{\text{p}}$	Ni	$n^*(4s)$	24.1	30.2
N3	$n^{\text{p}}$	N1-C2	$\sigma^*$	8.4	10.2
N3-C2	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	22.0	22.0
N3-C9	$\sigma$	C2-N10	$\sigma^*$	9.2	10.7
C4-C5	$\sigma$	N3-C9	$\sigma^*$	7.7	8.6
C4-C5	$\sigma$	C4-C9	$\sigma^*$	5.7	4.9
C4-C5	$\pi$	C6-C7	$\pi^*$	37.1	37.3
C4-C5	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	40.4	41.0
C4-C9	$\sigma$	C8-C9	$\sigma^*$	8.3	7.2
C6-C7	$\sigma$	N1-C8	$\sigma^*$	8.4	9.2
C6-C7	$\sigma$	C7-C8	$\sigma^*$	5.4	4.6
C6-C7	$\pi$	C4-C5	$\pi^*$	40.3	40.3
C6-C7	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	46.3	46.7
C7-C8	$\sigma$	C8-C9	$\sigma^*$	9.6	8.2
C8-C9	$\pi$	N3-C2	$\pi^*$	16.8	19.2
C8-C9	$\pi$	C4-C5	$\pi^*$	35.3	35.2
C8-C9	$\sigma$	C4-C9	$\sigma^*$	7.4	6.7
C8-C9	$\pi$	C6-C7	$\pi^*$	33.3	33.2
C8-C9	$\sigma$	C7-C8	$\sigma^*$	8.4	7.5
N10	$n^{\text{p}}$	N3-C2	$\pi^*$	68.0	64.0

(continúa en la página siguiente)

Tabla D.11 (continuación)

Donador	Tipo	Aceptor	Tipo	3-21G	6-31G
N10	$n^{\pi}$	C11-N12	$\pi^*$	70.6	69.4
N10-H10	$\sigma$	N3-C2	$\sigma^*$	5.3	6.3
N12	<b>1s</b>	C11	$r^*(4p_z)$	8.2	6.0
N12	$n^{\sigma}$	Ni	$n^*(4s)$	78.1	76.4
N12	$n^{\sigma}$	Ni	$n^{\sigma^*}(x^2-y^2)$	20.1	8.4
N12	$n^{\sigma}$	C11	$r^*(4p_z)$	6.4	6.0
N12	$n^{\sigma}$	N10-C11	$\sigma^*$	6.7	4.6
N12	$n^{\sigma}$	C11-N13	$\sigma^*$	13.7	15.6
N12-H12	$\sigma$	N10-C11	$\sigma^*$	10.0	11.4
N13	$n^{\pi}$	C11-N12	$\sigma^*$	112.1	86.8
N13-H131	$\sigma$	C11-N12	$\sigma^*$	5.9	6.4
N13-H132	$\sigma$	N10-C11	$\sigma^*$	5.8	7.1

<sup>a</sup> Solamente se dan resultados para una unidad simétrica molecular.

Tabla D.12

Porcentaje de carácter  $p$  sobre cada orbital atómico híbrido natural (NHO) que componen los orbitales de enlace natural (NBO)

Enlace	Átomo	RHF/3-21G	RHF/6-31G
N1-C2	N1	65.5	65.9
	C2	67.4	67.4
N1-C8	N1	65.4	65.3
	C8	75.4	74.3
N3-C2	N3	62.6	63.7
	C2	65.1	65.0
N3-C9	N3	65.3	65.1
	C9	74.3	73.2
C4-C5	C4	64.2	64.1
	C5	65.5	65.2
C4-C9	C4	67.0	66.6
	C9	59.8	60.3
C5-C6	C5	65.5	65.3
	C6	65.8	65.4
C6-C7	C6	65.6	65.3
	C7	64.4	64.3
C7-C8	C7	67.4	67.1
	C8	58.9	59.5
C8-C9	C8	65.9	66.4
	C9	66.2	66.7
C2-N10	C2	67.7	67.7
	N10	64.2	64.3
N10-C11	N10	64.0	64.1
	C11	70.6	70.2
C11-N12	C11	63.7	65.6
	N12	57.9	61.8
C11-N13	C11	65.8	66.1
	N13	61.5	62.0
N1-H1	N1	69.3	69.0
C4-H4	C4	68.8	69.3
C5-H5	C5	68.9	69.5
C6-H6	C6	68.6	69.2
C7-H7	C7	68.2	68.6
N10-H10	N10	71.8	71.7
N12-H121	N12	72.0	71.4
N13-H131	N13	69.2	68.9
N13-H132	N13	69.5	69.3

Tabla D.13

Porcentaje de carácter  $p$  sobre los orbitales híbridos naturales, NHO, de los pares electrónicos libres sobre los nitrógenos

Átomo	Tipo	RHF/3-21G	RHF/6-31G
N1	$\pi$	100.0	100.0
N3	$\sigma$	72.2	71.2
N10	$\pi$	100.0	100.0
N12	$\sigma$	70.1	69.4
N13	$\pi$	99.9	99.9

Tabla D.14

Energía,  $\epsilon_i$  (u.a., eV), para los orbitales moleculares,  $\psi_i$ , para la esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  y la simetría del OM adaptada a la geometría del ion metálico,  $S(C)$ , al nivel RHF/6-31G

$\psi_i$	$\epsilon_i$ (u.a.)	$\epsilon_i$ (eV)	Simetría	$\psi_i$	$\epsilon_i$ (u.a.)	$\epsilon_i$ (eV)	Simetría
$\sigma$				$\pi$			
$N_{xy}$	-0.9010	-24.518	$A_g$	$\Pi_1$	-0.8401	-22.860	$A_g$
$\Sigma_h(xy+r^2)$	-0.8665	-23.579	$A_g$	$\Pi_2$	-0.8334	-22.677	$A_u$
$\Sigma_h(xy+r^2)$	-0.8570	-23.320	$A_g$	$\Pi_3$	-0.8197	-22.307	$A_g$
$\Sigma_z^2$	-0.8245	-22.437	$A_g$	$N$	-0.7980	-21.716	$A_g$
$N_{(xz,yz)}$	-0.7980	-21.716	$A_g$	$\Pi_4$	-0.7273	-19.791	$A_u$
$N_{\Sigma_1(BIV)}$	-0.7662	-20.849	$A_u$	$\Pi_5^*$	-0.7264	-19.766	$A_g$
$\Sigma_x^2-y^2$	-0.7467	-20.320	$A_g$	$\Pi_6$	-0.6816	-18.547	$A_u$
$N_{\Sigma_2(BIV)}$	-0.7432	-20.224	$A_u$	$\Pi_7^*$	-0.6788	-18.472	$A_g$
$\Sigma_z^2^*$	-0.7344	-19.984	$A_g$	$\Pi_8$	-0.6606	-17.977	$A_u$
$\Sigma_x^2-y^2^*$	0.0563	1.533	$A_g$	$\Pi_9^*$	-0.6541	-17.799	$A_g$
				$\Pi_{10}$	-0.5819	-15.836	$A_u$
				$\Pi_{11}^*$	-0.5775	-15.714	$A_g$

Tabla D.15

Composición de los orbitales moleculares  $\Sigma$  y  $\Pi$ , para la esfera de coordinación  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  al nivel RHF/6-31G

$\Psi(i)$		Composición del orbital
$\Psi_{\Sigma_1}$	$\Psi_{Nxy}$	$\approx [0.517(3d_{xy})]_{Ni}$
$\Psi_{\Sigma_2}$	$\Psi_{\Sigma_h(xy+r^2)}$	$\approx [0.562(3d_{xy}) - 0.259(3d_z^2)]_{Ni}$
$\Psi_{\Sigma_3}$	$\Psi_{\Sigma_h(xy+r^2)}$	$\approx [0.422(3d_{xy}) + 0.217(3d_z^2)]_{Ni}$
$\Psi_{\Sigma_4}$	$\Psi_{\Sigma_z^2}$	$\approx [0.064(4s) - 0.250(3d_z^2)]_{Ni} + [0.098(\Gamma_+^{(E1)})]_{BIV}$
$\Psi_{N_5}$	$\Psi_{N(xz,yz)}$	$\approx [0.705(3d_{xz}) - 0.705(3d_{yz})]_{Ni}$
$\Psi_{\Sigma_6}$	$\Psi_{N\Sigma_1(BIV)}$	$\approx [0.406(\Gamma_-^{(E1)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Sigma_7}$	$\Psi_{\Sigma_x^2-y^2}$	$\approx [0.264(3d_x^2-y^2)]_{Ni} + [0.370(\Gamma_+^{(E2)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Sigma_8}^*$	$\Psi_{N\Sigma_2(BIV)}$	$\approx [0.308(\Gamma_-^{(E2)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Sigma_9}^*$	$\Psi_{\Sigma_z^2^*}$	$\approx -[0.279(4s) - 0.834(3d_z^2)]_{Ni} + [0.124(\Gamma_+^{(E1)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Sigma_{10}^*}$	$\Psi_{\Sigma_x^2-y^2^*}$	$\approx [0.716(3d_x^2-y^2)]_{Ni} - [0.123(\Gamma_+^{(E2)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_1}$		$\approx [0.306(3d_{xz}) + 0.172(3d_{yz})]_{Ni} + [0.540(\Gamma_-^{(E2)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_2}$		$\approx [0.528(\Gamma_+^{(E2)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_3}$		$\approx -[0.129(3d_{xz}) - 0.513(3d_{yz})]_{Ni} - [0.441(\Gamma_-^{(E2)})]_{BIV}$
$\Psi_{N_1}$		$\approx [0.705(3d_{xz}) - 0.705(3d_{yz})]_{Ni} \equiv N_{(xz,yz)} \equiv (6.8)$ [Tabla 6.7]
$\Psi_{\Pi_4}$		$\approx [0.540(\Gamma_+^{(E3)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_5}^*$		$\approx [0.079(3d_{xz})]_{Ni} - [0.585(\Gamma_-^{(E3)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_6}$		$\approx [0.633(\Gamma_+^{(E4)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_7}^*$		$\approx [0.124(3d_{yz})]_{Ni} - [0.648(\Gamma_-^{(E4)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_8}^*$		$\approx [0.678(\Gamma_+^{(E5)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_9}^*$		$\approx [0.168(3d_{yz})]_{Ni} - [0.654(\Gamma_-^{(E5)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_{10}^*}$		$\approx [0.645(\Gamma_+^{(E7)})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_{11}^*}$		$\approx [0.199(3d_{xz})]_{Ni} - [0.648(\Gamma_-^{(E7)})]_{BIV}$

Tabla D.16

Composición de los orbitales moleculares frontera para  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  al nivel RHF/6-31G

${}^5\Psi_{\Sigma(i)}$		Composición del orbital
$\Psi_{\Pi_{12}^n}$	$\Psi_{\Psi_{H-1}}$	$\approx [0.619(\Psi_{\Pi_8} + \Psi_{\Pi_8'})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_{13}^n}$	$\Psi_{\Psi_H}$	$\approx [0.622(\Psi_{\Pi_8} - \Psi_{\Pi_8'})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_{14}^n}$	$\Psi_{\Psi_L}$	$\approx [0.550(4p_z) + 0.212(5p_z)]_{Ni} + [0.494(\Psi_{\Pi_9} - \Psi_{\Pi_9'})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_{15}^n}$	$\Psi_{\Psi_{L+1}}$	$\approx [0.672(\Psi_{\Pi_9} + \Psi_{\Pi_9'})]_{BIV}$
$\Psi_{\Pi_{16}}$		$\approx [0.520(4p_z) + 0.182(5p_z)]_{Ni} + [0.510(\Psi_{\Pi_{10}} - \Psi_{\Pi_{10}'})]_{BIV}$



Tabla D.17

Valores de la integral de traslape,  $S_{ij}$ , para las interacciones entre OEN y entre OA en el sitio de coordinación de  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ 

	N3			N12				
	$\Pi_{\text{N3}}$	$\pi_{\text{N3-C2}}$	$\pi^*_{\text{N3-C2}}$	$\Pi_{\text{N12}}$	$\pi_{\text{C11-N12}}$	$\pi^*_{\text{C11-N12}}$		
RHF/3-21G								
n(1)	0.004	0.004	0.005	0.002	0.015	0.013		
n(2)	0.016	0.016	0.011	0.017	0.008	0.013		
n(3)	0.007	0.015	0.011	0.006	0.010	0.003		
n(4)	0.052	0.013	0.001	0.054	0.036	0.042		
n*(5)	0.096	0.009	0.005	0.068	0.005	0.018		
n*(6)	0.390			0.404				
RHF/6-31G								
n(1)	0.003	0.002	0.006	0.002	0.001	0.006		
n(2)	0.005	0.028	0.016	0.005	0.028	0.018		
n(3)	0.002	0.023	0.015	0.000	0.025	0.015		
n(4)	0.019	0.009	0.001	0.021	0.014	0.006		
n*(5)	0.218	0.021	0.007	0.022	0.009	0.009		
n*(6)	0.390	0.036	0.005	0.456	0.060	0.043		
RHF/3-21G								
4s	0.308	0.009	0.268	0.000	0.315	0.265	0.000	0.000
3d <sub>xy</sub>	0.003	0.032	0.006	0.000	0.000	0.000	0.034	0.000
3d <sub>xz</sub>	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.034
3d <sub>yz</sub>	0.000	0.000	0.000	0.032	0.000	0.000	0.000	0.000
3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0.037	0.004	0.066	0.000	0.039	0.067	0.000	0.000
3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	0.022	0.001	0.038	0.000	0.023	0.039	0.000	0.000
RHF/6-31G								
4s	0.310	0.010	0.301	0.001	0.319	0.297	0.003	0.000
3d <sub>xy</sub>	0.003	0.047	0.007	0.000	0.001	0.002	0.050	0.000
3d <sub>xz</sub>	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.050
3d <sub>yz</sub>	0.000	0.000	0.000	0.048	0.000	0.000	0.000	0.002
3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0.048	0.006	0.074	0.001	0.051	0.076	0.002	0.000
3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	0.028	0.001	0.043	0.001	0.030	0.044	0.001	0.000

Tabla D.18

Energía total calculada,  $E_{tot}$  (u.a.), y parámetros estructurales<sup>a</sup> al nivel RHF para  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H1}})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H10}})_2]$ 

	RHF				Rayos X <sup>b</sup>
	$[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H1}})_2]$		$[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H10}})_2]$		
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	
$E_{tot}$	-2652.9508	-2665.9693	-2652.9892	-2666.0060	
Longitudes de enlace					
Ni-N3	1.924	1.970	1.942	1.995	1.893
Ni-N12	1.914	1.954	1.903	1.937	1.867
N1-C2	1.304	1.308	1.368	1.365	1.332
N1-C8	1.390	1.388	1.385	1.386	1.392
N3-C2	1.358	1.353	1.346	1.343	1.343
N3-C9	1.401	1.401	1.408	1.408	1.400
C4-C5	1.380	1.384	1.387	1.390	1.376
C4-C9	1.390	1.394	1.382	1.387	1.397
C5-C6	1.397	1.401	1.387	1.392	1.386
C6-C7	1.378	1.381	1.386	1.389	1.376
C7-C8	1.385	1.390	1.375	1.380	1.389
C8-C9	1.407	1.407	1.399	1.400	1.403
C2-N10	1.390	1.391	1.316	1.327	1.380
N10-C11	1.350	1.350	1.339	1.339	1.346
C11-N12	1.288	1.294	1.310	1.315	1.292
C11-N13	1.355	1.357	1.355	1.357	1.358
N1-H1			0.994	0.989	
C4-H4	1.070	1.071	1.068	1.070	
C5-H5	1.073	1.074	1.072	1.073	
C6-H6	1.072	1.073	1.071	1.073	
C7-H7	1.071	1.072	1.071	1.073	
N10-H10	0.999	0.993			
N12-H121	1.002	0.997	1.001	0.997	
N13-H131	0.996	0.990	0.995	0.990	
N13-H132	0.996	0.991	0.995	0.989	
N3--N12	2.685	2.731	2.678	2.721	2.636
Error promedio <sup>c</sup>	0.005	0.012	0.004	0.011	
Desviación estándar	0.017	0.029	0.026	0.035	
Ángulos de enlace					
$\angle\text{N3-Ni-N12}$	88.77	88.22	88.28	87.54	88.08
$\angle\text{N3-Ni-N3'}$	180.00	179.98	180.00	180.00	179.99
$\angle\text{N3-Ni-N12'}$	91.23	91.78	91.72	92.46	91.90
$\angle\text{N12-Ni-N12'}$	179.98	180.00	179.98	180.00	179.99
$\angle\text{N1-C2-N3}$	117.24	117.24	109.77	110.04	116.97
$\angle\text{N1-C2-N10}$	119.46	119.10	119.44	118.90	120.49
$\angle\text{N1-C8-C7}$	130.12	129.89	132.07	131.91	129.67
$\angle\text{N1-C8-C9}$	108.74	108.83	105.40	105.38	109.20
$\angle\text{C2-N1-C8}$	103.80	103.72 <sup>o</sup>	109.21	109.12	102.96
$\angle\text{C2-N3-C9}$	102.71	102.83	106.59	106.53	103.31
$\angle\text{C2-N10-C11}$	125.17	126.07 <sup>o</sup>	120.25	120.71	122.97
$\angle\text{N3-C2-N10}$	123.25	123.61	130.73	130.97	122.53
$\angle\text{N3-C9-C4}$	132.62	132.53	132.04	131.91	132.06
$\angle\text{N3-C9-C8}$	107.36	107.26	108.73	108.66	107.46
$\angle\text{C4-C5-C6}$	121.31	121.38	121.29	121.40	121.98
$\angle\text{C4-C9-C8}$	119.96	120.12	119.17	119.33	120.43
$\angle\text{C5-C4-C9}$	118.43	118.20	118.72	118.43	117.41
$\angle\text{C5-C6-C7}$	120.66	120.75	120.54	120.68	121.23
$\angle\text{C6-C7-C8}$	118.46	118.22	117.71	117.40	117.71
$\angle\text{C7-C8-C9}$	121.10	121.24	122.49	122.67	121.12
$\angle\text{N10-C11-N12}$	120.68	121.06	124.33	124.94	121.20
$\angle\text{N10-C11-N13}$	115.80	115.83	114.18	113.99	115.36
$\angle\text{N12-C11-N13}$	123.51	123.11	121.57	121.07	123.43
$\angle\text{Ni-N3-C2}$	122.07	121.73	119.30	119.08	122.61
$\angle\text{Ni-N3-C9}$	134.18	134.23	133.32	133.40	133.22
$\angle\text{Ni-N12-C11}$	128.54	127.92	127.22	127.18	126.56
$\angle\text{Ni-N12-H12}$	115.43	115.69	117.46	117.19	
Error promedio <sup>a</sup>	0.13	0.15	0.29	0.29	
Desviación estándar	0.74	0.84	3.15	3.18	
$\angle\Sigma\text{N10}$	359	359			
$\angle\Sigma\text{N12}$	360	360	360	360	
$\angle\Sigma\text{N13}$	360	360	360	360	

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Angstrom (Å), ángulos de enlace en grados, ángulo sigma en grados.<sup>b</sup> Referencias [3-5]<sup>c</sup> Error = valor calculado - valor experimental

Tabla D.19

Energía total calculada,  $E_{tot}$  (u.a.), y parámetros estructurales<sup>a</sup> al nivel B3LYP/3-21G para  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}1})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}10})_2]$ 

$E_{tot}$	$[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}1})_2]$	$[\text{Ni}(\text{2gb}^{-\text{H}10})_2]$
Longitudes de enlace		
Ni-N3	1.836	1.841
Ni-N12	1.816	1.817
N1-C2	1.330	1.387
N1-C8	1.397	1.387
N3-C2	1.382	1.377
N3-C9	1.411	1.414
C4-C5	1.395	1.398
C4-C9	1.402	1.398
C5-C6	1.408	1.401
C6-C7	1.391	1.398
C7-C8	1.396	1.389
C8-C9	1.431	1.422
C2-N10	1.393	1.324
N10-C11	1.363	1.354
C11-N12	1.311	1.330
C11-N13	1.368	1.369
N1-H1		1.011
C4-H4	1.082	1.080
C5-H5	1.085	1.084
C6-H6	1.084	1.083
C7-H7	1.084	1.083
N10-H10	1.014	
N12-H121	1.020	1.020
N13-H131	1.012	1.010
N13-H132	1.012	1.011
N3---N12	2.588	2.586
Error promedio <sup>b</sup>	0.006	0.005
Desviación estándar	0.025	0.032
Ángulos de enlace		
$\angle\text{N3-Ni-N12}$	90.25	89.97
$\angle\text{N3-Ni-N3}'$	180.00	180.00
$\angle\text{N3-Ni-N12}'$	89.75	90.03
$\angle\text{N12-Ni-N12}'$	180.00	180.00
$\angle\text{N1-C2-N3}$	117.32	109.16
$\angle\text{N1-C2-N10}$	120.58	120.47
$\angle\text{N1-C8-C7}$	129.69	131.97
$\angle\text{N1-C8-C9}$	109.52	105.66
$\angle\text{C2-N1-C8}$	103.20	109.54
$\angle\text{C2-N3-C9}$	102.64	106.50
$\angle\text{C2-N10-C11}$	123.09	117.47
$\angle\text{N3-C2-N10}$	122.05	130.26
$\angle\text{N3-C9-C4}$	132.83	132.29
$\angle\text{N3-C9-C8}$	107.17	108.80
$\angle\text{C4-C5-C6}$	121.37	121.38
$\angle\text{C4-C9-C8}$	119.92	118.83
$\angle\text{C5-C4-C9}$	118.45	118.90
$\angle\text{C5-C6-C7}$	120.74	120.55
$\angle\text{C6-C7-C8}$	118.65	117.90
$\angle\text{C7-C8-C9}$	120.75	122.33
$\angle\text{N10-C11-N12}$	119.80	123.86
$\angle\text{N10-C11-N13}$	117.01	114.81
$\angle\text{N12-C11-N13}$	123.18	121.33
$\angle\text{Ni-N3-C2}$	120.06	120.09
$\angle\text{Ni-N3-C9}$	133.53	132.94
$\angle\text{Ni-N12-C11}$	129.30	127.78
$\angle\text{Ni-N12-H12}$	115.85	117.16
Error promedio <sup>b</sup>	0.02	0.20
Desviación estándar	0.92	3.37
$\angle\Sigma\text{N10}$	360	
$\angle\Sigma\text{N12}$	359	359
$\angle\Sigma\text{N13}$	360	360

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Ångstrom (Å), ángulos de enlace en grados, ángulo sigma en grados.<sup>b</sup> Error = valor calculado - valor experimental

Tabla D.20

Diferencia en las longitudes y los ángulos de enlace,  $\delta^d$  y  $\delta^c$ , entre las especies desprotonadas,  $db$ , y la especie de referencia  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$ ,  $db$ 

	$[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H}1})_2]$		$[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H}10})_2]$	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$\delta^d$				
Ni-N3	-0.019	-0.021	-0.001	0.004
Ni-N12	-0.002	0.038	-0.013	-0.016
N1-C2	-0.040	-0.036	0.024	0.021
N1-C8	-0.010	-0.012	-0.015	-0.013
N3-C2	0.044	0.039	0.032	0.029
N3-C9	-0.023	-0.023	-0.016	-0.013
C4-C5	0.001	0.005	0.008	0.007
C4-C9	0.003	0.007	-0.005	-0.004
C5-C6	0.001	0.005	-0.009	-0.008
C6-C7	-0.001	0.002	0.007	0.007
C7-C8	0.005	0.010	-0.005	-0.005
C8-C9	0.020	0.020	0.012	0.010
C2-N10	0.022	0.023	-0.052	-0.046
N10-C11	-0.029	-0.029	-0.040	-0.036
C11-N12	0.001	0.007	0.023	0.022
C11-N13	0.019	0.021	0.019	0.017
N1-H1			-0.005	-0.004
C4-H4	0.002	0.003	0.000	0.001
C5-H5	0.002	0.003	0.001	0.001
C6-H6	0.002	0.003	0.001	0.002
C7-H7	0.001	0.002	0.001	0.001
N10-H10	-0.002	-0.008		
N12-H121	-0.002	-0.007	-0.003	-0.002
N13-H131	-0.003	-0.009	-0.004	-0.003
N13-H132	-0.003	-0.008	-0.004	-0.004
N3--N12	0.002	0.048	-0.005	-0.006
$\delta^c$				
$\angle\text{N3-Ni-N12}$	0.72	0.72	0.23	0.04
$\angle\text{N3-Ni-N3}'$	0.00	-0.02	0.00	0.00
$\angle\text{N3-Ni-N12}'$	-0.72	-0.77	-0.23	-0.09
$\angle\text{N12-Ni-N12}'$	0.00	0.02	0.00	0.02
$\angle\text{N1-C2-N3}$	4.68	4.69	-2.79	-2.51
$\angle\text{N1-C2-N10}$	-1.70	-2.07	-1.72	-2.27
$\angle\text{N1-C8-C7}$	-1.31	-1.39	0.64	0.63
$\angle\text{N1-C8-C9}$	3.11	3.22	-0.23	-0.23
$\angle\text{C2-N1-C8}$	-3.91	-3.97	1.50	1.43
$\angle\text{C2-N3-C9}$	-2.96	-2.96	0.92	0.74
$\angle\text{C2-N10-C11}$	1.73	1.80	-3.19	-3.56
$\angle\text{N3-C2-N10}$	-2.97	-2.60	4.51	4.76
$\angle\text{N3-C9-C4}$	0.63	0.66	0.05	0.04
$\angle\text{N3-C9-C8}$	-0.86	-0.96	0.51	0.44
$\angle\text{C4-C5-C6}$	-0.16	-0.09	-0.18	-0.07
$\angle\text{C4-C9-C8}$	0.22	0.38	-0.57	-0.41
$\angle\text{C5-C4-C9}$	0.47	0.24	0.76	0.47
$\angle\text{C5-C6-C7}$	-0.30	-0.21	-0.42	-0.28
$\angle\text{C6-C7-C8}$	1.54	1.30	0.79	0.48
$\angle\text{C7-C8-C9}$	-1.79	-1.65	-0.40	-0.22
$\angle\text{N10-C11-N12}$	1.31	1.69	4.96	5.57
$\angle\text{N10-C11-N13}$	0.54	0.57	-1.08	-1.27
$\angle\text{N12-C11-N13}$	-1.86	-2.26	-3.80	-4.30
$\angle\text{Ni-N3-C2}$	0.88	0.92	-1.89	-1.73
$\angle\text{Ni-N3-C9}$	1.60	1.45	0.74	0.62
$\angle\text{Ni-N12-C11}$	-0.57	-0.52	-1.89	-1.26
$\angle\text{Ni-N12-N13}$	-0.46	-0.48	1.57	1.02

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Ångstrom (Å), ángulos de enlace en grados (°).

Tabla D.21

Distribución de carga calculada por los métodos de Mulliken y NBO para las especies  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H1}})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H10}})_2]$ , al nivel RHF

	$[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H1}})_2]$				$[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H10}})_2]$			
	3-21G		6-31G		3-21G		6-31G	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
q(Ni)	1.268	1.564	1.348	1.552	1.243	1.559	1.339	1.553
q(N1)	-0.764	-0.633	-0.610	-0.627	-1.057	-0.683	-1.032	-0.653
q(C2)	1.056	0.685	0.864	0.642	1.161	0.799	0.962	0.749
q(N3)	-1.039	-0.859	-0.980	-0.843	-1.024	-0.840	-0.962	-0.819
q(C4)	-0.289	-0.289	-0.186	-0.286	-0.273	-0.270	-0.184	-0.264
q(C5)	-0.244	-0.258	-0.220	-0.257	-0.246	-0.258	-0.215	-0.255
q(C6)	-0.256	-0.270	-0.224	-0.267	-0.243	-0.250	-0.220	-0.247
q(C7)	-0.225	-0.231	-0.129	-0.227	-0.222	-0.271	-0.119	-0.265
q(C8)	0.197	0.115	0.075	0.110	0.375	0.161	0.318	0.146
q(C9)	0.309	0.135	0.232	0.124	0.289	0.154	0.205	0.144
q(N10)	-1.079	-0.736	-1.018	-0.697	-0.909	-0.799	-0.720	-0.780
q(C11)	1.247	0.848	1.115	0.792	1.108	0.820	0.932	0.772
q(N12)	-0.998	-1.029	-0.964	-1.023	-1.020	-1.080	-1.006	-1.088
q(N13)	-0.957	-0.917	-0.966	-0.913	-0.954	-0.908	-0.954	-0.906
q(H1)					0.379	0.451	0.397	0.458
q(H4)	0.228	0.230	0.204	0.232	0.261	0.250	0.237	0.252
q(H5)	0.218	0.230	0.177	0.232	0.233	0.238	0.192	0.240
q(H6)	0.225	0.234	0.184	0.236	0.237	0.240	0.196	0.241
q(H7)	0.245	0.245	0.214	0.246	0.241	0.243	0.214	0.244
q(H10)	0.390	0.450	0.410	0.456				
q(H121)	0.359	0.410	0.357	0.419	0.328	0.385	0.331	0.398
q(H131)	0.368	0.427	0.392	0.434	0.368	0.429	0.391	0.439
q(H132)	0.375	0.433	0.397	0.439	0.345	0.409	0.368	0.418

Tabla D.22

Poblaciones totales de Mulliken y naturales, en cada átomo de las especies  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H1}})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H10}})_2]$ , al nivel RHF (en  $e^-$ )

	$[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H1}})_2]$				$[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H10}})_2]$			
	3-21G		6-31G		3-21G		6-31G	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
Ni	26.732	26.436	26.652	26.448	26.757	26.441	26.661	26.447
N1	7.764	7.633	7.610	7.627	8.057	7.683	8.032	7.653
C2	4.944	5.315	5.136	5.358	4.839	5.201	5.038	5.251
N3	8.039	7.859	7.980	7.843	8.024	7.840	7.962	7.819
C4	6.289	6.289	6.186	6.286	6.273	6.270	6.184	6.264
C5	6.244	6.258	6.220	6.257	6.246	6.258	6.215	6.255
C6	6.256	6.270	6.224	6.267	6.243	6.250	6.220	6.247
C7	6.225	6.231	6.129	6.227	6.222	6.271	6.119	6.265
C8	5.803	5.885	5.925	5.890	5.625	5.839	5.682	5.854
C9	5.691	5.865	5.768	5.876	5.711	5.846	5.795	5.856
N10	8.079	7.736	8.018	7.697	7.909	7.799	7.720	7.780
C11	4.753	5.152	4.885	5.208	4.892	5.180	5.068	5.228
N12	7.998	8.029	7.964	8.023	8.020	8.080	8.006	8.088
N13	7.957	7.917	7.966	7.913	7.954	7.908	7.954	7.906
H1					0.621	0.549	0.603	0.542
H4	0.772	0.770	0.796	0.768	0.739	0.750	0.763	0.748
H5	0.782	0.770	0.823	0.768	0.767	0.762	0.808	0.760
H6	0.775	0.766	0.816	0.764	0.763	0.760	0.804	0.759
H7	0.755	0.755	0.786	0.754	0.759	0.757	0.786	0.756
H10	0.610	0.550	0.590	0.544				
H131	0.632	0.573	0.608	0.566	0.632	0.571	0.609	0.561
H132	0.625	0.567	0.603	0.561	0.655	0.591	0.632	0.582
H12	0.641	0.590	0.643	0.581	0.672	0.615	0.669	0.602

Tabla D.23

Energía total calculada,  $E_{\text{tot}}$  (u.a.), y parámetros estructurales<sup>a</sup> para la estructuras radical, al nivel HF

	[Ni(2gb <sup>+</sup> •)] <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	[Ni(2gb•)] <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	
	rad	pmg	
Multiplicidad	3	3	3
Nivel de cálculo	UHF/3-21G	ROHF/3-21G	UHF/3-21G
$E_{\text{tot}}$	-2652.3830	-2653.7789	-2653.7926
ZPE	233.349		242.707
Longitudes de enlace			
Ni-N3	1.862	1.975	2.052
Ni-N12	1.858	1.956	2.011
N1-C2	1.331	1.360	1.347
N1-C8	1.353	1.398	1.400
N3-C2	1.351	1.302	1.314
N3-C9	1.435	1.417	1.424
C4-C5	1.408	1.378	1.380
C4-C9	1.376	1.387	1.386
C5-C6	1.406	1.396	1.396
C6-C7	1.384	1.378	1.379
C7-C8	1.406	1.377	1.380
C8-C9	1.424	1.389	1.387
C2-N10	1.363	1.371	1.370
N10-C11	1.350	1.387	1.380
C11-N12	1.313	1.283	1.289
C11-N13	1.325	1.333	1.337
C4-H4	1.069	1.003	0.999
C5-H5	1.071	1.070	1.068
C6-H6	1.070	1.069	1.071
C7-H7	1.069	1.069	1.070
N10-H10	1.005	1.066	1.070
N12-H121	1.003	1.005	1.380
N13-H131	1.001	1.002	1.006
N13-H132	1.000	1.008	0.999
N3--N12	2.617	1.000	0.999
Error promedio <sup>c</sup>	0.001	0.010	0.019
Desviación estándar	0.025	0.027	0.048
Ángulos de enlace			
∠N3-Ni-N12	89.38	87.76	85.78
∠N3-Ni-N3'	180.00	180.00	180.00
∠N3-Ni-N12'	90.61	92.23	94.22
∠N12-Ni-N12'	180.00	180.00	180.00
∠N1-C2-N3	115.78	112.04	112.52
∠N1-C2-N10	119.65	121.04	120.40
∠N1-C8-C7	128.92	131.91	131.63
∠N1-C8-C9	109.72	105.58	105.55
∠C2-N1-C8	105.26	107.71	107.73
∠C2-N3-C9	103.26	106.64	105.60
∠C2-N10-C11	124.24	124.15	125.14
∠N3-C2-N10	124.47	126.48	127.05
∠N3-C9-C4	133.53	131.80	131.60
∠N3-C9-C8	105.67	107.85	108.44
∠C4-C5-C6	121.78	121.25	121.40
∠C4-C9-C8	120.57	120.28	119.91
∠C5-C4-C9	117.71	117.63	117.91
∠C5-C6-C7	120.75	121.45	121.02
∠C6-C7-C8	117.71	116.89	116.91
∠C7-C8-C9	121.26	122.45	122.78
∠N10-C11-N12	119.12	119.53	119.91
∠N10-C11-N13	117.77	115.78	114.70
∠N12-C11-N13	123.10	124.68	125.38
Error promedio <sup>c</sup>	0.03	0.18	0.20
Desviación estándar	1.73	0.98	1.21
∠ΣN10	360	360	360
∠ΣN12	360	360	360
∠ΣN13	360	360	360

<sup>a</sup> Longitud de enlace en Ångstrom (Å), ángulos de enlace en grados, ángulo sigma en grados.

Tabla D.24

Distribución de carga calculada por los métodos de Mulliken y NBO para la estructuras radical

	$Ni(2gb^{\bullet})_2^{2+}$		$[Ni(2gb^{\bullet})_2]^{2+}$		UHF/3-21G//ROHF/3-21G		UHF	
	UHF/3-21G		ROHF/3-21G		Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO				
q(Ni)	1.415	1.608	1.350	1.675	1.384	1.673	1.340	1.680
q(N1)	-0.637	-0.415	-1.042	-0.667	-1.042	-0.667	-1.042	-0.667
q(C2)	1.172	0.801	1.303	0.807	1.303	0.807	1.303	0.805
q(N3)	-1.001	-0.823	-1.012	-0.801	-1.012	-0.801	-1.012	-0.796
q(C4)	-0.270	-0.260	-0.263	-0.264	-0.263	-0.264	-0.263	-0.263
q(C5)	-0.197	-0.147	-0.228	-0.225	-0.227	-0.225	-0.228	-0.224
q(C6)	-0.238	-0.244	-0.223	-0.209	-0.224	-0.209	-0.222	-0.210
q(C7)	-0.162	-0.150	-0.198	-0.242	-0.199	-0.242	-0.199	-0.243
q(C8)	0.235	0.155	0.367	0.161	0.365	0.161	0.367	0.158
q(C9)	0.318	0.180	0.260	0.122	0.254	0.122	0.260	0.125
q(N10)	-1.086	-0.717	-1.082	-0.752	-1.085	-0.752	-1.082	-0.748
q(C11)	1.279	0.861	1.252	0.860	1.255	0.860	1.254	0.861
q(N12)	-1.019	-1.052	-0.999	-1.050	-1.010	-1.050	-1.000	-1.050
q(N13)	-0.951	-0.891	-0.944	-0.903	-0.945	-0.903	-0.944	-0.902
q(H1)			0.412	0.473	0.412	0.473	0.412	0.472
q(H4)	0.285	0.259	0.259	0.248	0.259	0.248	0.259	0.246
q(H5)	0.303	0.266	0.284	0.265	0.284	0.265	0.284	0.264
q(H6)	0.312	0.277	0.298	0.273	0.299	0.273	0.298	0.273
q(H7)	0.327	0.282	0.294	0.271	0.294	0.271	0.294	0.272
q(H10)	0.441	0.488	0.412	0.466	0.413	0.466	0.412	0.463
q(H121)	0.369	0.414	0.373	0.422	0.373	0.422	0.375	0.420
q(H131)	0.404	0.455	0.400	0.453	0.400	0.453	0.400	0.451
q(H132)	0.406	0.458	0.403	0.456	0.404	0.456	0.403	0.455

Tabla D.25

Poblaciones totales de Mulliken y naturales ( $e^-$ ), en cada átomo de las especies **rad** y **pmg** con la base 3-21G

Átomo	<b>rad</b>		<b>pmg</b>	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
Ni	26.585	26.392	26.672	26.410
N1	7.637	7.415	7.684	7.502
C2	4.828	5.199	4.858	5.230
N3	8.001	7.823	8.022	7.837
C4	6.270	6.260	6.300	6.334
C5	6.197	6.147	6.154	6.047
C6	6.238	6.244	6.256	6.276
C7	6.162	6.150	6.151	6.154
C8	5.765	5.845	5.705	5.789
C9	5.682	5.820	5.642	5.773
N10	8.086	7.717	8.079	7.706
C11	4.721	5.139	4.733	5.145
N12	8.019	8.052	8.008	8.036
N13	7.951	7.891	7.946	7.896
H4	0.715	0.741	0.715	0.735
H5	0.697	0.734	0.681	0.727
H6	0.688	0.723	0.681	0.714
H7	0.673	0.718	0.665	0.709
H10	0.559	0.512	0.559	0.512
H12	0.631	0.586	0.632	0.583
H131	0.596	0.545	0.593	0.543
H132	0.594	0.542	0.600	0.547

Tabla D.26

Ocupaciones de Lewis y no Lewis de las distintas capas electrónicas, población de resonancia,  $P^*$ , y porcentaje de ocupación, % $P$ 

	<b>rad</b>						<b>pmg</b>					
	$\alpha$			$\beta$			$\alpha$			$\beta$		
	$Ne^-$	$P$	% $P$	$Ne^-$	$P$	%	$Ne^-$	$P$	% $P$	$Ne^-$	$P$	%
Lewis												
Core	35	34.983	99.95	35	34.983	99.95	35	34.983	99.95	35	34.983	99.95
Valence	70	66.939	95.63	68	63.766	93.77	71	68.541	96.54	69	66.513	96.40
Total	105	101.921	97.07	103	98.749	95.87	106	103.524	97.66	104	101.496	97.59
No Lewis												
Valence		2.927	2.79		4.102	3.98		2.328	2.20		2.366	2.28
Rydberg		0.151	0.14		0.149	0.15		0.148	0.14		0.138	0.13
Total		3.079	2.93		4.251	4.13		2.476	2.34		2.504	2.41

$$P^* = P_{total} - P^{*w}_{total}$$

Tabla D.27

Ocupación electrónica,  $P_{\phi}$  (e<sup>-</sup>) y energías,  $E^{\phi}$  (eV), de cada OEN tipo  $\sigma$ , para la especie **rad** (UHF/3-21G)

NBO	$\alpha$		$\beta$		$P_{\phi}^{\alpha\beta}$ (a)
	$P_{\phi}$	$E^{\phi}$	$P_{\phi}$	$E^{\phi}$	
<i>Enlaces (<math>\sigma</math>)</i>					
N1-C2	0.994	-1.4083	0.994	-1.3758	1.988
N1-C8	0.991	-1.3417	0.991	-1.3252	1.983
N3-C2	0.994	-1.3845	0.994	-1.3793	1.989
N3-C9	0.990	-1.2428	0.990	-1.2410	1.980
C4-C5	0.989	-1.1531	0.988	-1.1431	1.977
C4-C9	0.989	-1.2140	0.989	-1.2116	1.978
C5-C6	0.991	-1.1421	0.991	-1.1374	1.983
C6-C7	0.990	-1.1570	0.990	-1.1553	1.980
C7-C8	0.989	-1.1777	0.989	-1.1632	1.977
C8-C9	0.989	-1.1791	0.988	-1.1644	1.977
C2-N10	0.993	-1.3904	0.985	-1.3617	1.978
N10-C11	0.992	-1.4088	0.918	-1.2095	1.911
C11-N12	0.995	-1.4345	0.995	-1.4322	1.990
C11-N13	0.997	-1.4285	0.997	-1.4284	1.993
<i>Pares libres (<math>n^{\circ}</math>)</i>					
N3	0.933	-0.8813	0.936	-0.8858	1.869
N12	0.930	-0.8558	0.927	-0.8532	1.857
<i>Antienlaces (<math>\sigma^*</math>)</i>					
N1-C2	0.009	0.4714	0.009	0.4946	0.019
N1-C8	0.008	0.4830	0.007	0.4907	0.016
N3-C2	0.015	0.4401	0.016	0.4405	0.031
N3-C9	0.012	0.3517	0.013	0.3662	0.025
C4-C5	0.007	0.5870	0.007	0.5923	0.014
C4-C9	0.010	0.6318	0.010	0.6315	0.021
C5-C6	0.007	0.6044	0.007	0.6065	0.014
C6-C7	0.007	0.6461	0.007	0.6480	0.013
C7-C8	0.011	0.5926	0.011	0.6059	0.022
C8-C9	0.017	0.5195	0.017	0.5269	0.034
C2-N10	0.018	0.4127	0.019	0.4231	0.036
N10-C11	0.018	0.4398	0.020	0.4867	0.038
C11-N12	0.009	0.5296	0.009	0.5287	0.017
C11-N13	0.012	0.4972	0.012	0.4970	0.024

$$^a P_{\phi_j}^{\alpha\beta} \approx P_{\phi_j}^{\alpha} + P_{\phi_j}^{\beta}$$

Tabla D.28

Ocupación electrónica,  $P_{\phi}$  (e<sup>-</sup>) y energías,  $E^{\phi}$  (eV), de cada OEN  $\pi$ , para la especie **rad** (UHF/3-21G)

NBO	$\alpha$		$\beta$		$P_{\phi}^{\alpha\beta}$ (a)
	$P_{\phi}$	$E^{\phi}$	$P_{\phi}$	$E^{\phi}$	
<i>Enlaces (<math>\pi</math>)</i>					
N1-C8	0.896	-0.6947	0.877	-0.5979	1.773
N3-C2	0.972	-0.7193	0.952	-0.7091	1.924
C4-C9	0.851	-0.5955	0.903	-0.5957	1.754
C5-C6	0.850	-0.5555	0.826	-0.5264	1.675
N10...N12 <sup>(b)</sup>			0.799	-0.5421	0.342
<i>Pares libres (<math>n^{\circ}</math>)</i>					
N1	0.972	-0.8235	0.970	-0.7765	1.942
C7	0.697	-0.4250	0.220	-0.1227	0.917
N10	0.873	-0.6801	0.565	-0.0428	1.438
C11	0.375	-0.3243	0.383	-0.3295	0.758
N12	0.810	-0.5647			0.810
N13	0.883	-0.6422	0.881	-0.6408	1.764
<i>Antienlaces (<math>\pi^*</math>)</i>					
N1-C8	0.274	-0.1521	0.023	-0.0323	0.297
N3-C2	0.215	-0.1925	0.160	-0.1560	0.375
C4-C9	0.158	-0.0583	0.076	-0.0365	0.235
C5-C6	0.139	-0.0270	0.080	-0.0061	0.219
N10...N12			0.342	0.3251	0.799

$$^a P_{\phi_j}^{\alpha\beta} \approx P_{\phi_j}^{\alpha} + P_{\phi_j}^{\beta}$$

<sup>b</sup> N10...N12 no es un enlace; sin embargo, ambos átomos comparten la población electrónica.



Tabla D.29

Ocupación electrónica,  $P_{\phi}$  ( $e^{-}$ ) y energías,  $E^{\phi}$  (eV), de cada OEN tipo  $\sigma$ , para la especie **pmg** (UHF/3-21G)

	$\alpha$		$\beta$		$P_{\phi}^{\alpha\beta}$ (a)
	$P_{\phi}$	$E^{\phi}$	$P_{\phi}$	$E^{\phi}$	
<i>Enlaces (<math>\sigma</math>)</i>					
N1-C2	0.994	-36.8299	0.994	-36.8324	1.988
N1-C8	0.991	-33.8553	0.991	-33.8656	1.982
N3-C2	0.993	-37.9681	0.993	-37.9588	1.987
N3-C9	0.989	-32.9727	0.989	-32.9848	1.978
C4-C5	0.988	-30.4720	0.988	-30.4739	1.975
C4-C9	0.987	-31.1134	0.987	-31.1124	1.974
C5-C6	0.990	-29.9803	0.990	-29.9833	1.980
C6-C7	0.987	-30.3221	0.987	-30.3194	1.975
C7-C8	0.987	-31.2136	0.987	-31.2132	1.973
C8-C9	0.984	-31.1293	0.984	-31.1279	1.969
C2-N10	0.993	-37.0386	0.993	-37.0384	1.987
N10-C11	0.992	-36.5583	0.992	-36.5553	1.984
C11-N12	0.996	-39.6826	0.996	-39.6969	1.992
C11-N13	0.997	-38.0015	0.997	-37.9896	1.993
<i>Pares libres (<math>n^{\circ}</math>)</i>					
N3	0.947	-21.4391	0.940	-20.9258	1.887
N12	0.941	-21.2760	0.935	-20.8747	1.876
<i>Antienlaces (<math>\sigma^*</math>)</i>					
N1-C2	0.013	0.1677	0.013	0.1637	0.026
N1-C8	0.012	0.1358	0.012	0.1336	0.023
N3-C2	0.008	0.1115	0.008	0.1101	0.015
N3-C9	0.011	0.1244	0.011	0.1239	0.022
C4-C5	0.008	0.1484	0.008	0.1486	0.016
C4-C9	0.011	0.1990	0.011	0.1975	0.022
C5-C6	0.008	0.1414	0.008	0.1414	0.016
C6-C7	0.008	0.1442	0.008	0.1442	0.016
C7-C8	0.011	0.1983	0.011	0.1980	0.022
C8-C9	0.014	0.2437	0.014	0.2417	0.029
C2-N10	0.015	0.1682	0.014	0.1668	0.029
N10-C11	0.020	0.2247	0.020	0.2203	0.040
C11-N12	0.008	0.1223	0.007	0.1178	0.015
C11-N13	0.014	0.1892	0.014	0.1794	0.028

Tabla D.30

Ocupación electrónica,  $P_{\phi}$  ( $e^{-}$ ) y energías,  $E^{\phi}$  (eV), de cada OEN tipo  $\pi$ , para la especie **pmg** (UHF/3-21G)

	$\alpha$		$\beta$		$P_{\phi}^{\alpha\beta}$ (a)
	$P_{\phi}$	$E^{\phi}$	$P_{\phi}$	$E^{\phi}$	
<i>Enlaces (<math>\pi</math>)</i>					
N3-C2	0.963	-18.3557	0.959	-18.2106	1.922
C4-C5	0.856	-12.0770	0.856	-12.1281	1.712
C6-C7	0.844	-11.6758	0.843	-11.6292	1.687
C8-C9	0.834	-12.3826	0.835	-12.4084	1.669
C11-N12	0.995	-19.5588	0.995	-19.5301	1.989
<i>Pares libres (<math>n^{\circ}</math>)</i>					
N1	0.835	-13.8140	0.835	-13.8177	1.670
N10	0.880	-15.7902	0.880	-15.8047	1.760
N13	0.889	-15.3058	0.890	-15.3405	1.779
<i>Antienlaces (<math>\pi^*</math>)</i>					
N3-C2	0.202	-0.8074	0.206	-0.8244	0.408
C4-C5	0.152	-0.0947	0.154	-0.0925	0.306
C6-C7	0.143	-0.0454	0.143	-0.0474	0.286
C8-C9	0.221	-0.3979	0.220	-0.3959	0.441
C11-N12	0.173	-0.6306	0.172	-0.6210	0.345

Tabla D.31

Energías de perturbación de segundo orden,  $E^{(2)}$  (kcal/mol), para  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H}\bullet})_2]^{2+}$  al nivel UHF/3-21G<sup>a</sup>

Donador	Tipo	Aceptor	Tipo	$\alpha$	$\beta$
N3	$n^{\sigma}$	Ni	$n^{\sigma^*}(\chi^2-y^2)$	8.7	12.0
N3	$n^{\sigma}$	Ni	$n^*(4s)$	37.9	35.0
N12	$n^{\sigma}$	Ni	$n^{\sigma^*}(\chi^2-y^2)$	11.2	7.7
N12	$n^{\sigma}$	Ni	$n^*(4s)$	40.4	43.4
N10	$n^{\pi}$	C11	$n^*(\pi)$	55.4	
N10	$n^{\pi}$	N3-C2	$\pi^*$	36.1	
N10	$n^{\pi}$	N10...N12	$n^*(\pi)\dots n^*(\pi)$		875.5
N10	$n^{\pi}$	N10-C11	$\pi^*$		19.7
N12	$n^{\pi}$	C11	$n^*(\pi)$		80.1
N12	$n^{\pi}$	C11	$n^*(\pi)$	143.9	
N13	$n^{\pi}$	C11	$n^*(\pi)$	79.8	
N1-C8	$\pi$	N3-C2	$\pi^*$	45.42	24.2
N1-C8	$\pi$	C4-C9	$\pi^*$		20.9
N1-C8	$\pi$	C11	$n^*(\pi)$		28.1
N3-C2	$\pi$	C11	$n^*(\pi)$		154.7
C4-C9	$\pi$	N1-C8	$\pi^*$	40.1	
C4-C9	$\pi$	N3-C2	$\pi^*$	11.0	
C4-C9	$\pi$	C5-C6	$\pi^*$		31.1
C5-C6	$\pi$	C4-C9	$\pi^*$	46.0	
C5-C6	$\pi$	C11	$n^*(\pi)$		77.0
C7	$n^{\pi}$	N1-C8	$\pi^*$	105.5	
C2-N10	$\sigma$	N10...N12	$n^*(\pi)\dots n^*(\pi)$		11.56
N10-C11	$\sigma$	N10...N12	$n^*(\pi)\dots n^*(\pi)$		92.5
N10...N12	$n^{\pi}\dots n^{\pi}$	Ni	$n^{\sigma^*}(\chi^2-y^2)$		18.7
N10...N12	$n^{\pi}\dots n^{\pi}$	N10-C11	$\sigma^*$		12.1

<sup>a</sup> Solamente se dan resultados para una unidad simétrica molecular.

Tabla D.32

Energías de perturbación de segundo orden,  $E^{(2)}$  (kcal/mol), para  $[\text{Ni}(\text{2gb}^{\text{H}\bullet})_2]^{2+}$  al nivel UHF/3-21G<sup>a</sup>

Donador	Tipo	Aceptor	Tipo	$\alpha$	$\beta$
N3	$n^{\sigma}$	Ni	$n^{\sigma^*}(\chi^2-y^2)$		5.9
N3	$n^{\sigma}$	Ni	$n^*(4s)$	27.4	27.3
N12	$n^{\sigma}$	Ni	$n^{\sigma^*}(\chi^2-y^2)$		5.7
N12	$n^{\sigma}$	Ni	$n^*(4s)$	32.4	32.6
N1	$n^{\pi}$	N3-C2	$\pi^*$	56.6	57.6
N1	$n^{\pi}$	C8-C9	$\pi^*$	22.3	19.3
N10	$n^{\pi}$	N3-C2	$\pi^*$	34.4	34.4
N10	$n^{\pi}$	C11-N12	$\pi^*$	35.5	35.5
N13	$n^{\pi}$	C11-N12	$\pi^*$	55.9	55.0
N3-C2	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	10.16	12.2
C4-C5	$\pi$	C6-C7	$\pi^*$	21.8	15.5
C4-C5	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	17.2	23.4
C6-C7	$\pi$	C4-C5	$\pi^*$	16.9	23.7
C6-C7	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	26.5	19.5
C8-C9	$\pi$	N3-C2	$\pi^*$		8.0
C8-C9	$\pi$	C4-C5	$\pi^*$	20.7	15.0
C8-C9	$\pi$	C6-C7	$\pi^*$	14.1	19.6

<sup>a</sup> Solamente se dan resultados para una unidad simétrica molecular.



# RESULTADOS DEL ESTUDIO EN DISOLUCIÓN DEL 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL

## APÉNDICE E

Con el fin de determinar los efectos del disolvente sobre la estructura del 2gb, se realizó un breve estudio del isómero AI empleando el modelo del polarizado continuo (PCM, *polarizable continuum model*),<sup>180-192</sup> el cual incorpora los efectos del disolvente empleando los principios de la mecánica cuántica lo que lo hace uno de los métodos (con una descripción continua del disolvente) más exactos.<sup>180-181</sup> PCM define una cavidad molecular realista formada a partir de la unión de esferas centradas sobre cada uno de los átomos del soluto (figuras E1) incluyendo al soluto en la cavidad y de esta forma éste es inmerso en el dieléctrico, al tiempo que coloca los efectos del disolvente dentro de dicha cavidad. De esta manera calcula de una forma completamente aproximada, mediante un tratamiento más exacto, la interacción electrostática con el medio circundante. La molécula de soluto situada en la cavidad, es rodeada por el dieléctrico polarizado infinito (figura E.2), así el *hamiltoniano molecular* es modificado por la presencia del disolvente (ec. 3.28).

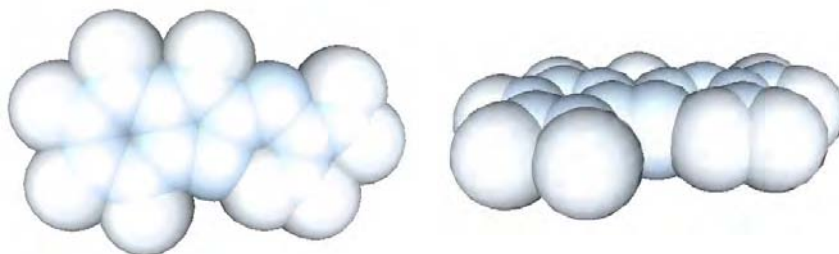


Figura E.1. Dos perspectivas de la cavidad modelada por PCM para la molécula del isómero AI del 2gb.

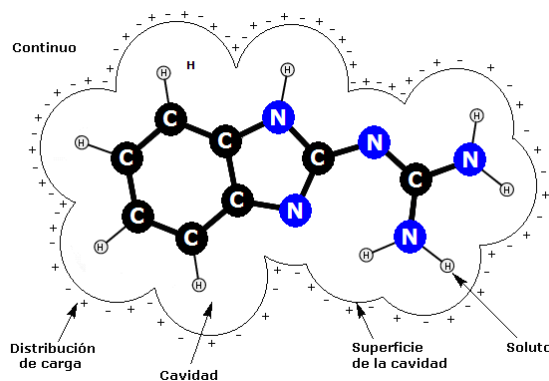


Figura E.2. Modelo de la cavidad y las cargas virtuales PCM para el isómero AI.

El medio dieléctrico al ser perturbado por la presencia del soluto se polariza y las cargas distribuidas sobre la superficie inducen un campo de reacción, y es ese efecto del campo el cual es modelado por un conjunto de cargas virtuales o cargas de polarización inducidas distribuidas convenientemente sobre la superficie del dieléctrico (ver 3.4.1).

A continuación se dan los resultados más relevantes obtenidos de los cálculos efectuados para el isómero AI con los disolventes agua (H<sub>2</sub>O), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), metanol (MetOH) y etanol (EtOH), específicamente en los cambios ocurridos en la geometría.

En la tabla E.1 se listan las longitudes de enlace obtenidas al nivel RHF/3-21G empleando PCM. Los resultados muestran las mayores variaciones en los enlaces (entre átomos pesados) que involucran a los átomos de nitrógeno, N1, N3, N10, N12 y N13, figura E.3. La tendencia encontrada fue C11-N13 > N3-C2 ≈ C2-N10 > N10-C11 ≈ C11-N12. Para el enlace C11-N13, hubo un acortamiento del orden de 10<sup>-2</sup> Å en agua (0.013 Å), metanol (0.012 Å) y etanol (0.012 Å), en tanto que en DMSO y THF fue del orden de 10<sup>-3</sup> (0.009 Å y 0.008 Å, respectivamente). Para el resto de los enlaces N-C, los cambios fueron del orden de 10<sup>-3</sup> Å, en N3-C2 alargamiento en todos los disolventes; en N10-C11 acortamiento en DMSO y THF y alargamiento en H<sub>2</sub>O, MetOH y EtOH; y en C2-N10 y C11-N12 acortamiento en cualquiera de los disolventes. Respecto a los enlaces C-C las variaciones fueron de 0.001 Å o nulas. Respecto a los enlaces C-H y N-H, la tendencia en las variaciones fue muy similares (excepto en el enlace C4-H4) y del orden de 10<sup>-3</sup> Å. Las longitudes de enlace C-H no tuvieron variación con DMSO y THF, con H<sub>2</sub>O hubo un incremento de 0.001 Å en los tres enlaces, con MetOH y EtOH los enlaces C5-H5 y C6-H6 se alargaron por 0.001 Å y el enlace C7-H7 fue mayor por 0.001 Å con MetOH y por 0.002 Å con EtOH.

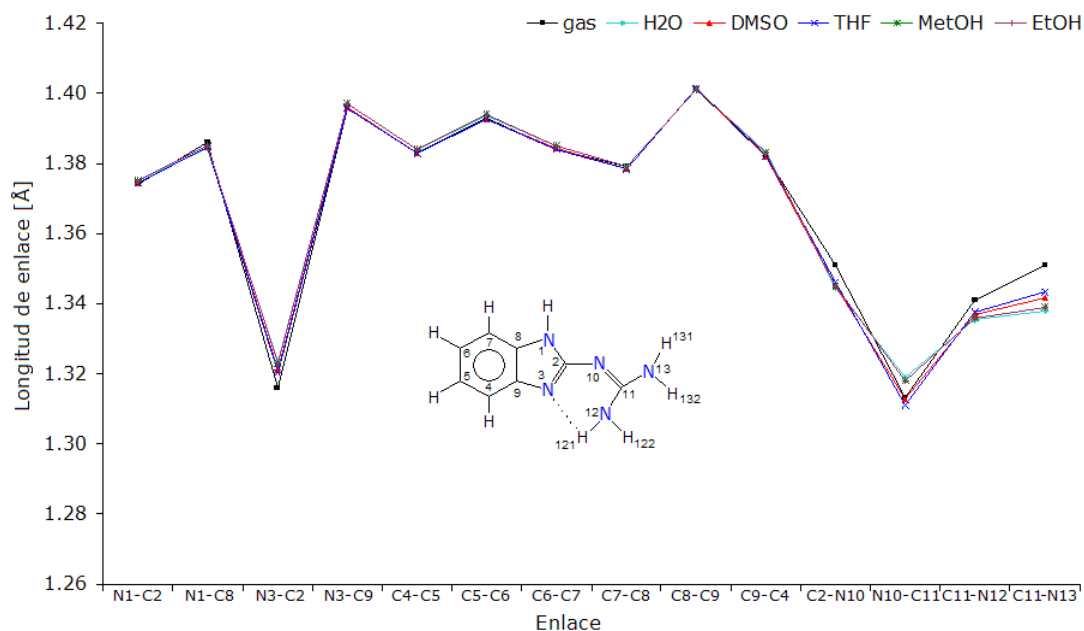


Figura E.3. Gráfica que muestra las tendencias de las longitudes de enlace en el isómero AI en los diferentes disolventes empleados.

El enlace C4-H4 es el que presenta cierta discordancia entre los distintos disolventes: con DMSO y THF no varía, con agua se alarga 0.002 Å y con metanol y etanol éste se acorta por 0.068 Å. Este es un dato notable, pues en el análisis de los compuestos de coordinación  $[\text{Co}(\text{2gb})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{2gb})_2]^{2+}$  se había determinado que el C4 se veía afectado por la coordinación, aún cuando en aquellos casos se trata de los isómeros BVIII y BIV, respectivamente.

Al analizar la variación en el enlace por puente de hidrógeno intramolecular (N3:---H121) en el isómero AI, se observa una variación del orden de  $10^{-2}$  Å y presenta la siguiente tendencia de alargamiento del mismo:  $\text{H}_2\text{O} > \text{MetOH} > \text{EtOH} > \text{DMSO} > \text{THF}$  (figura E.4). Con los disolventes polares próticos el enlace se alarga el doble que con los no próticos:

$$\delta_d(\text{H}_2\text{O}) \approx \delta_d(\text{MetOH}) \approx \delta_d(\text{EtOH}) = 2 \delta_d(\text{DMSO}) \approx \delta_d(\text{THF}).$$

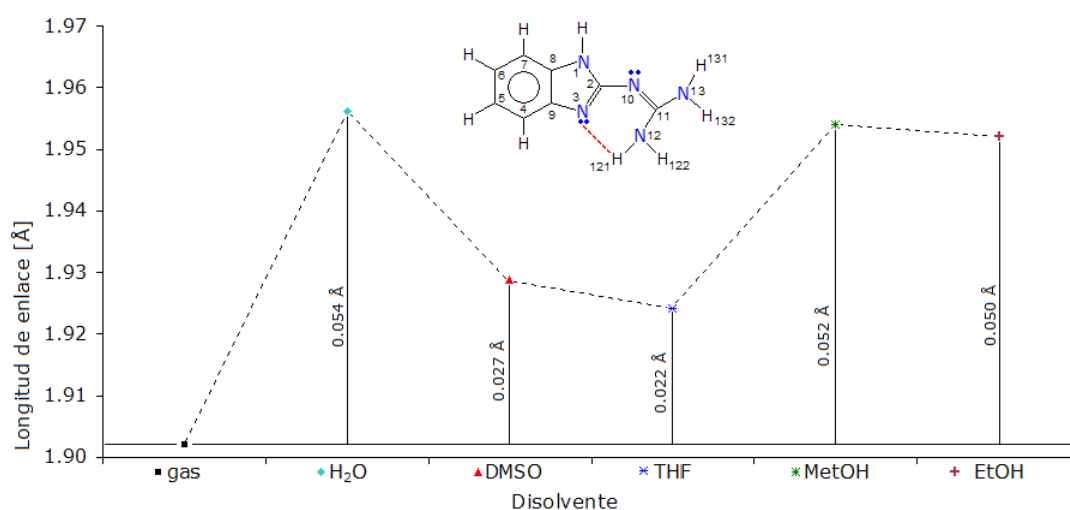


Figura E.4. Gráfica que muestra la diferencia en la longitud del enlace por puente de hidrógeno del isómero AI en los diferentes disolventes.

Otro parámetro a analizar es la distribución carga atómica, y en este apéndice se comparan las cargas obtenidos por el método de Mulliken,<sup>166-169</sup> al nivel RHF/3-21G con los distintos disolventes (tabla E.3, figura E.5). En todos los disolventes hay un incremento en la densidad de carga con respecto al estado gaseoso. El mayor cambio se da en los átomos de C4 ( $\delta^q = -0.037$ ) y N10 ( $\delta^q = -0.037$ ), con las siguientes tendencias:

$$\text{C4: } \delta^q(\text{H}_2\text{O}) > \delta^q(\text{MetOH}) \approx \delta^q(\text{EtOH}) = \delta^q(\text{DMSO}) > \delta^q(\text{THF})$$

$$\text{N10: } \delta^q(\text{H}_2\text{O}) > \delta^q(\text{DMSO}) = \delta^q(\text{MetOH}) \approx \delta^q(\text{EtOH}) \approx \delta^q(\text{THF}).$$

Para dar conclusiones respecto al cambio en la carga, es necesario hacer un análisis más profundo de los resultados, lo cual no es el objetivo de este trabajo, sin embargo, se pretende hacer en un futuro.

Finalmente, se puede decir que si bien la geometría del isómero AI se ve ligeramente modificada por la presencia de disolvente polares próticos, principalmente, los cambios no son mayores al orden de  $10^{-2}$  Å.

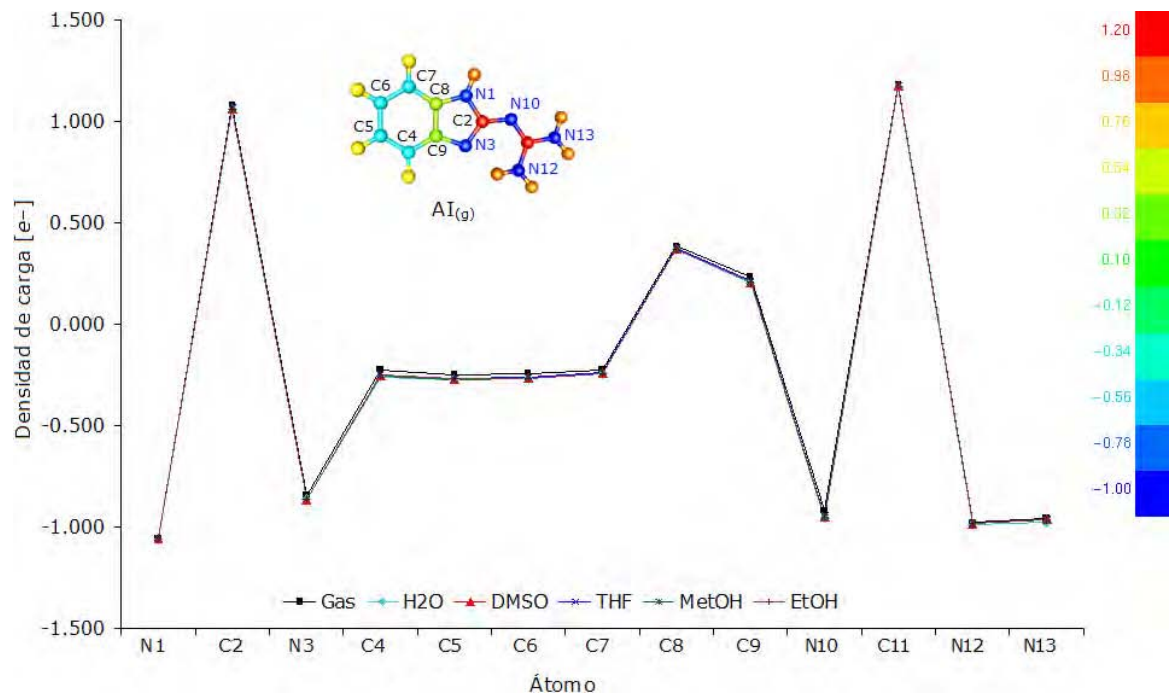


Figura E.5. Gráfica que muestra las tendencias en la densidad de carga.

Tabla E.1

Energía total calculada,  $E_{tot}$  (u.a.), y longitudes de enlace (Å), al nivel RHF/3-21G, para la optimización total del isómero AI

	gas	H <sub>2</sub> O	DMSO	THF	METOH	ETOH
$E_{tot}$	-577.2260	-577.2551	-577.2419	-577.2389	-577.2592	-577.2537
Longitudes de enlace (Å)						
N1-C2	1.374	1.375	1.375	1.374	1.375	1.375
N1-C8	1.386	1.384	1.385	1.385	1.385	1.385
N3-C2	1.316	1.323	1.321	1.320	1.323	1.323
N3-C9	1.396	1.397	1.396	1.396	1.397	1.397
C4-C5	1.383	1.384	1.383	1.383	1.384	1.384
C5-C6	1.393	1.393	1.393	1.393	1.394	1.394
C6-C7	1.384	1.385	1.384	1.384	1.385	1.385
C7-C8	1.379	1.379	1.378	1.378	1.379	1.379
C8-C9	1.401	1.401	1.402	1.401	1.401	1.401
C9-C4	1.382	1.383	1.382	1.382	1.383	1.383
C2-N10	1.351	1.344	1.345	1.346	1.345	1.345
N10-C11	1.313	1.319	1.313	1.311	1.318	1.318
C11-N12	1.341	1.335	1.337	1.338	1.336	1.336
C11-N13	1.351	1.338	1.342	1.343	1.339	1.339
C4-H	1.071	1.073	1.071	1.071	1.003	1.003
C5-H	1.072	1.073	1.072	1.072	1.073	1.073
C6-H	1.072	1.073	1.072	1.072	1.073	1.073
C7-H	1.071	1.072	1.072	1.072	1.073	1.073
N1-H1	0.994	1.003	0.997	0.996	1.003	1.003
N12-H121	1.011	1.006	1.007	1.008	1.006	1.006
N12-H122	0.995	1.003	0.998	0.997	1.003	1.003
N13-H131	0.994	1.004	0.997	0.997	1.003	1.003
N13-H132	0.996	1.003	0.997	0.996	1.003	1.003
N " " " H	1.902	1.956	1.929	1.924	1.954	1.952

Tabla E.2

Polaridad y proticidad de los disolventes utilizados en el estudio.

Nombre		Fórmula	Tipo de disolvente
Agua		H <sub>2</sub> O	Polar prótico
Dimetilsulfóxido	DMSO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	Polar aprótico
Tetrahidrofurano	THF	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Polar aprótico
Metanol	MetOH	CH <sub>3</sub> OH	Polar prótico
Etanol	EtOH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Polar prótico



Tabla E.3

Resultados de distribución de carga (de Mulliken, Löwdin y NBO) al nivel RHF/3-21G de la optimización total del isómero AI en los disolventes MeOH y EtOH

	Gas	H2O	DMSO	THF	MetOH	EtOH
N1	-1.055	-1.060	-1.055	-1.055	-1.054	-1.054
C2	1.078	1.058	1.064	1.067	1.061	1.062
N3	-0.844	-0.861	-0.864	-0.860	-0.860	-0.860
C4	-0.224	-0.260	-0.253	-0.247	-0.253	-0.253
C5	-0.251	-0.274	-0.271	-0.268	-0.271	-0.271
C6	-0.242	-0.269	-0.266	-0.261	-0.266	-0.265
C7	-0.223	-0.246	-0.240	-0.237	-0.241	-0.241
C8	0.385	0.368	0.373	0.376	0.371	0.371
C9	0.232	0.204	0.207	0.212	0.207	0.207
N10	-0.919	-0.956	-0.952	-0.947	-0.952	-0.951
C11	1.178	1.169	1.173	1.175	1.174	1.175
N12	-0.978	-0.988	-0.983	-0.982	-0.981	-0.981
N13	-0.958	-0.978	-0.964	-0.964	-0.964	-0.964
H1	0.374	0.416	0.400	0.395	0.401	0.400
H4	0.244	0.271	0.261	0.258	0.261	0.261
H5	0.230	0.255	0.257	0.252	0.257	0.256
H6	0.232	0.257	0.260	0.254	0.259	0.258
H7	0.235	0.270	0.271	0.263	0.270	0.269
H12a	0.442	0.425	0.428	0.431	0.427	0.428
H12b	0.342	0.397	0.381	0.374	0.381	0.380
H13a	0.347	0.402	0.388	0.386	0.390	0.389
H13b	0.376	0.402	0.384	0.378	0.384	0.384
$\Sigma$ N1H	-0.681	-0.645	-0.654	-0.660	-0.653	-0.654
$\Sigma$ N12H <sub>2</sub>	1.321	-0.167	1.325	1.325	1.323	1.323
$\Sigma$ N13H <sub>2</sub>	-0.613	-0.175	-0.607	-0.608	-0.604	-0.604

## REFERENCIAS

---

1. Pratt, W.B. "Quimioterapia de la infección". Fondo Educativo Interamericano. EUA, 1981.
2. S. E. Castillo-Blum, N. Barba-Behrens, *Coord. Chem. Rev.* 2000, 196, 3.
3. Téllez, F. López-Sandoval, H. Castillo-Blum, S.E., Barba-Behrens, N. *ARKIVOC*, 2008(v), 245.
4. N. Barba-Behrens, A. Vázquez Olmos. Dpto. de Química Inorgánica. DEPg. Facultad de Química. UNAM. CU, México. (Comunicación personal, 1995-2016).
5. N., Barba-Behrens, A., Vázquez-Olmos, S.E., Castillo-Blum, G. Höjer, S. Meza-Höjer, R.M. Hernández, M.J. Rosales-Hoz, R. Vicente, A. Escuer, *Trans. Metal Chem.* 1996, 21, 31.
6. A. Vázquez-Olmos, "Estudio de la relación magneto-estructural en compuestos de Ni(II) y Cu(II) con un ligante bencimidazólico sustituido", Tesis de doctorado, Dpto. de Química Inorgánica y Nuclear, DEPg, Facultad de Química, UNAM. 1998.
7. A.E. Cenicerós-Gómez, N. Barba-Behrens, M.E. Quiroz-Castro, S. Bernès, H. Nöth, S.E. Castillo-Blum, *Polyhedron* 2000, 19, 1821.
8. A.E. Cenicerós-Gómez, N. Barba-Behrens, S. Bernès, H. Nöth, S.E. Castillo-Blum, *Inorg. Chim. Acta* 2000, 304, 230.
9. N. Andrade-López, A. Ariza-Castolo, R. Contreras, A. Vázquez-Olmos, N. Barba-Behrens, H. Tlahuext, *Heteroatom Chem.* 1997, 8, 397.
10. R. Ziegelbauer, *Chem. Zentr.* 1897, I, 68, 91.
11. G. Pellizzari, *Chem. Zentr.* 1921, III, 92, 526.
12. A.K. Banerjee, and S.P. Ghosh, *J. Indian Chem. Soc.* 1961, 38, 237.
13. M.R. Grimmett, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*: V5, Part. 4A, Cap. 4.06, p. 445. Edit. Kevin T. Potts, Pergamon Press, 1<sup>st</sup> ed, 1984, UK.
14. P. N. Preston, *Chem. Rev.* 1974, 74, 279.
15. P.J. Taylor, A.R. Wait, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1968, 2, 1765.
16. M. Charton, *J. Org. Chem.* 1965, 30, 969.
17. J. Catalán, J.L.M. Aboud, J. Elguero, *Adv. Heterocycl. Chem.* 1978, 41, 187.
18. C. Acerete, J. Catalán, F. Fabero, M. Sánchez-Cabezudo, R.M. Claramut, J. Elguero, *Heterocycles* 1987, 26, 1581.
19. N. Andrade-López, A. Ariza-Castolo, R. Contreras, "Estudio por RMN del comportamiento dinámico del 2-guanidinobencimidazol, frente al BH<sub>3</sub>-THF, BF<sub>3</sub>-OEt<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>." *Memorias del V Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica*, Coahuila, México, 1995, p. 152.
20. R.M. Hernández, "Estudio teórico de la estructura electrónica de los compuestos de coordinación del 2-guanidinobencimidazol y su correlación con su actividad en la fotosíntesis", Tesis de maestría, DEPg, Facultad de Química, UNAM, 1996.
21. N. Andrade-López, "Heterociclos de boro y estaño derivados del 2-guanidinobencimidazol. Función del nitrógeno sp<sup>2</sup> en la coordinación", Tesis de doctorado, Dpto. de Química, CINVESTAV, IPN, México, D.F., 1997.
22. P.J.J. Steel, *J. Heterocyclic Chem.* 1991, 28, 1817.
23. W.H. Watson, J. Galloy, D.A. Grossie, F. Vogtle, W.M. Müller, *J. Org. Chem.* 1984, 49, 347.
24. M.R. Caira, W.H. Watson, F. Vogtle, W. Müller, *Acta Cryst.* 1984, C40, 1047.
25. G.R. Bedford, P.J. Taylor, G.A. Webb, *Magn. Reson. Chem.* 1995, 33, 383.
26. J. Chen, P.G. Willis, S. Parkin, A. Cammers, *Eur. J. Org. Chem.* 2005, 171.
27. N.S. Nudelman, C.E.S. Alvaro, *J. Phys. Org. Chem.* 2011, 24, 1067.
28. N.S. Nudelman, C.E.S. Alvaro, *J. Phys. Org. Chem.* 2011, 24, 101.
29. C.E.S. Alvaro, F.D. Bergero, F.M. Bolcic, S.B. Ramos, N.S. Nudelman *J. Phys. Org. Chem.* 2016, 29, 565.
30. M.M. Bishop, L.F. Lindoy, O.T. Thorn-Seshold, R.O. Plitz, P. Turner, *J. Heterocyclic Chem.* 2001, 38, 1377.
31. M.M. Bishop. Senior Master in Academic Extension. Sydney Grammar School. College St., Darlinghurst. NSW 2010, AUSTRALIA. Comunicación personal.
32. Z.R. Ranjbar, A. Morsall, M.-L. Hu, *Anal. Sci.: X-ray Structure Analysis Online* 2006, 22, x197.
33. S.K. Mohamed, M.Akkurt, M.A.A. Elremaily, A.M. Ali, M.R. Albayatu. *Acta Cryst.* 2013, E69, 1543.
34. E. Gründemann, H. Graubaum, D. Martin, E. Schiewald, *Magn. Reson. Chem.* 1986, 24, 21.
35. F. Bergero, C.E.S. Alvaro, N.S. Nudelman, S. Ramos de Debiaggi, *Anales AFA* 2007, 18, 52.
36. F. Bergero, C.E.S. Alvaro, N.S. Nudelman, S. Ramos de Debiaggi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 2009, 896, 18.
37. J.V. Dubský, A. Langer, M. Strand, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1938, 10, 103.
38. P.C. Rây, N.M. Saha, *J. Indian Chem. Soc.* 1937, 14 614.
39. S.P. Ghosh, A.K. Banerjee, *J. Indian Chem. Soc.* 1966, 28, 167.
40. S.P. Ghosh, A.K. Banerjee, *J. Indian Chem. Soc.* 1967, 44, 589.
41. S.P. Ghosh, A.K. Banerjee, *J. Indian Chem. Soc.* 1969, 46, 811.
42. A.K. Banerjee, S.P. Ghosh, *J. Indian Chem. Soc.* 1974, 51, 720.
43. A. Mishra, J.P. Singh, *J. Indian Chem. Soc.* 1979, 56, 771-5.
44. P.D. Singh, L.K. Mishra, *J. Indian Chem. Soc.* 1981, 58, 434-6.
45. H. Bushan, L. K. Mishra, *Indian J. Chem.*, 1982, 21A, 1135-6.
46. M. Handa, M. Mikuriyia, K. Kasuga, *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 1998, 71, 119.
47. J.E. Huheey, E.A. Keiter, R. L. Keiter. "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity". Harper Colins College Publisher, U.S.A., 1993.
48. S.L. Holt Jr., R.J. Bouchard, R.L. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 519.
49. G.A. Melson, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 4830.

50. M.J.M. Cambell, D.W. Card, R. Grzeskowiak, M. Goldstein, *J. Chem. Soc. Dalton* 1972, 1687.
51. T. Frömel, W. Peters, H. Wunderlich, W. Kuchen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 612.
52. T. Frömel, W. Peters, H. Wunderlich, W. Kuchen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 907.
53. J.F. Weiher, L.R., Melby, R.E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 4329.
54. R. Williams, E. Billig, J.H. Waters, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 43.
55. **S.M. Owen, A.T. Brooker, "A Guide to Modern Inorganic Chemistry",** Longman Scientific and Technical, England, Produced by Longman Singapore Publisher, Singapore, 1991, 169.
56. A.H. Maki, N. Edelstein, A. Davison, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 4580.
57. S.I. Shupack, E. Billig, R.J.H. Clark, R. Williams, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 4594.
58. E.I. Steifel, J.H. Waters, E. Billig, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 3016.
59. W.J. Eilbeck, F. Holmes, A.E. Underhill, *J. Chem. Soc.* 1967, 88, 757.
60. G.V.A. da Silva, M.C.R.M.P. Basto, A.A.S.C. Machado, Collected Abstracts Latin-American Inorganic Chemistry Meeting, Santiago de Compostela, España 1993, 151.
61. H.J. Mink, H.H. Schmidtke, *Chem. Phys. Lett.* 1994, 231, 235.
62. A.J. Bridgeman, M. Gerloch, *Chem. Phys. Lett.* 1995, 247, 304.
63. H.J. Mink, H.H. Schmidtke, *Chem. Phys. Lett.* 1995, 247, 310.
64. A. Brück, U. Englert, W. Kuchen, W. Peters, *Chem. Ber.* 1996, 129, 551.
65. R. Zamorano-Ulloa, A. Vázquez-Olmos, N. Barba-Behrens, *J. Inorg. Biochem* 1993, 51, 22.
66. M.M. Bishop, L.F. Lindoy, P. Turner, *Supramolecular Chem.* 2002, 14, 179.
67. M.M. Bishop, A.H.W. Lee, L.F. Lindoy, P. Turner, *Polyhedron* 2003, 22, 735.
68. R.S. Drago, *Physical Methods*, 2<sup>nd</sup> Ed., Sunder College Publishing Inc., USA, 1992, p. 484.
69. N. Arablo, S.A.A. Torabi, A. Morsali, B.W. Skelton, A.H. White, *Aus. J. Chem.* 2003, 56, 945.
70. G.A. van Albada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *J. Mol. Struct.* 2006, 789, 182.
71. N. Andrade-López, R. Cartas-Rosado, E. García-Baéz, R. Contreras, H. Tlahuext, *Heteroatom Chem.* 1998, 9, 399.
72. M.P. Fialon, N. Andrade-López, N. Barba-Behrens, R. Contreras, *Heteroatom Chem.* 1998, 9, 637.
73. F. García-Romeu, *Life Sci.* 1989, 136, 547.
74. W. Zeiske, B. Lindemann, *Biochim. Biophys. Acta* 1974, 352, 323.
75. J.H.-Y. Li, E.J. Cragoe Jr., B. Lindemann, *J. Membrane Biol.* 1987, 95, 171.
76. K. Eskesen, H.H. Ussing, *Acta Physiol. Scand.* 1989, 136, 547.
77. E.H. Larsen, *Advances in Comparative and Environmental Physiology*, Vol. I. Chap. 5. R. Greger Ed., Springer Verlag, Berlin, 1988.
78. C.E. Rosiere, M.I. Grossman, *Science* 1951, 113, 651.
79. R.G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 3994.
80. Dictionary of organic compounds, Vol III. Chapman and may, 5th Ed, USA, 1985.
81. A. Pinelli, S. Trivulzio, L. Malvezzi, G. Rossoni, L. Beretta, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.* 1989, 39:1, Nr.4, 467.
82. B. Serafin, G. Borkowska, J. Glowczyk, Y. Kowalska, S. Rump., *Pol. J. Pharmacol. Pharm.* 1989, 41, 89.
83. G.R. Murthy, W.M. Reddy, *Indian J. Pharm. Sci.* 1987, 49, 175.
84. Castillo-Acosta, S. "Caracterización de los efectos en la fotosíntesis de 2-guanidinobencimidazol y sus compuestos de coordinación con sales metálicas de Co, Cu y Zn". Tesis licenciatura. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza. UNAM. 1994.
85. A.E. Cenicerós-Gómez, B. King-Díaz, N. Barba-Behrens, B. Lotin-Hennsen, S.E. Castillo-Blum, *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 3075.
86. S. Rebolledo, F. Qiu, P. Larsson, *WIREs Membr. Transp. Signal* 2012, 1, 763.
87. L. Hong, I.H. Kim, F. Tombola, *PNAS* 2014, 111, 9971.
88. L. Hong, V. Singh, H. Wulff, F. Tombola, *Scientific Reports* 2015, 5, 14077.
89. A. Fernández, A. Pupo, K. Mena-Ulecia, C. González, *Mol. Pharmacol.* 2016, 90, 385.
90. C.L.M.J. Verlinge, M. Callens, S. van Calenbergh, A. van Aerschot, P. Herdewijn, V. Hanaert, P.A.M. Michels, F.R. Opperdoes, W.G.J. Hol, *J. Med. Chem.* 1994, 37, 3606.
91. F.S. Bruckner, C.L.M.J. Verlinge, A.C. La Flamme, W. C. van Voorhis, *Antimicrob. Agents Ch.* 1996, 40, 2592.
92. O. Sánchez-Guadarrama, H. López-Sandoval, F. Sanchez-Bartéz, I. Gracia-Mora, H. Hopft, N. Barba-Behrens, *J. Inorg. Biochem.* 2009, 103, 1204.
93. T. Tunç, Y. Koç, L. Açıık, M.S. Karacan, N. Karakan, *Spectrochim. Acta A* 2015, 136, 1418.
94. N. Dallali, M.M. Zahedi, Y. Yamini, *Sci. Iran.* 2007, 14, 291.
95. M. Payehghadr, A. Morsali, M. Reza Taleblo, M. Kazem Rofuei, *Q. J. App. Chem.* 2007, 1, 15.
96. M.M. Zadedi, N. Dalali, Y. Yamini, *Can. J. Abal. Sci. Spect.* 2009, 54, 23.
97. **S. Skrzypek, V. Mirčeski, S. Smarzewska, D. Guziejewski, W. Wiesielski, Collect. Czech. Chem. Commun.** 2011, 76, 1699.
98. S. Skrzypek, *Cent. Eur. J. Chem.* 2012, 10, 977.
99. C.N. Sundareshan, D.K. Singh, A. Sunil, *J. Adv. Chem. Sci.* 2016, 2, 195.
100. C. Thomas, J.A. Gladysz, *Catal.* 2014, 4, 1134.
101. A. Scherer, T. Mukherjee, F. Hampel, J.A. Gladysz, *Organometallics* 2014, 33, 6709.
102. T. Mukherjee, C. Ganzmann, N. Bhuvanesh, J.A. Gladysz, *Organometallics* 2014, 33, 6723.
103. H. Kusama, H. Arakawa, *J. Photoch. Photobio. A* 2004, 162, 441.
104. **I.N. Levine, "Quantum Chemistry", 4th ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1991.**
105. **J.C. Slater, "Quantum Theory of Matter", 2nd ed. McGraw-Hill Book, USA 1968.**
106. **M. Diaz Peña, A. Roig Muntaner, "Química física", Vol. 1. Edit. Alhambra, España, 1972.**
107. **P. Hedvig, "Experimental Quantum Chemistry". Academic Press, Hungary, 1975.**
108. **W.J. Hehre, L. Radom, P.R. Schleyer, J.A. Pople, "Ab initio Molecular Orbital Theory". Wiley interscience. New York, 1986.**
109. R.L. DeKock, J.D. Madura, F. Rioux, J. Casanova, "Computational Chemistry in the Undergraduate Curriculum", in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 4, Cap. 4. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1994.
110. M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 1927, 389, 457.
111. F. Hund, *Z. Physik* 1927, 40, 742.
112. F. Hund, *Z. Physik* 1927, 42, 93.
113. W. Pauli, *Z. Physik* 1925, 31, 765.

114. J.E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* 1929, 25, 668.
115. D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928, 24, 89.
116. D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928, 24, 111.
117. D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928, 24, 426.
118. V. Fock, *Z. Physik* 1930, 61, 126.
119. V. Fock, *Z. Physik* 1930, 62, 795.
120. C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23, 69.
121. G.G. Hall, *P. Roy. Soc. Lond. A Mat.* 1951, 205, 541.
122. U. Burkert, N.L. Allinger, "Molecular Mechanics", ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, DC 1982.
123. D.B. Boyd, K.B. Lipkowitz, *J. Chem. Ed.* 1982, 59, 269.
124. J.P. Bowen, N. L. Allinger, "Molecular Mechanics: the Art and Science of Parametrization", in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 2, Cap. 3. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1994.
125. U. Dinur, A.T. Hagler, "New Approaches to Empirical Force Field", in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 2, Cap. 4. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1994.
126. O. Ermer, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 4121.
127. A.T. Hagler, "Theoretical Simulation of Conformation, Energetics, and Dynamics of Peptides", in *The Peptides: Analysis, Synthesis, Biology*, Vol. 7, Cap. 5. S. Undenfriend, J. Meienhofer, V.J. Hruby Eds., Academic Press, USA, 1985.
128. P. Dauber-Osguthorpe, V.A. Roberts, D.J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, A.T. Hagler, *Proteins (Struct., Funct. Genet.)* 1988, 4, 31.
129. D.H. Wertz, N.L. Allinger, *Tetrahedron* 1974, 30, 1579.
130. N.L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 8127.
131. N.L. Allinger, Y.H. Yuh, J.H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8551.
132. PCMODELV.4.3. Molecular Modeling Software, V4.3. Serena Software. Dr. K.E. Gilbert. P.O. Box 3076, Bloomington, Indiana 47402-3076, USA.
133. K. Steliou, Department of Chemistry, Boston University, 590 Commonwealth Avenue, Boston, MA 02215, USA.
134. D.B. Boyd, "Compendium of Software for Molecular Modeling", in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 6, Apen. 2. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1995.
135. J. Kao, N.L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 975.
136. B.J. Hay, *Coord. Chem. Rev.* 1993, 126, 177.
137. E.M. Engler, J.D. Andose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 8005.
138. J.A. Pople, D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", 1<sup>st</sup> ed. McGraw-Hill, USA, 1970.
139. J.J.P. Stewart, "Semiempirical Molecular Orbital Methods", in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 1, Cap. 2. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1994.
140. M.C. Zerner, "Semiempirical Molecular Orbital Methods", in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 2, Cap. 8. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1994.
141. E. Hückel, *Z. Phys.* 1931, 70, 204.
142. R. Pariser, R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* 1953, 21, 466.
143. J.A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* 1953, 49, 1375.
144. P. Lykos, R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* 1956, 24, 1166.
145. J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal, *J. Chem. Phys.* 1965, 43, S129.
146. J.A. Pople, G.A. Segal, *J. Chem. Phys.* 1965, 43, S136.
147. J.A. Pople, D.L. Beveridge, P.A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* 1967, 47, 2026.
148. R. Hoffman, *J. Chem. Phys.* 1963, 39, 1397.
149. R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 1285.
150. R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 1307.
151. M.J.S. Dewar, W.J. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 4899.
152. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3092.
153. J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 1989, 10, 209.
154. J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 1989, 10, 221.
155. D.N. Nanda and K. Jug, *Theoret. Chim. Acta* 1980, 57, 95.
156. J.E. Ridley and M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 1973, 32, 111.
157. J.E. Ridley, M.C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 1976, 42, 223.
158. A.D. Bacon, C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 1979, 53, 21.
159. MOPAC. QCPE, J.J.P. Stewart, Creative Arts Building 181, Indiana University, Bloomington, IN 47405, USA.
160. Zindo. Biosym/MSI. Biosym Technologies, 9685 Scranton Road, San Diego, C.A., 92121-3752. USA, 1995.
161. M.W. Jurema, G.C. Shields, *J. Comput. Chem.* 1993, 14, 89.
162. W. Thiel, A.A. Voityuk, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 616.
163. M.C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner, U.T. Mueller-Wersterhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 589.
164. J.D. Head, C. Zerner, *Chem Phys. Lett.* 1985, 122, 264.
165. J.D. Head, C. Zerner, *Chem Phys. Lett.* 1986, 131, 359.
166. W.P. Anderson, W.D. Edwards, M.C. Zerner, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 2728.
167. W.D. Edwards, M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* 1987, 72, 347.
168. W.P. Anderson, T.R. Cundari, R.S. Drago, M. C. Zerner, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 1.
169. M. Kotzian, N. Rösch, M.C. Zerner, *Inter. J. Quant. Chem.* 1991, 40, S25, 545.
170. W.P. Anderson, T.R. Cundari, M. C. Zerner, *Int. J. Quant. Chem.* 1991, 39, 31.
171. M. Kotzian, N. Rösch, M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta.* 1992, 81, 201.
172. M.C. Böhm, R. Gleiter, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 1981, 59, 153.
173. M.C. Böhm, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 1982, 61, 539.
174. C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 1960, 32, 179.
175. T. Bally, W.T. Borden, "Calculations on Open-Shell Molecules: a Beginner's Guide", in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 13, Cap. 1. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1999.
176. J.A. Pople, R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* 1954, 22, 571.
177. R. Krishnan, M.J. Frisch, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1980, 72, 4244.

178. R.J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 1697.
179. R.J. Bartlett, J.F. Stanton, "Applications of Post Hartree-Fock Methods: a Tutorial", in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 5, Cap. 2. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1994.
180. C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 1934, 46, 618.
181. J.S. Binkley, J.A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* 1975, 9, 229.
182. R. Krishnan, J.A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* 1978, 14, 91.
183. A.A. Granovsky, PC GAMESS, V.6.2, 2001, <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
184. GAMESS. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. department of Chemistry. Iowa State University. Ames, Iowa 50011-0311.
185. M.W. Schmit, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comp. Chem.* 1993, 14, 1347.
186. HONDO. IBM, M. Dupuis, Department 48B, Mail Stop 428, Kingston, Ny 12401, USA.
187. M. Dupuis, J.D. Watts, H.O. Villar, G.J.B. Hurst, *Comput. Phys. Commun.* 1989, 52, 415.
188. C.F. Melius, W.A. Goddard, *Phys. Rev.* 1974, A10, 1528.
189. L.R. Kahn, P. Baybutt, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 1976, 65, 3826.
190. M. Krauss, W.J. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1985, 35, 357.
191. J. Breidung, W. Thiel, A. Komornicki, *Chem. Phys. Lett.* 1988, 153, 76.
192. B.M. Bode, M.S. Gordon, *J. Chem. Phys.* 1999, 111, 8778.
193. G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A.W. Ehler, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S.F. Vyboishchikov, "Pseudopotential Calculations of Transition Metal Compounds: Scope and Limitations", in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8, Cap. 2. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1996.
194. T.R. Cundari, M.T. Benson, M.L. Lutz, S.O. Sommerer, "Effective Core Potential Approaches to the Chemistry of the Heavier Elements", in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8, Cap. 3. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1996.
195. R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 1955, 23:10 1833.
196. R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 1955, 23:10, 1841.
197. R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 1955, 23:10, 2338.
198. R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 1955, 23:10, 2343.
199. P.O. Lowdin, *J. Chem. Phys.* 1950, 18, 365.
200. P.G. Mezey, "Molecular Surfaces", in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 1, Cap. 7. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1994.
201. P. Politzer, J.S. Murray, "Molecular Electrostatic Potentials and Chemical Reactivity", in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 2, Cap. 7. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1994.
202. P.N. Day, J.H. Jensen, M.S. Gordon, S.P. Webb, W.J. Stevens, M. Krauss, D. Garmer, H. Basch, D. Cohen, *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 1968.
203. W. Chen, M.S. Gordon, *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 11081.
204. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* 1934, 2, 351.
205. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 1486.
206. O. Tapia, O. Goscinski, *Mol. Phys.* 1975, 29, 1653.
207. M.W. Wong, M.J. Frisch, K.B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4776.
208. M. Karelson, T. Tamm, M.C. Zerner, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 11901.
209. S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 1981, 55, 117.
210. S. Miertuš, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 1982, 65, 239.
211. R. Bonaccorsi, P. Palla, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* 1983, 4, 467.
212. J. Tomasi, R. Bonaccorsi, R. Cammi, F.J. Olivares del Valle, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1991, 234, 401.
213. R. Bonaccorsi, R. Cammi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* 1991, 12, 301.
214. R. Bianco, S. Miertuš, M. Persico, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 1992, 168, 281.
215. J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* 1994, 94, 2027.
216. R. Cammi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* 1995, 16, 1449.
217. C.J. Cramer, D.G. Truhlar, "Continuum Solvation Models: Classical and Quantum Mechanical Implementations", in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 6, Cap. 1. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1995.
218. M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* 1996, 255, 327.
219. V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* 1998, 19, 404.
220. M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 5691.
221. R.A. Pierotti, *Chem. Rev.* 1976, 76, 717.
222. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. Weinhold, NBO 4.M. Theoretical Chemistry. University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, WI, 1999.
223. F. Weinhold, NBO 5.0. Theoretical Chemistry. University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, WI, 2001.
224. J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 7211
225. A.E. Reed, R.B. F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 1983, 78, 4046.
226. A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 735.
227. A.E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 1736.
228. A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 1988, 88, 899.
229. J.E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Molec. Struct. (Theochem)* 1988, 169, 41.
230. J.K. Badenhoop and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 5406.
231. J.K. Badenhoop and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 5422.
232. F. Weinhold, "Natural Bond Orbital Method", in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 3, p. 1792. P. v R. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schaefer III, P.r. Schreiner Eds., John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1998.
233. J.K. Badenhoop and F. Weinhold, *Int. J. Quantum Chem.* 1999, 72, 269.
234. F. Weinhold, C.R. Landis, *Chem. Educ. Res. Pract. Eur.* 2001, 2, 91.
235. F. Weinhold, C.R. Landis, "Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective", 1<sup>st</sup> ed. Cambridge University Press, UK, 2005.

236. P.O. Löwdin, *Phys. Rev.* 1955, 97, 1474.
237. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 1931, 55, 1367.
238. J.C. Slater, *Phys. Rev.* 1931, 37, 481.
239. **C.A. Coulson, "Valence".** 2<sup>nd</sup> ed. Oxford University Press, London, 1952.
240. C. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* 1963, 35, 457.
241. V.W. Weisskopf, *Science* 1975, 187, 605.
242. P.A. Christiansen and W.E. Palke, *J. Chem. Phys.* 1977, 67, 57.
243. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 1964, 136, 864.
244. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 1965, 140, 1133.
245. **G.Parr, W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules",** Oxford University Press, New York, 1989.
246. R.O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 1989, 61, 689.
247. **L.J. Bartolotti, K. Flurchick, "An Introduction to Density Functional Theory",** in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 7, Cap. 4. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1996.
248. E.J. Baerends, O.V. Gritsenko, *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 5387.
249. **F. M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, "Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry",** in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 15, Cap. 1. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 2000.
250. R. McWeeny, K.A. Ohno, *P. Roy. Soc. Lond. A Mat.* 1960, 255, 367.
251. **A. St-Amant, "Density Functional Methods in Biomolecular Modeling",** in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 7, Cap. 5. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1996.
252. J. Andzelm, E. Wimmer, *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 1280.
253. J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822.
254. J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 1992, 46, 6671.
255. J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* 1997, 61, 197.
256. A.D. Becke, *J. Chem Phys.* 1986, 84, 4524.
257. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 2155.
258. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648.
259. B.G. Johnson, P.M.W. Gill, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5612.
260. F. Sim, A. St-Amant, I. Papai, D.R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 4391.
261. O. Gunnarsson, R.O. Jones, *Phys. Scripta* 1980, 21, 394.
262. P.J. Stephens, F.J. Devlin, D.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 11623.
263. A. Karpfen, C.H. Choi, M. Kertesz, *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 7426.
264. E. Ortiz-Henarejos, E. San-Fabián, *Int. J. Quantum Chem.* 1997, 61, 245.
265. T. Ziegler, V. Tschinke, A. Becke, *Polyhedron* 1987, 6, 685.
266. T. Ziegler, V. Tschinke, A. Becke, *J. Am Chem. Soc.* 1987, 109, 1351.
267. T. Ziegler, V. Tschinke, C. Ursenbach, *J. Am Chem. Soc.* 1987, 109, 4825.
268. T. Ziegler, *Chem. Rev.* 1991, 91, 651.
269. F. Sim, A. St-Amant, I. Papai, D.R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 4391.
270. K. Laasonen, F. Csajka, M. Parrinello, *Chem. Phys. Lett.* 1992, 194, 172.
271. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Gaussian 98, Revision A.7, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
272. E.R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* 1986, 86, 681.
273. W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1969, 51, 2657.
274. W.J. Hehre, R. Ditchfield, R.F. Stewart, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1970, 52, 2769.
275. J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 939.
276. M.S. Gordon, J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Pietro, W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 2797.
277. K.D. Dobbs, W.J. Hehre, *J. Comput. Chem.* 1987, 8, 861.
278. W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 2257.
279. V.A. Rassolov, J.A. Pople, M.A. Ratner, T.L. Windus, *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 1223.
280. M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1982, 77, 3654.
281. M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley, *J. Chem. Phys.* 1984, 80, 3265.
282. R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1980, 72, 650.
283. G. Höjer, PLTGEN, Plot File Generator. Facultad de Química, UNAM, México, 2005.
284. Leif Laaksonen. Center for Scientific Computing, Espoo, Finland, Version 2.0, 31-03-2001, [<http://www.csc.fi/~laaksone/gopenmol>].
285. Stefan Portmann, Copyright (C) 2000-2002 CSCS/ETHZ, CSCS/UNI Geneva), Molekel Versión 4.2, [<http://www.cscs.ch/molekel>].
286. Paquete gráfico incluido en la distribución de GAMESS (US), [<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>].
287. M. Wendt, F. Weinhold. NBOView1.0. NBO Orbital Graphics Plotter. Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, 2005.
288. K.B. Wiberg, A. Murcko, *J. Mol. Struct.* 1988, 169, 355.
289. I. Mayer, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 1985, 67, 315.
290. I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* 1983, 97, 270.
291. I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* 1986, 29, 73.
292. I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* 1986, 29, 477.
293. **M.W. Hanna, "Mecánica cuántica para químicos".** Fondo Educativo Interamericano. México, 1985.
294. **S.M. Bachrach, "Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics",** in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 5, Cap. 3. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH, New York, 1996.

295. A. Streitwieser Jr., G.R. Ziegler, P.C. Mowery, A. Lewis, R.G. Lawler, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 1357.
296. J.E. Huheey, *J. Phys. Chem.* 1965, 69:10, 3284.
297. J. Hinze, H.H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 540.
298. J. Hinze, H.H. Jaffé, *J. Phys. Chem.* 1963, 67, 1501.
299. J. Hinze, M.A. Whitehead, H.H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 148.
300. **F.A. Cotton**, "Chemical Applications of Group Theory", 2<sup>nd</sup> ed. Wiley Interscience, EUA, 1970.
301. T.A. Koopmans, *Physica* 1933, 1, 104.
302. **D.A. McQuarrie**, "Quantum Chemistry", 10<sup>a</sup> ed. University Science Books, EUA, 1983.
303. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533.
304. R.G. Parr, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7512.
305. R.G. Parr, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1423.
306. J.E. del Bene, M.J. Frisch, K. Raghavachari, J.A. Pople, *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 1529.
307. J. Catalán, J.L.G. de Paz, M. Yañez, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1984, 107, 257.
308. J. Catalán, J.L.G. de Paz, M. Yañez, J. Elguero, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1984, 108, 161.
309. **V.I. Minkin**, "Glossary of Terms Used in Theoretical Organic Chemistry" in *Pure Appl. Chem.* 1999, 71, 1919.
310. IUPAC. Compendium Of Chemical Terminology. Gold Book. V. 2.3.3. 2014.
311. M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. London.* 1825, 115, 440.
312. M.A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1865, 3, 98.
313. A. Stanger, *Chem. Commun.* 2009, 1939.
314. Z. Zhou, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1992, 11, 243.
315. M. Alonso, B. Herradón, *An. Quím.* 2010, 106, 173.
316. F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.* 1963, 7, 363.
317. M. Randić, *Chem. Rev.* 2003, 103, 3449.
318. M.K. Cyrański, *Chem. Rev.* 2005, 105, 3773.
319. L. Pauling, W. Wheland, *J. Chem. Phys.* 1933, 1, 362.
320. I. Fishtik, R. Datta, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 10471.
321. Y. Mo, P.R. Schleyer, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 1009.
322. S.E. Wheeler, K.N. Houk, P.R. Schleyer, W.D. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 2547.
323. P. George, M. Trachtman, C.W. Bock, A.M. Brett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1976, 1222.
324. C.H. Suresh, N. Koga, *J. Org. Chem.* 2002, 67, 1965.
325. C.H. Suresh, N. Koga, *Chem. Phys. Lett.* 2006, 419, 550.
326. M.K. Cyrański, P.V. Schleyer, T.M. Krygoswki, H.J. Jiao, G. Holneicher, *Tetrahedron* 2003, 59, 1657.
327. J. Kruszewski, T.M. Krygoswki, *Tetrahedron Lett.* 1972, 36, 3839.
328. T.M. Krygoswki, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1993, 33, 70.
329. P. Lazzaretti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6, 217.
330. T. Heine, C. Corminboeuf, G. Seifert, *Chem. Rev.* 2005, 105, 3869.
331. R. Breslow, *Accounts Chem. Res.* 1973, 6, 393.
332. Z. Zhou, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 7371.
333. F. De Proft, P. Geerlings, *Chem. Rev.* 2001, 101, 1451.
334. F. De Proft, P. Geerlings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 242.
335. M.J.S. Dewar, C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 789.
336. L.J. Schaad, B.A. Hess, Jr., *Chem. Rev.* 2001, 101, 1465.
337. N. Trinajstić, *J. Mol. Struct.* 1971, 8, 236.
338. D. Biermann, W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 3163.
339. D. Biermann, W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 3173.
340. K. Jug, A. Köster, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 6772.
341. T.M. Krygoswki, M.K. Cyrański, *Tetrahedron*, 1996, 52, 1713.
342. **R.T. Morrison, R.N. Boyd**, "Química orgánica". Fondo Educativo Interamericano, EUA, 1976.
343. **R.M. Acheson**, "Química heterocíclica", 1<sup>a</sup> ed. Publicaciones Cultura, S.A., 1981.
344. **R.Q. Brewster, W. E. McEwen**, "Química orgánica. Un curso breve", 9<sup>a</sup> ed. Compañía Editorial Continental, S.A. México, 1978.
345. M.K. Cyrański, T.M. Krygoswki, C.W. Bird, *Tetrahedron*, 1998, 54, 9711.
346. T.M. Krygoswki, E. Pindelska, M.K. Cyrański, G. Häfelinger, *Chem. Phys. Lett.* 2002, 359, 158.
347. T.M. Krygoswki, K. Ejsmont, B.T. Stepiej, M.K. Cyrański, J. Poater, M.J. Solà, *J. Org. Chem.* 2004, 69, 6634.
348. T.M. Krygoswki, M.K. Cyrański, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6, 249.
349. T.M. Krygoswki, M.K. Cyrański, *Tetrahedron*, 1996, 52, 10255.
350. T.M. Krygoswki, M.K. Cyrański, *Tetrahedron*, 2000, 56, 9663.
351. M.K. Cyrański, T.M. Krygoswki, A.R. Katritzky, P. v R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 2002, 67, 1333.
352. E.D. Rackzyjska, M. Darowska, M.K. Cyrański, M. Malkowski, T. Rudka, J.F. Gal, P.C. Maria, *J. Phys. Org. Chem.* 2003, 16, 783.
353. I. Oonishi, S. Ohshima, S. Fujisawa, J. Aoki, Y. Ohashi, T.M. Krygoswki, *J. Mol. Struct.* 1992, 265, 283.
354. T.M. Krygoswki, A. Ciesielski, C.W. Bird, A. Kotschy, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1995, 35, 203.
355. T.M. Krygoswki, M.K. Cyrański, A. Ciesielski, B. Swirska, P. Leszczyński, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1996, 36, 1135.
356. S.T. Howard, T.M. Krygoswki, *Can. J. Chem.* 1997, 75, 1174.
357. G.J. Bodwell, J.N. Bridson, M.K. Cyrański, J.W.J. Kennedy, T.M. Krygoswki, M.R. Mannion, D.O. Miller, *J. Org. Chem.* 2003, 68, 2089.
358. D. Moran, F. Stahl, H.F. Bettinger, H.F. Schaefer, P. v R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6746.
359. T.M. Krygoswki, A. Ciesielski, M.K. Cyrański, *Chem. Phys. Lett.* 1995, 49, 128.
360. T.M. Krygoswki, A. Ciesielski, M.K. Cyrański, *J. Mol. Struct.* 1996, 374, 277.
361. B.T. Stepiej, M.K. Cyrański, T.M. Krygoswki, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 350, 537.
362. B.T. Stepiej, T.M. Krygoswki, M.K. Cyrański, *J. Org. Chem.* 2002, 67, 5987.
363. B.T. Stepiej, T.M. Krygoswki, M.K. Cyrański, *J. Phys. Org. Chem.* 2003, 16, 426.
364. M.K. Cyrański, M. Gilski, J. Jaskłowski, B.T. Stepiej, T.M. Krygoswki, *J. Org. Chem.* 2003, 68, 8607.

365. M.K. Cyrajski, T.M. Krygoswki, A. Krutisiková, R. Slezia, *Tetrahedron*, 2001, 57, 8867.
366. T.M. Krygoswki, A. Ciesielski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1995, 35, 1001.
367. M.K. Cyrajski, S.T. Howard, M. L. Chodkiewicz, *Chem. Commun* 2004, 2458.
368. E.D. Raczyjska, M.K. Cyrajski, M. Gutowski, J. Rak, J.F. Gal, P.C. Maria, M. Darowska, K. duczmal, *J. Phys. Org. Chem.* 2003, 16, 91.
369. M. Karplus, R.N. Porter. "Atoms & Molecules: an Introduction for Students of Physical Chemistry". W.A. Benjamin, Inc. EUA, 1970.
370. P. Lazzaretti, J.A. Tossel, *J. Mol. Struct (Theochem)* 1991, 234, 403.
371. E.F. Archibong, A.J. Thakkar, *Mol. Phys.* 1994, 81, 557.
372. N. El-Bakali Kassimi, R.J. doerksen, A.J. Tahakkar, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 12790.
373. S. Millefiori, A. Alparone, *J. Mol. Struct (Theochem)* 1998, 431, 59.
374. F.D. Proft, P. Geerlings, *Chem. Rev.* 2001, 101, 1451.
375. P.K. Chanttaraj, s. Sengupta, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 16126.
376. P.K. Chanttaraj, s. Sengupta, *J. Phys. Chem.* 1998, A102, 9944.
377. P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N.J.R. van Eikema Hommer, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 6317.
378. P. v. R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* 1996, 68, 209.
379. Z. Chen. C.S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Scleyer, *Chem. Rev.* 2005, 105, 3842.
380. M. Alonso, J. Poater, M. Solà, *Struct. Chem.* 2007, 18, 773.
381. P. v. R. Schleyer, H. Jiao, N.J.R. von Eikema Hommes, V.G. Malkin, O.L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 12669.
382. C. Corminboeuf, T. Heine, G. Seifert, P. v. R. Schleyer, J. Weber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6, 273.
383. F.C. Carey, R.J. Sundberg. "Advanced Organic Chemistry". Springer Science. EUA, 2007.
384. **I. Velázquez Montes**, "Estudio de la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación del 2-metil bencimidazol carbamato de su actividad en procesos fotosintéticos, en germinación y respiración de semillas", Tesis de maestría, Facultad de Ciencias, UNAM. 1996.
385. A.L. Alred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961, 17, 215.
386. **J.K. Burdett** . "Molecular Shapes. Theoretical Models of Inorganic Stereochemistry". Cap. 13. John Wilwy & Sons. EUA, 1980.
387. K.D. Dobbs, W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 4663.
388. V. Jonas, C. Boheme, G. Frenking, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 2097.
389. G. Frenking, U. Pidun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, 1653.
390. H.A. Bent, *Chem. Rev.* 1961, 61, 275.
391. T.A. Albright, J.K. Burdett, M-H. Whangbo. "Orbital Interaction in Chemistry". John Wiley & Sons. EUA, 1985.
392. **M. Orchin, R.S. Macomber, A.R. Pinhas, R.M. Wilson**. "The Vocabulary and Concepts of Organic Chemistry". John Wiley & Sons. EUA, 2005.
393. F.A. Carey, R.J. Sundberg. "Advanced Organic Chemistry". Springer Science. EUA, 2007.
394. **I.Fleming**. "Molecular Orbitals and Organic Chemicas Reactions: Reference Edition". John Wiley & Sons. EUA, 2010.
395. Costa, J.M. Diccionario de Química Física. Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona. Díaz de Santos Ediciones. España, 2005.





## PUBLICACIÓN

---

R.M. Hernández-García, N. Barba-Behrens, R. Salcedo, G. Höjer.  
Theoretical study of 2-guanidinobenzimidazole.  
*J. Mol. Struc. (Theochem)* 2003, 637, 55.



## Theoretical study of 2-guanidinobenzimidazole. HF, MP2 and DFT calculations

R.M. Hernández-García<sup>a</sup>, N. Barba-Behrens<sup>a</sup>, R. Salcedo<sup>c</sup>, G. Höjer<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Inorgánica, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., 04510 México, D.F., México

<sup>b</sup>Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., 04510 México, D.F., México

<sup>c</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., 04510 México, D.F., México

Received 17 February 2002; revised 29 April 2003; accepted 29 April 2003

### Abstract

In this paper, the 2-guanidinobenzimidazole molecular structure is analysed by ab initio (HF and MP2) and density functional theory (DFT) calculations; and the neutral, cationic, and radical forms are studied by ab initio theory. The HF calculations with the 3-21G and 6-31G basis sets provide good geometric features according to available experimental data. The percentage of p-character of the natural atomic hybrids and the charge distribution in the molecule were analysed with the natural bond orbital method (NBO). Calculations of the enthalpy and Gibbs free energies for the protonation reactions of 2-guanidinobenzimidazole were carried out at the HF level. In accordance with the experimental data, UHF/3-21G showed a delocalised free radical. © 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** 2-Guanidinobenzimidazole; Benzimidazole derivative; Ab initio; Density functional theory

### 1. Introduction

2-Guanidinobenzimidazole (2gb), Fig. 1, has important biological properties, it acts as a stimulator [1] or as an inhibitor [2] of the transport of Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> in the apical membrane of the skin, it diminishes the gastric acid secretion [3], it acts as a hypoglycemicant [4] and as a hypotensor [5]. Another important property of 2gb is its activity on photosynthesis, it acts as a mild uncoupler of photophosphorylation [6].

2-Guanidinobenzimidazole is a complex molecule, with one benzimidazole and one guanidine group. It is a polyfunctional planar molecule with a delocalised  $\pi$  electronic system. 2gb contains five nitrogen atoms, which may act as basic centres and it has five labile N–H bonds. The basic sites of 2gb have been located using Lewis acids [7] and metallic salts [6]. 2gb acts as a mono- or bi-dentate ligand to form coordination compounds [6–8], stabilizing different geometries and showing photosynthetic activity.

In the 2gb molecule several tautomers (Fig. 2) and isomers (Fig. 3) are possible. The 2gb structure and its dynamical behaviour have been studied in solution by <sup>1</sup>H- [9], <sup>13</sup>C- [9,10] and <sup>15</sup>N- [11] NMR spectroscopy. It was shown that the equivalent conformers **1** and **2**

\* Corresponding author. Tel.: +52-55-5622-3804; fax: +52-55-5622-3521.

E-mail address: germund@eros.pquim.unam.mx (G. Höjer).

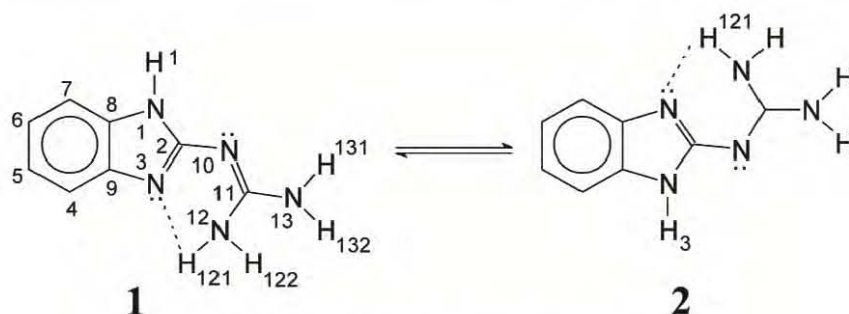


Fig. 1. Conformers **1** and **2** of 2-guanidinobenzimidazole.

(Fig. 1) are the principal contributors. These conformers are in equilibrium and may be stabilized by intramolecular hydrogen bonding [9]. From the X-ray diffraction structure in the solid state [12–14] **1** proved to be the most stable one, displaying intramolecular hydrogen bonding giving rise to a six-member ring.

In Fig. 4 the protonation of 2gb is shown.  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopic studies indicated, that the first protonation site occurs at N3 in the cation **3** at any acidity, and the second one at N10 in the cation **4** [7]. Semi-empirical calculations with INDO suggested, that the first protonation site in water is at N10 in the cation **5** [9]. The X-ray diffraction structure of the protonated compound **6**,  $[\text{2gb-N10H}]^+\text{AcO}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 5), has been published [7], which demonstrated that the protonation occurred at N10.

From EPR spectra, it was found that 2gb stabilizes a delocalised free radical in the molecule **7** (Fig. 6) [15].

The purpose of this study was to analyse the electronic and geometric structures of **1** and its cationic, and radical forms by ab initio (HF and MP2) [16] and density functional theory (DFT) [17] calculations. In a delocalised model structure of 2-guanidinobenzimidazole, the percentage of p-character in the natural atomic hybrids and the charge distribution were analysed by the natural bond orbital (NBO) method [18]. In order to assign the preferred protonation site of 2gb, the imidazole nitrogen N3 or the guanidine nitrogen N10, the cations **3** to **6** were calculated. The enthalpy and Gibbs free energy for the protonation reactions of **1** were calculated at the HF/3-21G and HF/6-31G levels. The free radical was studied at the UHF/3-21G level to determine the localization of the unpaired electron.

## 2. Computational details

The ab initio calculations were performed using the PC GAMESS version [19a] of the GAMESS (US) package [19b], and the density functional calculations with the GAUSSIAN98 package [20]. Although several basis sets (STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G\*, 6-31G\*\*, and 6-311G\*\*) were employed to find out the basis set size dependency, mainly the basis sets 3-21G and 6-31G were used throughout most of the calculations. Geometry optimisations were undertaken at various theoretical levels: Hartree–Fock (HF) [16]; second order Møller–Plesset perturbation (MP2) [21]; and Becke’s three-parameter hybrid functional using the LYP correlation functional (B3LYP) [22]. The harmonic frequencies were calculated to confirm that the obtained structures were at true minima. In addition, the calculated frequencies were utilised to estimate the zero-point vibrational energies (ZPE) at

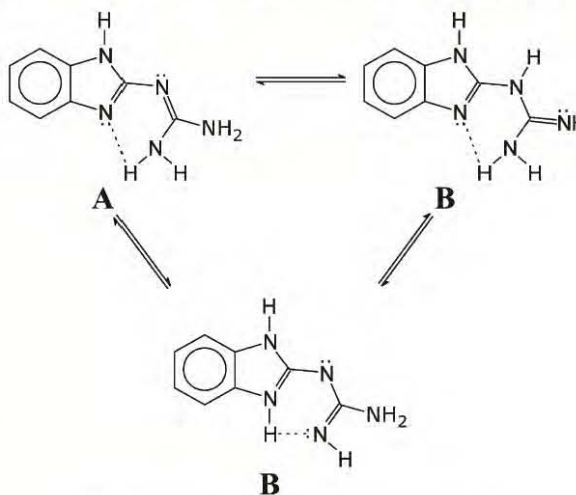


Fig. 2. Tautomers of 2-guanidinobenzimidazole.

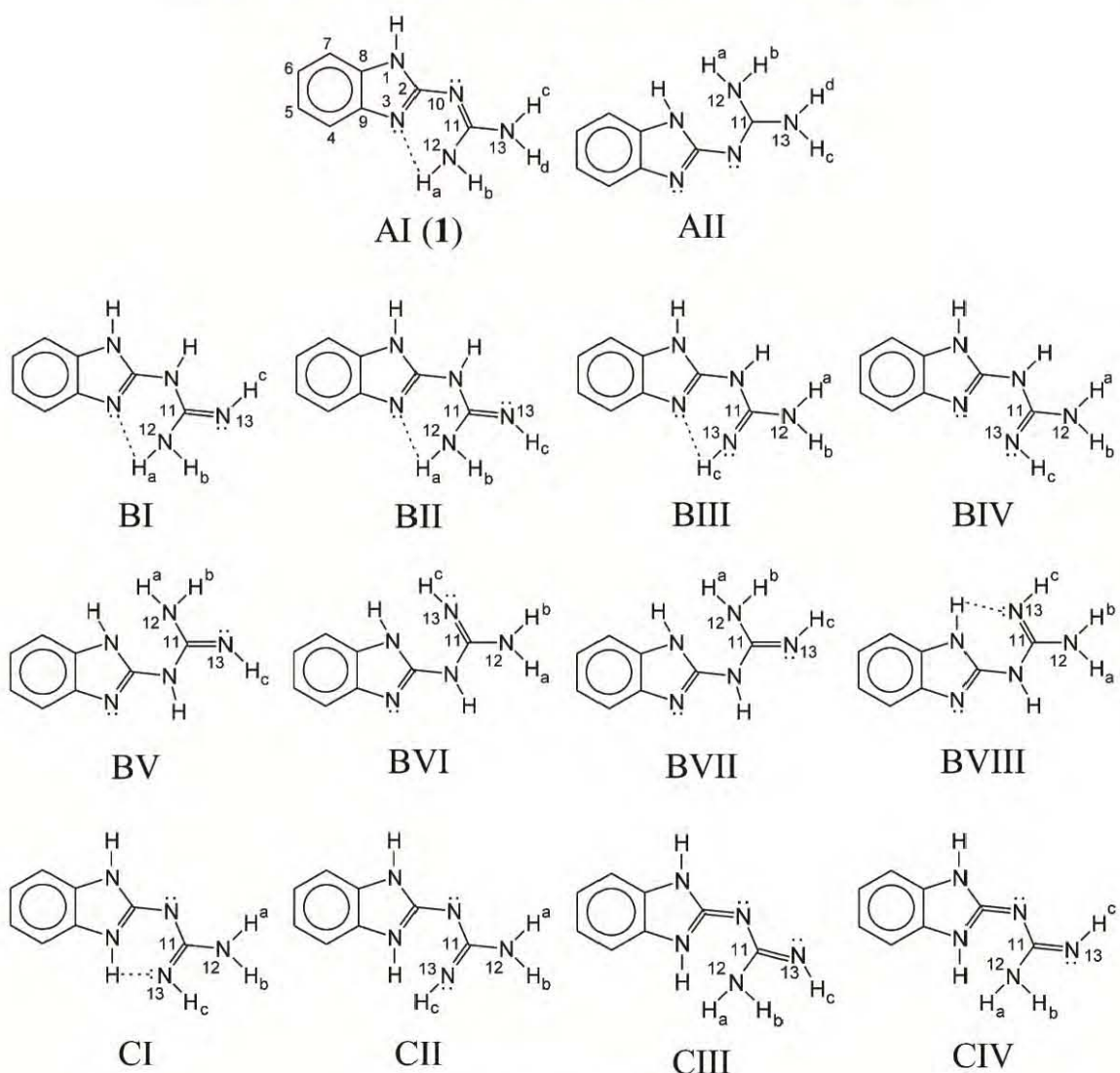


Fig. 3. Isomers of 2-guanidinobenzimidazole.

298 K. In order to investigate the stabilization through vicinal  $\pi$  orbitals, the NBO analysis [23] implemented in both PC GAMESS and GAUSSIAN98 was used. The atomic charges were also calculated with the NBO. The free radical was optimised at the UHF/3-21G level [16]. Initial geometries were obtained by molecular mechanics with the PCMODEL IV package [24]. The structures, molecular orbitals (HOMO and LUMO) and electrostatic potential were visualized with the gOpenMol software and the GAMESS graphics package [25].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. 2-Guanidinobenzimidazole. Conformer 1

##### 3.1.1. Geometry

The optimised structural parameters and total energies are given in Tables 1 and 2. The experimental X-ray diffraction geometry of the conformer 1 of 2gb has been reported [12–14]. Unfortunately the hydrogen positions could not be determined. We have not found any neutron diffraction results on 2gb in

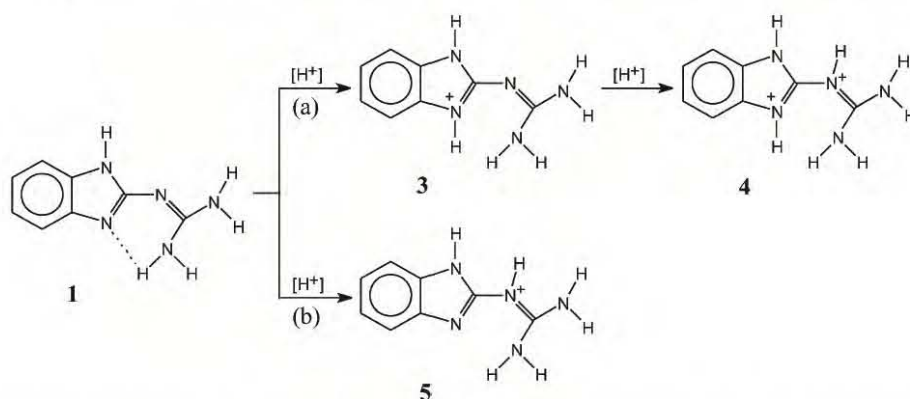


Fig. 4. Protonation of conformer **1**. (a) First protonation on N3 and second protonation on N10 [7,8]. (b) Protonation on N10 [7].

the literature, which could have resolved the hydrogen positions. In Ref. [12] the crystal was a 1:2 complex between 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane (18-crown-6) and two 2-guanidinobenzimidazole molecules. The results show essentially planar benzimidazole and guanidine groups (heavy atoms) and an angle between the two planes (the torsion angle 3,2,10,11) of  $-3.57^\circ$ . In the more recent paper [14] a pure 2gb crystal was studied. In this case the angle between the planes (the torsion angle 3,2,10,11) was  $15.30^\circ$ . We attribute this large difference in the torsion angle to packing effects in the crystals. Most likely then the isolated 2gb molecule has a planar heavy atom skeleton. Comparing these two experimental structures the average bond length difference was  $-0.004 \text{ \AA}$  with standard deviation  $0.009 \text{ \AA}$  and for the bond angles the results were  $-0.08$  and  $0.59^\circ$ .

The differences are taken as the values in ref. 12 minus those in ref. 14. The sizes of the variations in the experimental results are important, when the variations in the calculated results are analysed. Finally, the question whether the two amino groups in the guanidine fragment are planar or pyramidal is not experimentally resolved.

The 3-21G and 6-31G basis sets (at the HF and B3LYP levels) predict for **1** a planar geometry for the heavy atom skeleton and planar amino groups in the guanidine fragment. The inclusion of *d* polarization on the heavy atoms (i.e., 6-31G  $\rightarrow$  6-31G\*) favours a conformation with non-planar amino groups in the guanidine fragment. Adding *p* polarization functions on the hydrogen atoms (6-31G\*  $\rightarrow$  6-31G\*\*) conserves the non-planar amino groups. The non-planarity of these groups is more pronounced with

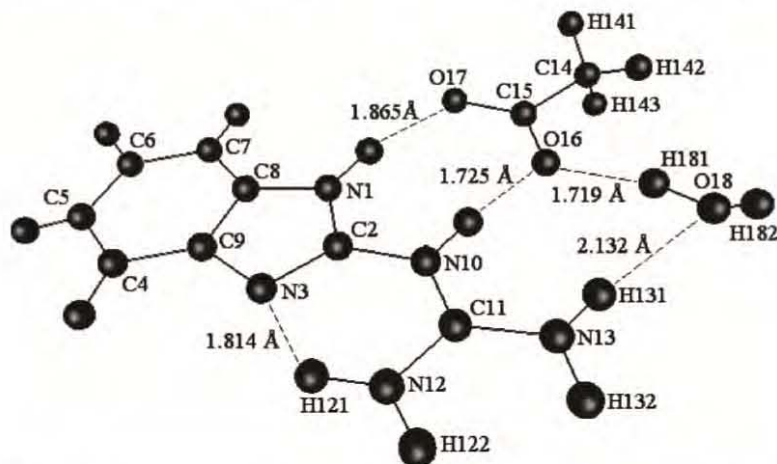


Fig. 5. X-ray diffraction structure of the protonated species in compound  $[2gb-N10H]^+AcO^- \cdot H_2O$  **6** [7].

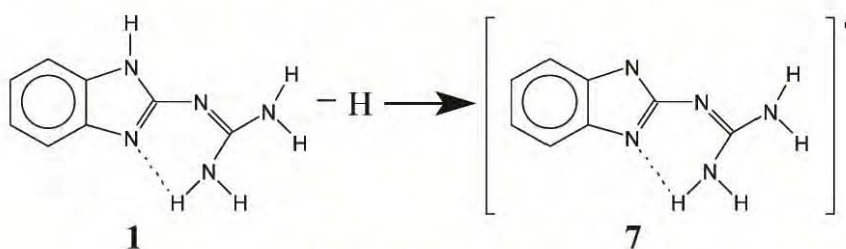


Fig. 6. Radical formation.

the use of large basis sets with polarization, specifically 6-311G\* and 6-311G\*\*. The use of polarization functions in DFT, B3LYP/6-31G\* leads also to non-planar amino groups. The inclusion of electron correlation in HF (at a modest level (MP2/6-31G\*, MP2/6-31G\*\*, MP2/6-311G\* and MP2/6-311G\*\*, we do not consider it meaningful to make MP2 calculations with smaller basis sets) predicts non-planar amino groups. It is the inclusion of polarization functions and not correlation (MP2 and B3LYP), which determines the non-planarity of the amino groups. A definite answer to this problem would require calculations at a level far beyond the scope of this work. With the insufficient minimal basis set STO-3G, the largest non-planarity of the amino groups was observed.

The sums of the bond angles around the N12 and N13 atoms,  $\Sigma N12$  and  $\Sigma N13$ , are given. In the calculations HF/3-21G, HF/6-31G, B3LYP/3-21G, and B3LYP/6-31G, the two sums are  $360^\circ$ , while in the rest of the calculations with other basis sets these sums differ from  $360^\circ$ . In the case of perfect  $sp^3$  hybridisation this sum is  $328.5^\circ$ , and for  $sp^2$  it is  $360^\circ$ .

Ab initio calculations at the HF/3-21G and HF/6-31G levels provide reasonably good geometries. Compared to the experimental data [14] the calculated geometries obtained at these levels had small average errors, in bond lengths ( $-0.008 \text{ \AA}$ ,  $-0.006 \text{ \AA}$ ) and in bond angles ( $0.17^\circ$ ,  $0.16^\circ$ ), with a standard deviation of  $0.008$  and  $0.007 \text{ \AA}$  in bond lengths and  $0.93$  and  $0.84^\circ$  in bond angles. The geometrical parameters are not necessarily improved by increasing the basis set size and incorporating the electron correlation effect, unless the basis set approaches completeness and correlation is treated far beyond MP2.

The minimal basis set STO-3G provides results, which are inconsistent with experimental data, and

with the results from calculations with more flexible basis sets. Thus our results refer to calculations at the higher levels mentioned above. In general, HF gave shorter bond lengths compared to MP2 and B3LYP. Compared to experimental data, HF gave shorter bond lengths than those observed in the X-ray structure, whereas those of B3LYP were longer. The MP2 calculations with the basis sets 6-31G\*, 6-31G\*\*, 6-311G\* and 6-311G\*\* gave approximately the same bond lengths as the B3LYP/6-31G\* calculations.

With the exception of the minimal basis set STO-3G, the bond angles were quite near the X-ray values. Tendencies and values of bond angles were practically equal for all basis sets and levels of theory, only the N10–C11–N12 and N12–C11–N13 angles presented differences. The bond angle criterion, which has been related to hybridisation and has been used considerably [26], varied between the different basis sets.

As can be seen in Tables 1 and 2 the average errors and standard deviations in bond lengths and bond angles between calculated and experimental [14] values are quite small and of the same order of magnitude as the differences between the two experimental geometries as discussed above. Furthermore the calculated values cluster around the experimental values with HF off at the short side in bond lengths as much as the MP2 and B3LYP calculations are off on the long side. And we do not pretend to address the problem the planarity or non-planarity of the amino groups in this work. With all this in mind we decided to use HF/3-21G and HF/6-31G in the further analyses of the conformer 1 and of the protonated and radical species: bond lengths, angles, bond order, NBO, and thermochemistry.

In the guanidine group, the imine bond, N10–C11, is clearly shorter ( $1.303 \text{ \AA}$ , HF/3-21G;  $1.358 \text{ \AA}$ ,



Table 1  
 Calculated total Energies,  $E_{\text{tot}}$  (a.u.), Zero-Point Energies, ZPE (kcal/mol), and structural parameters at HF level for **1**

	HF							X-ray <sup>a</sup>
	STO-3G	3-21G	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311G*	6-311G**	
$E_{\text{tot}}$	-573.1664	-577.2260	-580.2273	-580.4684	-580.4959	580.5883	-580.6108	
<i>Bond lengths</i>								
N1–C2	1.396	1.374	1.369	1.360	1.361	1.360	1.360	1.371
N1–C8	1.399	1.386	1.387	1.379	1.379	1.379	1.379	1.387
N3–C2	1.325	1.316	1.317	1.301	1.301	1.299	1.299	1.340
N3–C9	1.422	1.396	1.396	1.383	1.383	1.383	1.383	1.406
C4–C5	1.374	1.382	1.386	1.384	1.384	1.384	1.383	1.386
C4–C9	1.402	1.382	1.386	1.388	1.387	1.387	1.386	1.394
C5–C6	1.407	1.394	1.398	1.396	1.395	1.395	1.395	1.394
C6–C7	1.375	1.384	1.387	1.384	1.385	1.384	1.384	1.390
C7–C8	1.397	1.379	1.384	1.383	1.383	1.383	1.382	1.387
C8–C9	1.399	1.401	1.400	1.397	1.397	1.396	1.396	1.401
C2–N10	1.426	1.351	1.358	1.362	1.361	1.361	1.361	1.372
N10–C11	1.304	1.303	1.306	1.289	1.291	1.288	1.289	1.320
C11–N12	1.407	1.341	1.345	1.345	1.343	1.345	1.344	1.349
C11–N13	1.430	1.351	1.353	1.367	1.364	1.368	1.366	1.358
N1–H	1.019	0.994	0.989	0.993	0.991	0.990	0.991	
N12–H121	1.032	1.011	1.002	1.001	1.000	0.996	1.000	
N12–H122	1.024	0.995	0.990	0.994	0.992	0.991	0.992	
N13–H131	1.027	0.996	0.990	0.996	0.994	0.993	0.994	
N13–H132	1.028	0.994	0.989	0.996	0.994	0.993	0.995	
N3–H121	1.832	1.902	1.977	2.000	1.988	2.012	1.996	2.050
Average error <sup>b</sup>	0.015	-0.008	-0.006	-0.010	-0.010	-0.010	-0.010	
Standard deviation	0.028	0.008	0.007	0.013	0.012	0.013	0.013	
<i>Bond angles</i>								
$\angle$ N1–C2–N3	112.64	111.26	111.54	112.47	112.33	112.50	112.49	112.07
$\angle$ N1–C2–N10	117.43	119.23	118.75	117.18	117.27	117.11	117.16	117.42
$\angle$ N1–C8–C7	132.70	133.03	132.92	133.09	133.04	133.08	133.04	131.87
$\angle$ N1–C8–C9	105.06	104.99	104.92	104.37	104.41	104.39	104.42	105.01
$\angle$ C2–N1–C8	107.12	108.00	107.95	107.61	107.65	107.55	107.54	107.96
$\angle$ C2–N3–C9	104.50	106.47	106.22	105.55	105.61	105.59	105.60	104.65
$\angle$ C2–N10–C11	116.11	121.48	121.95	120.99	120.74	121.07	120.99	120.54
$\angle$ N3–C2–N10	129.92	129.51	129.71	130.35	130.40	130.39	130.35	130.49
$\angle$ N3–C9–C4	129.67	130.76	130.46	130.20	130.24	130.25	130.26	130.59
$\angle$ N3–C9–C8	110.69	109.29	109.37	110.01	110.00	109.97	109.94	110.29
$\angle$ C4–C5–C6	121.31	121.09	121.19	121.27	121.29	121.25	121.28	122.26
$\angle$ C4–C9–C8	119.65	119.95	120.17	119.79	119.76	119.78	119.80	119.11
$\angle$ C5–C4–C9	118.27	118.43	118.12	118.21	118.23	118.25	118.21	117.98
$\angle$ C5–C6–C7	121.45	121.06	121.19	121.16	121.12	121.12	121.14	120.38
$\angle$ C6–C7–C8	117.08	117.48	117.17	117.02	117.05	117.08	117.04	117.14
$\angle$ C7–C8–C9	122.24	121.98	122.16	122.54	122.55	122.53	122.54	123.11
$\angle$ N10–C11–N12	128.14	124.85	125.37	127.20	126.47	127.29	127.11	125.39
$\angle$ N10–C11–N13	117.64	117.24	117.04	117.48	116.83	117.44	117.41	116.76
$\angle$ N12–C11–N13	114.22	117.91	117.58	115.31	116.71	115.27	115.48	117.71
Average error <sup>b</sup>	-0.26	0.17	0.16	0.06	0.05	0.06	0.06	
Standard deviation	1.58	0.93	0.84	0.92	0.85	0.94	0.89	
<i>Sigma angle</i>								
$\angle$ $\Sigma$ N12	338	360	360	353	355	353	353	
$\angle$ $\Sigma$ N13	331	360	360	345	347	345	345	

Bond lengths in Angström, bond angles in degrees, sigma angles in degrees.

<sup>a</sup> Ref. [14].

Table 2  
 Calculated total Energies  $E_{\text{tot}}$  (a.u.), Zero-Point Energies ZPE (kcal/mol), and structural parameters at MP2 and B3LYP levels for **1**

	MP2				B3LYP		
	6-31G*	6-31G**	6-311G*	6-311G**	3-21G	6-31G	6-31G*
$E_{\text{tot}}$	-580.4621	-580.4923	-582.5123	-582.5832	-580.8411	-583.8953	-584.0624
<i>Bond lengths</i>							
N1–C2	1.377	1.377	1.376	1.376	1.394	1.390	1.381
N1–C8	1.377	1.376	1.375	1.375	1.390	1.394	1.383
N3–C2	1.334	1.334	1.332	1.332	1.352	1.350	1.331
N3–C9	1.386	1.386	1.384	1.384	1.398	1.401	1.386
C4–C5	1.391	1.391	1.393	1.393	1.395	1.398	1.394
C4–C9	1.401	1.401	1.403	1.403	1.395	1.399	1.399
C5–C6	1.411	1.410	1.413	1.412	1.406	1.410	1.406
C6–C7	1.392	1.392	1.394	1.394	1.397	1.400	1.396
C7–C8	1.398	1.398	1.400	1.399	1.391	1.395	1.393
C8–C9	1.417	1.417	1.419	1.419	1.426	1.424	1.419
C2–N10	1.375	1.374	1.373	1.373	1.353	1.363	1.364
N10–C11	1.307	1.307	1.305	1.304	1.329	1.328	1.310
C11–N12	1.363	1.362	1.363	1.363	1.353	1.359	1.361
C11–N13	1.386	1.385	1.384	1.386	1.365	1.369	1.383
N1–H	1.012	1.007	1.008	1.009	1.011	1.006	1.009
N12–H121	1.024	1.083	1.017	1.021	1.046	1.029	1.025
N12–H122	1.012	1.083	1.007	1.009	1.012	1.007	1.011
N13–H131	1.014	1.083	1.008	1.011	1.011	1.006	1.012
N13–H132	1.014	1.083	1.009	1.011	1.010	1.005	1.013
N3···H121	1.925	1.020	1.938	1.904	1.761	1.858	1.910
Average error <sup>a</sup>	0.004	0.004	0.004	0.004	0.007	0.009	0.004
Standard deviation	0.013	0.013	0.014	0.014	0.011	0.008	0.012
<i>Bond angles</i>							
∠N1–C2–N3	111.90	111.90	112.09	112.06	110.59	111.07	111.68
∠N1–C2–N10	117.30	117.39	117.08	117.17	120.01	119.38	118.00
∠N1–C8–C7	133.06	133.03	133.08	133.06	133.10	132.92	133.09
∠N1–C8–C9	104.41	104.43	104.39	104.40	105.03	104.98	104.45
∠C2–N1–C8	108.11	108.11	108.02	108.03	108.40	108.20	107.99
∠C2–N3–C9	105.03	105.03	104.96	104.99	106.26	105.96	105.61
∠C2–N10–C11	119.11	118.85	119.21	118.88	119.32	120.23	119.88
∠N3–C2–N10	130.80	130.71	130.83	130.76	129.39	129.56	130.32
∠N3–C9–C4	129.61	129.64	129.70	129.72	130.65	130.30	130.15
∠N3–C9–C8	110.54	110.53	110.53	110.52	109.71	109.80	110.27
∠C4–C5–C6	121.44	121.45	121.41	121.42	121.18	121.29	121.39
∠C4–C9–C8	119.84	119.82	119.77	119.75	119.64	119.90	119.58
∠C5–C4–C9	117.96	117.96	118.06	118.05	118.61	118.22	118.27
∠C5–C6–C7	121.61	121.61	121.55	121.55	121.11	121.29	121.29
∠C6–C7–C8	116.62	116.62	116.68	116.68	117.60	117.19	117.01
∠C7–C8–C9	122.53	122.54	122.53	122.54	121.87	122.10	122.46
∠N10–C11–N12	127.18	127.02	127.33	127.10	124.10	124.59	126.44
∠N10–C11–N13	117.71	117.73	117.67	117.78	116.71	116.93	117.60
∠N12–C11–N13	115.11	115.25	115.00	115.12	119.19	118.47	115.95
Average error <sup>a</sup>	-0.04	-0.06	-0.04	-0.06	0.09	0.09	0.04
Standard deviation	1.03	1.02	1.05	1.03	1.16	0.87	0.78
<i>Sigma angle</i>							
∠ΣN12	348	349	347	347	360	360	351
∠ΣN13	338	339	339	338	360	360	342

Bond lengths in Angström, bond angles in degrees, sigma angles in degrees.

<sup>a</sup> Error = calculated – experimental.

HF/6-31G) than the amino bonds, C11–N12 and C11–N13, (1.341 and 1.351 Å, HF/3-21G; 1.345 and 1.353 Å, HF/6-31G), and the C2–N10 bond (1.351 Å, HF/3-21G; 1.359 Å, HF/6-31G).

At the HF/3-21G and HF/6-31G levels, the N12–H121 bond is longer than the N12–H122 bond by 0.016 and 0.012 Å. These differences in bond lengths may be due to an intra-molecular hydrogen bond, H121···N3, (X-ray: 2.050 Å [14], HF/3-21G: 1.902 Å, HF/6-31G: 1.977 Å).

### 3.1.2. Bond order

The calculated bond orders [27] for conformer **1** listed in Table 3 show similar trends at the HF/3-21G and HF/6-31G levels. The HF/6-31G calculation gave the following results in the guanidine fragment: the C2–N10 bond order was 1.187 and the N10–C11 bond order was 1.521, while for the bonds C11–N12 and C11–N13 the values were 1.020 and 0.953, respectively. This shows the conjugation between the ring  $\pi$ -system and the N10–C11 bond via the C2–N10 bond, while the other C11–Nnn' bonds have essentially single bond character. This is congruent with our calculated bond lengths, where the imine bond was shorter than the amino bonds. On the other hand, the N12–H121 bond (0.717) is weakened compared to the N12–H122 bond (0.838) due to the intramolecular hydrogen bond, H121···N3. In the benzimidazole group, the six bonds in the benzene ring have bond orders in the range 1.333–1.477.

### 3.1.3. Charge analysis

The charge distributions calculated by the Mulliken [28] and NBO [18] methods for the equilibrium geometry of **1** are given in Table 4. Both methods predict the same tendencies, assigning positive partial charges of similar magnitudes on the hydrogen atoms, while there were greater variations between the methods in the magnitudes of the partial charges on the carbon and nitrogen atoms. Both methods predict, that the hydrogen atoms bonded to N12 and N13 are acidic, while the nitrogen atoms N3 and N10 are the basic sites. The dipole moment of **1** is calculated to be 4.1 Debye at the RHF/6-31G level.

### 3.1.4. NBO analysis

It is important to recall, that in the NBO analysis, the electronic wavefunction is interpreted in terms of

a set of highly occupied Lewis and a set of weakly occupied non-Lewis localized orbitals [18b]. Delocalisation effects can be identified from the presence of off-diagonal elements between these two sets in the Fock-matrix. These delocalisation interactions,  $E^{(2)}$ , are estimated by second-order perturbation theory.

The stabilization energies are given in Table 5, estimated by the interaction between the 'filled' Lewis-type NBOs and the 'empty' non-Lewis NBOs. The results indicate the presence of interactions, which lead to a small change in the occupancy from the localized NBOs of the idealized Lewis structure into the empty non-Lewis orbitals. This is referred to as the delocalisation corrections to the natural Lewis structure [18c]. The set of 46 strongly occupied NBOs have almost 98% of the electrons. The most important delocalisation sites are in the  $\pi$  system, and in the lone pairs ( $n$ ) of the nitrogens. The  $\sigma$  system shows some contribution to the delocalisation. The  $n_{N12} \rightarrow \pi_{N10-C11}^*$  interaction is the most important contribution to a strong resonant system in **1** (100.3 kcal/mol, HF/6-31G). Another contribution to the delocalisation corresponds to a donor–acceptor interaction, the N3 nitrogen lone pair orbital of  $\sigma$ -type to the remote N12–H121 $\sigma^*$  antibonding orbital, as a consequence of the short intramolecular N12–H121···N3 hydrogen bond (Table 1), which leads to the formation of a six-membered ring.

The percentage of p-character [18d] in each NBO natural atomic hybrid orbital is presented in Table 6. An ideal  $sp^2$  hybrid has a p-character of 66.7%. The results for the  $\sigma$  bonds show variations around this value. In the benzene ring, the  $\sigma_{CC}$  benzene bonds are formed from carbon hybrid orbitals with a p-character slightly lower on C4, C5, C6 and C7. On C8 and C9, the hybrids in the C7–C8 and C4–C9 bonds the p-character is reduced to 60–61% (HF/6-31G). In the imidazole ring, the hybrids on C8 and C9 demonstrate a strong deviation in the opposite direction to 73–71%. The in-ring nitrogen hybrids have a slight reduction similar to what was observed on C4, C5, C6 and C7. In the C–H and N–H bonds, the carbon and nitrogen hybrids show increase to about 70% except for the N12–H121 case, which is involved in the hydrogen bonding to N3. Here the p-character is down to 66.8%. Finally, the  $\sigma$  lone pair on N10 has a strong increase to 72.1%. These results confirm that

Table 3  
Calculated bond order  $p(A-B)$  at HF level for **1**

	3-21G	6-31G
$p(N1-C2)$	0.916	0.908
$p(N1-C8)$	0.735	0.709
$p(N3-C2)$	1.354	1.364
$p(N3-C9)$	0.995	1.057
$p(C4-C5)$	1.443	1.477
$p(C4-C9)$	1.350	1.397
$p(C5-C6)$	1.377	1.408
$p(C6-C7)$	1.437	1.468
$p(C7-C8)$	1.348	1.391
$p(C8-C9)$	1.287	1.333
$p(C2-N10)$	1.102	1.187
$p(C10-N11)$	1.403	1.521
$p(C11-N12)$	1.034	1.020
$p(C11-N13)$	0.949	0.953
$p(N1-H)$	0.843	0.826
$p(C4-H)$	0.934	0.930
$p(C5-H)$	0.942	0.946
$p(C6-H)$	0.941	0.945
$p(C7-H)$	0.938	0.932
$p(N12-H121)$	0.708	0.717
$p(N12-H122)$	0.852	0.838
$p(N13-H131)$	0.831	0.819
$p(N13-H132)$	0.853	0.840
$p(N\cdots H121)$	0.111	0.080

the standard chemical description of the bonding and hybridisation in **2gb** provides a very adequate model.

### 3.1.5. Molecular electrostatic potential of **1**

EPS maps are known to provide useful information about spatial charge distributions in a molecule [33]. We have examined the EPS in the molecular plane of **1** calculated with the HF/6-31G calculated density, which has been depicted in Fig. 7. Large pockets of negative potential can be found in front of the N3 and N10 atoms, while the rest of the areas around the molecule have positive potentials. The  $V(r)$  contours drawn in the graphic are in the range  $\pm 45$  kcal/mol/electron charge.

### 3.2. Protonated species

#### 3.2.1. Relative energies of **3** and **5**

The two structures are predicted to be planar, and **3**, at HF/6-31G, is 5.7 kcal/mol lower in energy than

Table 4  
The charge distribution calculated by the Mulliken and Natural Bond Orbital (NBO) methods at HF level for **1**

	3-21G		6-31G	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
$q(N1)$	-1.055	-0.678	-1.038	-0.653
$q(C2)$	1.078	0.735	0.878	0.686
$q(N3)$	-0.844	-0.687	-0.720	-0.686
$q(C4)$	-0.224	-0.241	-0.138	-0.233
$q(C5)$	-0.251	-0.262	-0.219	-0.260
$q(C6)$	-0.242	-0.251	-0.221	-0.248
$q(C7)$	-0.223	-0.273	-0.118	-0.269
$q(C8)$	0.385	0.155	0.339	0.140
$q(C9)$	0.232	0.135	0.105	0.129
$q(N10)$	-0.919	-0.779	-0.717	-0.756
$q(C11)$	1.178	0.840	0.971	0.784
$q(N12)$	-0.978	-0.931	-0.963	-0.921
$q(N13)$	-0.958	-0.905	-0.959	-0.899
$q(H1)$	0.374	0.447	0.392	0.455
$q(H4)$	0.244	0.245	0.213	0.246
$q(H5)$	0.230	0.237	0.189	0.239
$q(H6)$	0.232	0.237	0.189	0.239
$q(H7)$	0.235	0.240	0.209	0.241
$q(H121)$	0.442	0.479	0.469	0.488
$q(H122)$	0.342	0.408	0.368	0.418
$q(H131)$	0.347	0.435	0.371	0.444
$q(H132)$	0.376	0.411	0.399	0.419
$q(N1H)$	-0.681	-0.231	-0.646	-0.198
$q(N12H_2)$	-0.195	-0.044	-0.126	-0.016
$q(N13H_2)$	-0.235	-0.058	-0.188	-0.036

Table 5  
The second-order perturbation energies  $E^{(2)}$  (donor  $\rightarrow$  acceptor)

Donor	Type	Acceptor	Type	Energy 3-21G	6-31G
N3-C2	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	31.3	30.8
N3-C9	$\sigma$	C2-N10	$\sigma^*$	8.5	10.1
C4-C5	$\pi$	C6-C7	$\pi^*$	40.8	41.2
C4-C5	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	36.2	36.7
C6-C7	$\pi$	C4-C5	$\pi^*$	37.7	36.7
C6-C7	$\pi$	C8-C9	$\pi^*$	38.3	38.4
C8-C9	$\pi$	N3-C2	$\pi^*$	17.1	18.7
C8-C9	$\pi$	C4-C5	$\pi^*$	41.7	41.2
C8-C9	$\pi$	C6-C7	$\pi^*$	43.00	42.6
N10-C11	$\pi$	N3-C2	$\pi^*$	57.5	53.7
N1	n	N3-C2	$\pi^*$	83.9	83.2
N1	n	C8-C9	$\pi^*$	47.7	45.7
N3	n	N1-C2	$\sigma^*$	11.1	12.7
N3	n	N12-H	$\sigma^*$	22.6	13.9
N10	n	N3-C2	$\sigma^*$	15.3	15.9
N10	n	C11-N12	$\sigma^*$	18.1	19.7
N10	n	C11-N13	$\sigma^*$	9.2	6.5
N12	n	N10-C11	$\pi^*$	107.6	100.3
N13	n	N10-C11	$\pi^*$	86.4	81.9

Energies (they are included only in the interaction energy that exceeds 5 kcal/mol) in kcal/mol.

Table 6  
Percentage of p-character on each natural atomic hybrid of which the natural bond orbital (NBO) is composed, at HF level, on **1**

NBO	Atom	3-21G	6-31G
N1–C2	N1	65.3	65.7
	C2	70.0	69.9
N1–C8	N1	65.3	65.3
	C8	74.14	73.0
N3–C2	N3	63.2	64.3
	C2	64.9	64.7
N3–C9	N3	65.9	65.9
	C9	72.4	71.3
C4–C5	C4	64.7	64.5
	C5	65.0	64.8
C4–C9	C4	66.1	65.8
	C9	60.7	61.4
C5–C6	C5	65.3	65.1
	C6	65.1	64.8
C6–C7	C6	65.3	65.0
	C7	64.4	64.3
C7–C8	C7	66.4	66.1
	C8	59.6	60.2
C8–C9	C8	66.4	67.0
	C9	67.2	67.5
C2–N10	C2	65.2	65.5
	N10	63.4	64.0
N10–C11	N10	61.4	62.0
	C11	64.0	63.9
C11–N12	C11	66.7	66.8
	N12	63.2	63.5
C11–N13	C11	69.3	69.3
	N13	61.1	61.6
N1–H1	N1	69.5	69.1
C4–H4	C4	69.2	69.6
C5–H5	C5	69.6	70.1
C6–H6	C6	69.6	70.2
C7–H7	C7	69.2	69.1
N12–H121	N12	66.9	66.8
N12–H122	N12	70.0	69.8
N13–H131	N13	69.6	69.3
N13–H132	N13	69.4	69.1

**5**. With the inclusion of the ZPE correction, **3** is more stable than **5** by 6.4 kcal/mol (Table 7).

### 3.2.2. Geometry

The geometric parameters of **3**, **5** and **6** are presented in Table 7. At the HF/3-21G and HF/6-31G levels, the interatomic distances of **6** are very close to the experimental values. At the HF/3-21G level, in the two species **5** and **6** the bond lengths

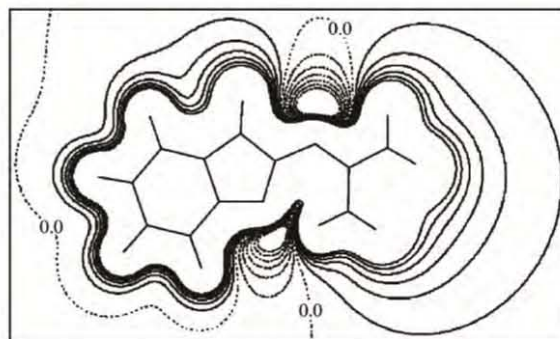


Fig. 7. ESP map of the molecular plane of **1**, calculated at the HF/6-31G level. Each contour level is 7.5 kcal/mol/electroncharge. Positive isopotential lines are solid; negative isopotential lines are dashed.

present similar tendencies. However, the C2–N10 bond is longer in **5** than in **6**. This result is explained from the X-ray structure of **6**, where N10 (protonation site) is involved in hydrogen bonding with an oxygen atom in the acetate molecule, whereas the species **5** does not present hydrogen bonding in this position.

Protonation may lead to an increase or decrease of the bond distance for an atom bonded to the protonation site [29]. In species **3** the ‘double bond’ N3–C2 increased by 0.038 Å and the ‘single bond’ C9–N3 by 0.014 Å; while in species **5** the increases in the ‘double bond’ N10–C11 and the ‘single bond’ C2–N10 were 0.045 and 0.038 Å, respectively. In both species the increase in bond length was greater in the ‘double bond’, i.e. this bond is weakened by the protonation. Furthermore, this effect is larger, when the protonation occurs in the guanidine group.

In the doubly protonated species **4** the increments in bond length were: ‘single bond’ N3–C9 0.022 Å, ‘double bond’ N3–C2 0.027 Å, ‘single bond’ C2–N10 0.025 Å and ‘double bond’ N10–C11 0.063 Å. And it should be noted, that the increase of these bond lengths is larger in the guanidine group.

### 3.2.3. Charge analysis

Table 8 shows the charge distribution calculated by the NBO and Mulliken methods for the species **3** and **5** at their equilibrium geometries. The two methods assigned positive partial charges of similar

Table 7  
 Calculated total Energies  $E_{\text{tot}}$  (a.u.), Zero-Point Energies ZPE (kcal/mol), and structural parameters for **3**, **4**, **5** and **6** at HF level

	<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>		<b>6</b>	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	X-ray <sup>a</sup>
$E_{\text{tot}}$	-577.6333	-580.6297	-577.8566	-580.8519	-577.6259	-580.6207	-879.4288	
ZPE	127.8492	128.9278	136.527	137.8512	128.2343	129.3813		
<i>Bond lengths</i>								
N1–C2	1.345	1.342	1.327	1.327	1.361	1.359	1.353	1.354
N1–C8	1.398	1.399	1.412	1.410	1.401	1.401	1.386	1.393
N3–C2	1.357	1.355	1.327	1.328	1.289	1.290	1.308	1.317
N3–C9	1.410	1.410	1.422	1.418	1.408	1.405	1.400	1.398
C4–C5	1.384	1.387	1.380	1.383	1.377	1.381	1.379	1.379
C4–C9	1.377	1.381	1.381	1.385	1.384	1.388	1.384	1.386
C5–C6	1.393	1.397	1.400	1.404	1.399	1.403	1.398	1.387
C6–C7	1.383	1.386	1.380	1.383	1.379	1.382	1.380	1.397
C7–C8	1.377	1.382	1.381	1.385	1.382	1.387	1.383	1.385
C8–C9	1.384	1.385	1.379	1.382	1.391	1.393	1.397	1.391
C2–N10	1.309	1.322	1.378	1.383	1.394	1.396	1.380	1.379
N10–C11	1.314	1.320	1.370	1.369	1.353	1.351	1.342	1.349
C11–N12	1.341	1.344	1.312	1.317	1.305	1.311	1.325	1.320
C11–N13	1.329	1.332	1.313	1.317	1.328	1.332	1.320	1.330
N1–H	0.998	0.992	1.003	0.997	0.997	0.991	1.034	
N3–H	0.993	0.988	0.995	0.990				
C4–H	1.070	1.072	1.070	1.071	1.070	1.071	1.070	
C5–H	1.070	1.071	1.070	1.071	1.071	1.071	1.072	
C6–H	1.070	1.071	1.070	1.071	1.071	1.072	1.072	
C7–H	1.070	1.071	1.070	1.071	1.070	1.072	1.071	
N10–H			1.005	0.999	1.000	0.994	1.054	
N12–H121	0.991	0.987	0.993	0.989	1.025	1.011	1.020	
N12–H122	0.999	0.993	1.006	0.999	0.999	0.994	0.997	
N13–H131	0.999	0.993	1.003	0.997	0.999	0.993	1.040	
N13–H132	0.997	0.992	1.004	0.998	0.999	0.994	0.997	
N3···H121					1.797	1.884	1.795	1.837
<i>Bond angles</i>								
∠N1–C2–N3	106.43	106.68	108.94	108.91	113.62	113.77		
∠N1–C2–N10	120.15	119.47	120.33	120.34	121.90	121.62		
∠N1–C8–C7	132.44	132.29	132.04	131.92	132.30	132.22		
∠C2–N3–C9	110.14	110.05	109.25	109.32	105.98	105.79		
∠C2–N10–C11	134.12	133.07	133.21	133.66	124.08	125.03		
∠N3–C2–N10	133.41	133.85	130.73	130.74	124.47	124.61		
∠N3–C9–C4	131.94	131.81	131.69	131.60	130.58	130.29		
∠N3–C9–C8	106.16	106.13	106.04	106.03	108.65	108.83		
∠C4–C5–C6	121.23	121.38	121.63	121.78	121.23	121.33		
∠C5–C6–C7	121.35	121.51	121.66	121.81	121.52	121.64		
∠C6–C7–C8	117.11	116.76	116.28	115.96	116.77	116.49		
∠C7–C8–C9	121.45	121.65	122.00	122.18	122.12	122.31		
∠C8–N1–C2	111.16	111.08	109.81	109.84	106.16	106.15		
∠C8–C9–C4	121.90	122.06	122.28	122.37	120.78	120.88		
∠C9–C4–C5	116.96	116.64	116.16	115.89	117.58	117.35		
∠C9–C8–N1	106.11	106.06	105.96	105.90	105.59	105.47		
∠N10–C11–N12	127.04	127.42	123.31	123.57	119.96	120.55		
∠N10–C11–N13	115.80	115.55	116.29	116.44	117.88	118.02		

(continued on next page)

Table 7 (continued)

	<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>		<b>6</b>	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	X-ray <sup>a</sup>
$\angle$ N12–C11–N13	117.16	117.04	120.40	120.00	122.16	121.43		
<i>Sigma angle</i>								
$\angle$ $\Sigma$ N12	360	360	360	360	360	360		
$\angle$ $\Sigma$ N13	360	360	360	360	360	360		

Bond lengths in Angström, bond angles in degrees, sigma angles in degrees.

<sup>a</sup> Ref. [7].

magnitudes to the hydrogen atoms, while the charges on the carbon and nitrogen atoms differed more between the two methods, though the overall trends were the same. Both methods predict that, when the protonation of **1** occurs on N3, specie **3**, the electron density diminished slightly on the protonated atom N3 and to a lesser extent on the neighbouring atoms C9 and C2; while the atoms further from the protonation site were practically non-altered with the exception of N12, where the reduction in the electron density was similar to what was observed on N3. This can be explained by the breaking of the intramolecular hydrogen bond upon protonation of N3. When the protonation occurs N10, specie **5**, the reduction of the electron density on the protonated atom and its immediate neighbours is somewhat larger than in the previous case, and second neighbours are also affected to some extent (reduction). In the bi-protonated specie **4**, the effect is essentially the sum of the effects in the mono-protonated forms.

### 3.2.4. NBO analysis

The NBO charge transfer for **3** and **5** is reported in Table 9. The set of 46 strongly occupied NBOs account for almost 97% of the total electron population. Several strong donor–acceptor interactions are observed, the principal delocalisation sites are in the  $\pi$  system and the nitrogen lone pairs ( $n$ ) of the cationic species. The donor–acceptor interactions in the benzene fragment are the same as those in **1**. The results differ in the absolute values but present similar tendencies. The donor–acceptor contributions in the guanidine group are different from those observed in **1**. The specie **3** presents

a strong donor–acceptor interaction between  $n_{N1}$  and  $\pi_{C2-N10}^*$  with an energy of 120.3 kcal/mol at the HF/6-31G level. We will use this calculation for the discussion in this section. The results were very similar in the HF/3-21G calculation. This interaction does not exist in **1** or **5**. There are two important interactions, which are present in **3** but not in **1** or **5**, the interactions are  $\pi_{C2-N10} \rightarrow 1/2n_{C11}$  120.6 kcal/mol and  $n_{N3} \rightarrow \sigma_{C2-N10}^*$  110.9 kcal/mol. When an unpaired electron occupies a lone pair orbital  $n$ , it is termed a half lone pair,  $1/2n$ . The results for **3** and **5** showed that strongest interactions were  $\pi_{N12} \rightarrow 1/2n_{C11}$  130.6 kcal/mol, and  $\pi_{N13} \rightarrow 1/2n_{C11}$  153.2 kcal/mol. In **5** the strongest interactions were  $\pi_{N12} \rightarrow 1/2n_{C11}$  208.5 kcal/mol, and  $\pi_{N13} \rightarrow 1/2n_{C11}$  147.2 kcal/mol.

Other important interactions specific to the protonated forms, which were strong in **3** and weak in **5**, were the  $\pi_{C2-N10} \rightarrow 1/2n_{N11}$  120.6 kcal/mol, and  $n_{N3} \rightarrow \sigma_{C2-N10}^*$  110.9 kcal/mol.

### 3.3. Thermochemical analysis

A thermochemical analysis was performed and the results are shown in Table 10. The energy difference between the protonated specie and the neutral molecule, calculated at their equilibrium structures, gives the protonation energy ( $\Delta E_p = E_{ion} - E_{neutral}$ ). In several works, these protonation energies have been linearly related to the experimental proton affinities in series of related molecules [30]. Our calculated energy differences between the mono protonated species and **1**, are not quantitatively relevant, but the comparison between the two competing protonation processes is qualitatively significant. At the two theory levels

The charge distribution calculated by the Mulliken and Natural Bond Order (NBO) methods for protonated species at HF levels

	3				4				5				6	
	3-21G		6-31G		3-21G		6-31G		3-21G		6-31G		3-21G	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
<i>q</i> (N1)	-1.042	-0.651	-1.009	-0.611	-1.033	-0.630	-1.015	-0.591	-1.047	-0.678	-1.043	-0.655	-1.103	-0.698
<i>q</i> (C2)	1.301	0.855	1.107	0.791	1.427	0.851	1.343	0.780	1.208	0.726	1.079	0.665	1.187	0.743
<i>q</i> (N3)	-1.049	-0.676	-1.039	-0.649	-1.039	-0.635	-1.019	-0.601	-0.828	-0.628	-0.704	-0.619	-0.858	-0.678
<i>q</i> (C4)	-0.204	-0.250	-0.103	-0.246	-0.191	-0.241	-0.079	-0.238	-0.202	-0.219	-0.104	-0.213	-0.219	-0.237
<i>q</i> (C5)	-0.228	-0.223	-0.207	-0.219	-0.210	-0.190	-0.195	-0.185	-0.241	-0.241	-0.215	-0.239	-0.250	-0.261
<i>q</i> (C6)	-0.228	-0.219	-0.205	-0.215	-0.212	-0.189	-0.195	-0.185	-0.223	-0.213	-0.206	-0.211	-0.241	-0.246
<i>q</i> (C7)	-0.195	-0.246	-0.095	-0.241	-0.183	-0.236	-0.071	-0.233	-0.215	-0.265	-0.104	-0.262	-0.217	-0.258
<i>q</i> (C8)	0.368	0.157	0.308	0.142	0.349	0.151	0.283	0.138	0.375	0.161	0.323	0.147	0.377	0.160
<i>q</i> (C9)	0.343	0.153	0.278	0.139	0.331	0.149	0.261	0.137	0.224	0.117	0.095	0.110	0.229	0.125
<i>q</i> (N10)	-0.958	-0.777	-0.724	-0.754	-1.117	-0.732	-1.088	-0.690	-1.099	-0.730	-1.048	-0.687	-1.167	-0.780
<i>q</i> (C11)	1.245	0.877	1.030	0.814	1.411	0.919	1.272	0.849	1.376	0.905	1.217	0.838	1.324	0.893
<i>q</i> (N12)	-0.945	-0.893	-0.931	-0.886	-0.942	-0.862	-0.911	-0.838	-0.967	-0.885	-0.923	-0.858	-0.986	-0.917
<i>q</i> (N13)	-0.922	-0.874	-0.916	-0.856	-0.926	-0.863	-0.917	-0.837	-0.954	-0.889	-0.947	-0.872	-1.019	-0.921
<i>q</i> (H1)	0.420	0.480	0.438	0.484	0.442	0.494	0.460	0.493	0.393	0.459	0.411	0.463	-0.692	-0.779
<i>q</i> (H3)	0.392	0.449	0.414	0.454	0.428	0.473	0.447	0.474						
<i>q</i> (H4)	0.276	0.262	0.250	0.262	0.309	0.282	0.284	0.280	0.276	0.262	0.246	0.262	0.244	0.245
<i>q</i> (H5)	0.284	0.266	0.242	0.266	0.325	0.288	0.282	0.287	0.273	0.260	0.231	0.260	0.234	0.239
<i>q</i> (H6)	0.285	0.266	0.243	0.266	0.326	0.289	0.283	0.288	0.275	0.260	0.232	0.260	0.237	0.240
<i>q</i> (H7)	0.284	0.267	0.258	0.267	0.315	0.285	0.290	0.284	0.269	0.259	0.242	0.258	0.261	0.253
<i>q</i> (H10)					0.442	0.486	0.461	0.483	0.406	0.461	0.427	0.462	0.485	0.501
<i>q</i> (H121)	0.377	0.427	0.401	0.431	0.416	0.455	0.437	0.455	0.488	0.508	0.513	0.514	0.463	0.492
<i>q</i> (H122)	0.397	0.448	0.420	0.452	0.449	0.491	0.469	0.488	0.400	0.454	0.422	0.456	0.359	0.422
<i>q</i> (H131)	0.413	0.463	0.433	0.467	0.437	0.479	0.456	0.477	0.404	0.454	0.426	0.456	0.464	0.486
<i>q</i> (H132)	0.387	0.440	0.407	0.442	0.445	0.488	0.464	0.486	0.409	0.461	0.431	0.462	0.350	0.416
<i>q</i> (O16)													-0.815	-0.860
<i>q</i> (O17)													-0.710	-0.749
<i>q</i> (O18)													-0.809	-0.960
<i>q</i> (C14)													-0.692	-0.779
<i>q</i> (C15)													0.893	0.938
<i>q</i> (H141)													0.237	0.247
<i>q</i> (H142)													0.222	0.240
<i>q</i> (H143)													0.230	0.245
<i>q</i> (H181)													0.459	0.518
<i>q</i> (H182)													0.369	0.447



Table 9  
The second-order perturbation energies  $E^{(2)}$  (donor  $\rightarrow$  acceptor) at HF level for protonated species **3** and **5**

Donor	Type	Acceptor	Type	<b>3</b>		<b>5</b>	
				3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
C2–N10	$\pi$	C11	n	119.3	120.6		
N3–C2	$\pi$	C8–C9	$\pi^*$			22.5	22.8
N3–C9	$\sigma$	C2–N10	$\sigma^*$	6.5	7.9	10.6	12.3
C4–C5	$\pi$	C6–C7	$\pi^*$	40.4	40.3	41.3	41.8
C4–C5	$\pi$	C8–C9	$\pi^*$	45.4	45.7	39.5	40.0
C6–C7	$\pi$	C4–C5	$\pi^*$	40.9	40.8	35.2	35.1
C6–C7	$\pi$	C8–C9	$\pi^*$	46.5	47.0	43.5	43.8
C8–C9	$\sigma$	N1–H	$\sigma^*$	3.3	4.2	3.6	4.6
C8–C9	$\sigma$	N3–H	$\sigma^*$	3.0	4.0		
C8–C9	$\pi$	N3–C2	$\pi^*$			21.9	24.6
C8–C9	$\pi$	C4–C5	$\pi^*$	37.3	37.0	35.5	35.2
C8–C9	$\pi$	C6–C7	$\pi^*$	35.7	35.3	33.9	33.9
N10–C11	$\sigma$	C2–N10	$\sigma^*$	4.5	2.8	3.4	2.8
N1	n	N3–C2	$\pi^*$			91.0	88.4
N1	n	C8–C9	$\pi^*$	37.3	42.2	42.1	40.6
N1	n	C2–N10	$\pi^*$	120.1	120.3		
N3	n	N1–C2	$\sigma^*$			12.1	13.9
N3	n	C2–N10	$\pi^*$	112.1	110.9		
N3	n	C8–C9	$\pi^*$	37.3	36.1		
N3	n	N12–H121	$\sigma^*$			32.8	19.6
N10	n	N1–C2	$\sigma^*$	12.1	8.4		
N10	n	N3–C2	$\sigma^*$	26.2	25.6	53.5	51.3
N10	n	C11–N12	$\sigma^*$	20.9	21.5		
N10	n	C11–C13	$\sigma^*$	11.0	7.8		
N10	n	C11	n			135.0	134.3
N12	n	C11	n	141.7	130.6	231.3	208.5
N13	n	C11	n	165.3	153.2	159.0	147.2
C11	$n^*$	C2–N10	$\pi^*$	77.0	80.7		

Energies (they are included only in the interaction energy that exceeds 5 kcal/mol) in kcal/mol.

used, the results were similar. The protonation energy calculated for the process  $1 \rightarrow 3$  was 243.6 kcal/mol (HF/6-31G + ZPE), and resulted 6.1 kcal/mol higher than for  $1 \rightarrow 5$ , Fig. 4.

Formally, the enthalpy of reaction for the formation of the protonated specie from its neutral contra-part is defined in terms of a quantity called the proton affinity, PA. It is the negative of

Table 10  
Calculated thermodynamic parameters of **1**, **3** and **5** and their protonated forms in the gaseous phase and HOMO

Compound	<b>1</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>	
	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G	3-21G	6-31G
$\Delta H_f$	–362,089.7	–364,117.2	–362,336.6	–364,215.7	–362,468.4	–364,346.6	–362,331.3	–364,209.3
$\Delta G_f$	–632,118.1	–364,000.5	–362,364.7	–364,243.9	–362,495.6	–364,374.0	–362,359.9	–364,238.2
$\Delta E_p$			255.6	252.5	395.7	392.0	251.0	246.9
$\Delta E_{p(ZPE)}$			246.7	243.6	382.1	380.0	241.7	237.5
PA			560.5	412.1	1 005.8	856.6	555.2	405.7
GB			–560.1	–557.1	–1004.6	–1000.6	–555.4	–551.2

$\Delta H$ ,  $\Delta S$  and  $\Delta G$  are in kcal/mol and HOMO in eV.

Table 11  
Calculated total energies  $E_{\text{tot}}$  (a.u.), and structural parameters for radical species at HF/3-21G level

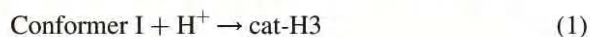
	7
$E_{\text{tot}}$	-576.5964
<i>Bond lengths</i>	
N1–C2	1.481
N1–C8	1.346
N3–C2	1.310
N3–C9	1.402
C4–C5	1.407
C4–C9	1.380
C5–C6	1.410
C6–C7	1.392
C7–C8	1.409
C8–C9	1.433
C2–N10	1.329
N10–C11	1.315
C11–N12	1.337
C11–N13	1.344
N1–H	
C4–H	1.070
C5–H	1.072
C6–H	1.072
C7–H	1.070
N12–H121	1.011
N12–H122	0.996
N13–H131	0.998
N13–H132	0.994
N3··H121	1.901
<i>Bond angles</i>	
N1–C2–N3	112.67
N1–C2–N10	117.93
N1–C8–C7	129.35
C2–N3–C9	106.40
C2–N10–C11	121.91
N3–C2–N10	129.40
N3–C9–C4	131.03
N3–C9–C8	107.89
C4–C5–C6	121.64
C5–C6–C7	120.99
C6–C7–C8	117.83
C7–C8–C9	120.68
C8–N1–C2	103.06
C8–C9–C4	121.08
C9–C4–C5	117.79
C9–C8–N1	109.97
N10–C11–N12	124.55
N10–C11–N13	116.63
N12–C11–N13	118.82
<i>Sigma angle</i>	
$\Sigma$ N12	360.00
$\Sigma$ N13	359.99

Bond lengths in Angström, bond angles in degrees, sigma angles in degrees.

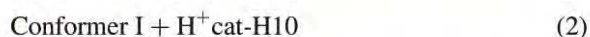
Table 12  
The charge distribution calculated by the Mulliken and Natural Bond Orbital (NBO) methods at HF/3-21G level for 7

	Mulliken	NBO
$q(\text{N1})$	-0.603	-0.122
$q(\text{C2})$	0.967	0.648
$q(\text{N3})$	-0.823	-0.663
$q(\text{C4})$	-0.234	-0.237
$q(\text{C5})$	-0.250	-0.274
$q(\text{C6})$	-0.237	-0.240
$q(\text{C7})$	-0.228	-0.278
$q(\text{C8})$	0.312	0.086
$q(\text{C9})$	0.280	0.118
$q(\text{N10})$	-0.908	-0.770
$q(\text{C11})$	1.177	0.841
$q(\text{N12})$	-0.977	-0.925
$q(\text{N13})$	-0.957	-0.901
$q(\text{H1})$		
$q(\text{H4})$	0.249	0.250
$q(\text{H5})$	0.230	0.238
$q(\text{H6})$	0.235	0.240
$q(\text{H7})$	0.244	0.246
$q(\text{H121})$	0.443	0.479
$q(\text{H122})$	0.347	0.412
$q(\text{H131})$	0.383	0.441
$q(\text{H132})$	0.350	0.413

the enthalpy change of the hypothetical protonation reaction:  $\Delta H_{\text{reac}} = -\text{PA}$ , for the reactions:



or



The PA values obtained were 412.1 kcal/mol for reaction (1) and 405.7 kcal/mol for reaction (2) at the HF/6-31G level. Both the HF/3-21G and HF/6-31G calculations predict that the specie **3** is the strongest base towards a proton.

The basicity,  $\delta\Delta G_{(\text{B})}$ , of a given base B, can be defined as the standard free energy change for protonation process. The  $\delta\Delta G_{(\text{B})}$  of the reactions (1) and (2) it can be expressed as in Eq. (3).

$$\delta\Delta G_{(\text{B})} = [\Delta G_{(\text{BH}^+)}] - [\Delta G_{(\text{B})} + \Delta G_{(\text{H}^+)}] \quad (3)$$

In this equation, B is the neutral specie (1) and  $\text{BH}^+$  is the protonated specie (**3**, **4**, or **5**) of the base B. The Gibbs energy change associated with

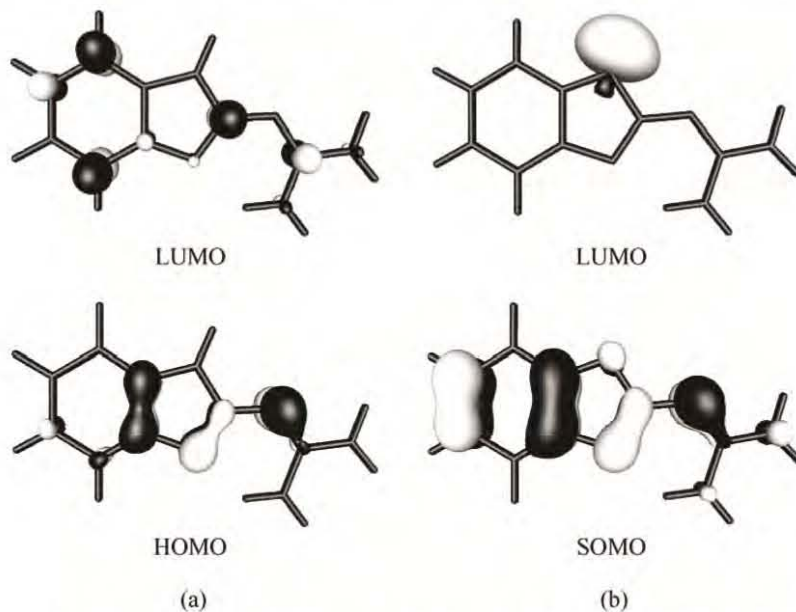


Fig. 8. Frontier orbitals. (a) HOMO and LUMO for **1**. (b) SOMO and LUMO for **7**.

the protonation reaction is called the gas phase basicity, GB, of the molecule. For the reactions (1) and (2), the calculated (HF/6-31G) gas phase basicity of **1** was  $-557.1$  kcal/mol (reaction (1)) and  $-551.2$  kcal/mol (reaction (2)), respectively. The double protonated specie **4** resulted to have roughly twice the basicity of a mono-protonated specie.

In a paper by Del Bene [31], the correlation between the experimental ionisation potentials and protonation energies of bases in a series of molecules was published, and it was suggested that the ionisation potential is a measure of the donor ability and consequently the PA of a base. And several authors have suggested the correlation between the  $n$  orbital energies (the  $n$  ionisation potentials as approximated by Koopmans' theorem) and the relative proton affinities of the diazines [31] and imidazole [32].

### 3.4. Radical formation

#### 3.4.1. Geometry

The formation of a radical was studied by analysing a probable electronic structure, **7** (Fig. 5). The optimised structural parameters and total energies are given in Table 11. The UHF/3-21G level predicts a planar geometry for **7**. The bond lengths values

for **7** are close to those of **1**, with the exception of the N1–C2 bond ( $0.17$  Å). The sums  $\Sigma N12$  and  $\Sigma N13$  are  $360^\circ$ . The bond angles of **7** do not present significant variations with respect to **1**.

#### 3.4.2. Charge analysis

Table 12 shows the charge distributions calculated by the NBO and Mulliken methods for the equilibrium geometry of **7**. The two methods predict the same tendency but differ in the absolute values. When the electron density of the radical specie **7** is compared to that of **1** a considerable decrement on N1 (0.555, NBO) is observed. This is the site where the hydrogen atom was extracted; the corresponding charge is mainly relocated to the nitrogen atoms. The species **7** and **1** are isoelectronic.

#### 3.4.3. Frontier molecular orbitals (HOMO and SOMO) of **1** and **7**

Fig. 8 shows the frontier molecular orbitals of **1** and **7**. The HOMO of **1** was localized in the C8–C9, C2–N3 and N10–C11 bonds and with an orbital energy of  $-7.25$  eV. On the other hand, the SOMO (singled occupied molecular orbital) of **7** was situated in the C5–C6, C8–C9, C2–N3, N10–C11 bonds and on the N1 atom, and to a minor extent on the N12, N13

atoms. The SOMO had an orbital energy of  $-7.29$  eV. The LUMO in **1** had  $\pi$  symmetry with an orbital energy of  $3.89$  eV, while the LUMO in **7** was a  $\sigma$  orbital with some lone pair character on N1 and its energy was  $1.17$  eV. The characteristics of the SOMO imply that a delocalised radical free is formed, which had been proposed based on the observed EPR spectra [15].

#### 4. Conclusions

We have investigated the molecular structure of 2gb by using HF, MP2 and DFT calculations and compared these with experimental data to assess the accuracy of the theoretical methods. According to our results a modest ab initio theory such as at the HF/3-21G or HF/6-31G levels appears to provide reasonably good geometries, and increasing the basis set size and incorporation of some electron correlation (MP2) does not necessarily lead to better geometrical parameters.

An important structural characteristic of 2gb is the intramolecular hydrogen bond  $N3 \cdots H121$ . This hydrogen bond plays an important role in the stabilization of the lowest energy isomer, in which a pseudo six ring is formed between the imidazole and guanidine groups. The hydrogen bond provides a weak direct interaction between the imidazole N3 (its lone pair) and the atoms localised in the guanidine fragment.

Based on the NBO analysis these calculations showed that, the structure and properties of 2gb can be adequately discussed in the standard organic chemistry framework of atomic hybridisation.

The charge distribution calculations confirmed that, the nitrogen atoms N3 and N10 due to their  $\sigma$  lone pairs are the basic sites in the specie **1**. In contrast, in the N3 atom the  $\sigma$  lone pair is occupied in the hydrogen bond with the guanidine group. With respect to the basicity of the different possible species, the thermochemical analysis showed that the specie **3** is the strongest base towards a proton in the gas phase. It permits us to predict that, the N3 atom will be the site for electrophilic attack.

In the 2gb molecule a free radical was formed, when the covalent bond N1–H1 was broken by homolysis. At the UHF/3-21G level the SOMO

frontier molecular showed that the unpaired electron is delocalised in  $\pi$  system, mainly in the benzimidazole group.

#### Acknowledgements

The GAUSSIAN calculations were carried out on the Cray Origin2000 (Berenice8) of DGSCA-UNAM (Dirección General de Servicios de Computo Académico). We acknowledge DGPA-UNAM (Grant IN-213800) for financial support. R. M. Hernández-García wishes to thank CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) for a scholarship.

#### References

- [1] F. Garcia-Romeu, *Life Sci.* 15 (1974) 539.
- [2] K. Eskesen, H.H. Ussing, *Acta Physiol. Scand.* 136 (1989) 547.
- [3] A. Pinelli, S. Trivulzo, L. Malvezzi, G. Rossoni, L. Beretta, *Arzneim-Forsch* 39 (1989) 467.
- [4] G.R. Murthy, V.M. Reddy, *Ind. J. Pharm. Sci.* 49 (1987) 175.
- [5] B. Serafin, G. Borlowska, J. Glowczyk, Y. Kowalska, S. Rump, *Pol. J. Pharmacol. Pharm.* 41 (1989) 89.
- [6] N. Barba-Behrens, A. Vázquez-Olmos, S.E. Castillo-Blum, G. Höjer, S. Meza-Höjer, R.M. Hernández, M.deJ. Rosales-Hoz, R. Vicente, A. Escuer, *Transition Met. Chem.* 21 (1996) 31.
- [7] N. Andrade-López, A. Ariza-Castolo, R. Contreras, A. Vázquez-Olmos, N. Barba-Behrens, H. Tlahuext, *Heteroatom Chem.* 8 (1997) 397.
- [8] N. Andrade-López, R. Cartas-Rosado, E. García-Baéz, R. Contreras, H. Tlahuext, *Heteroatom Chem.* 9 (1998) 399.
- [9] C. Acerete, J. Catalán, F. Fabero, M. Sánchez-Cabezudo, R.M. Claramunt, J. Elguero, *Heterocycles* 26 (1987) 1581.
- [10] E. Grudemann, H. Graubaum, D. Martin, E. Schiewald, *Magn. Reson. Chem.* 24 (1986) 21.
- [11] G.R. Bedford, P.J. Taylor, G.A. Webb, *Magn. Reson. Chem.* 33 (1995) 383.
- [12] M.R. Caira, W.H. Watson, F. Vogtle, W. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. C40* (1984) 1047.
- [13] W.H. Watson, J. Galloy, D.A. Grossie, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 347.
- [14] P.J. Steel, *J. Heterocycl. Chem.* 28 (1991) 1817.
- [15] R. Zamorano-Ulloa, A. Vázquez-Olmos, N. Barba-Behrens, *J. Inorg. Biochem.* 51 (1993) 22.
- [16] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [17] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [18] (a) J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211. (b) A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem.*

- Chem. Soc. 83 (1985) 735. (c) A.E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1736. (d) A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1989) 899.
- [19] (a) A.A. Granovsky, PC GAMESS, V.6.2, 2001, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>. (b) M.W. Schmit, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comp. Chem.*, 14, 1993, pp. 1347.
- [20] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, GAUSSIAN 98, Revision A.7, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 1998.
- [21] (a) C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618. (b) J.S. Binkley, J.A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* (1975) 229.
- [22] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys Rev B* 37 (1988) 785.
- [23] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, NBO 3.0 Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, 1990.
- [24] (a) K.E. Gilbert, PCMODEL, Molecular Modeling Software, V.4.2, Serena Software, Bloomington, IN, 1990. (b) U. Burkert, N.L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, DC, 1982.
- [25] (a) Leif Laaksonen, Center for Scientific Computing, Espoo, Finland, Version 2.0, 31-03-2001, <http://www.csc.fi~laaksonen/gopenmol> (b) Graphic packages included in the distribution of GAMESS(US), <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html> page
- [26] K.B. Wiberg, A. Murcko, *J. Mol. Struct.* 169 (1988) 355.
- [27] (a) I. Mayer, *Theor. Chim. Acta (Berl.)* 67 (1985) 315. (b) I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* 29 (1986) 73. (c) I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* 29 (1986) 477.
- [28] (a) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833. (b) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1841. (c) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 2338. (d) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 2343.
- [29] J.E. Del Bene, M.J. Frisch, K. Raghavachari, J.A. Pople, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1529.
- [30] (a) J. Catalan, J.L.G. de Paz, M. Yañez, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 107 (1984) 257. (b) J. Catalan, J.L.G. de Paz, M. Yañez, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 108 (1984) 161.
- [31] J.E. Del Bene, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3617.
- [32] C. Ögretir, H. Berber, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 577 (2002) 197.
- [33] P. Politzer, J.S. Murria, in: K.B. Lipkowsky, D.B. Boyd (Eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 2, VCH, New York, 1991, (Chapter 7).

ANOTACIONES

