



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO ELECTRÓNICO DE EQUILIBRIOS
HAPTOTRÓPICOS EN COMPLEJOS
METALO-AZULENO

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Químico

PRESENTA:

Carlos Víctor Guzmán Espinoza

TUTOR:

Dr. José Enrique Barquera Lozada

Ciudad de México, 2019





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: CARLOS AMADOR BEDOLLA
SECRETARIO: Profesor: JUAN RAUL ÁLVAREZ IDABOY
VOCAL: Profesor: JOSÉ ENRIQUE BARQUERA LOZADA
1er SUPLENTE: Profesor: NOE ZÚÑIGA VILLAREAL
2do SUPLENTE: Profesor: JORGE MARTÍN DEL CAMPO RAMÍREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:
DEPARTAMENTO DE FISICOQUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:
Dr José Enrique Barquera Lozada

SUSTENTANTE:
Carlos Víctor Guzmán Espinoza

A mis madre y a mi padre.

A mi familia.

A todos mis amigos.

A los que están, y a los que me hacen falta.

Agradecimientos

Gracias a DGTIC (proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-304), al equipo de super-computo de la UNAM por tiempo de computo brindado. Gracias también a DGAPA (proyecto IA201316). y gracias al CONACYT ciencia básica CB 284373.

Gracias a mis padres por su sacrificio que me ayudó y me sigue ayudando a seguir adelante. Gracias por hacerme quien soy.

Gracias a los maestros que me formaron brindando su conocimiento y enseñándome a generar el mío propio.

Gracias a los amigos cuyo apoyo me ha servido tanto en lo académico como en lo personal.

Índice general

Índice de figuras	VI
Índice de tablas	VIII
1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1. El enlace metal-ciclopentadienilo y metal-pentadienilo	4
2.2. Azuleno y sus complejos metálicos	4
2.3. Equilibrio haptotrópico	7
2.4. Switch molecular	8
3. Marco Teórico	10
3.1. Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)	10
3.2. Teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM)	12
3.2.1. Superficie de cero flujo	13
3.2.2. Puntos críticos	14
3.2.3. Trayectoria de enlace	16
3.2.4. Índice de deslocalización electrónica	16
3.2.5. Retrodonación y momento de cuadrupolo atómico	17
4. Metodología	19
4.1. Recursos utilizados	19
4.2. Sistemas estudiados	19
4.3. Método de cálculo	22
5. Resultados y Análisis	24
5.1. Resultados energéticos	24

5.2. Índice de deslocalización electrónica (DI)	29
5.3. Resultados del valor del cuadrupolo (retrodonación)	31
5.4. Análisis gráfico del Laplaciano de la densidad	32
5.5. Anillos cargados	35
6. Conclusiones	37
Bibliografía	38
A. Anexos	42
A.1. Estructuras numeradas	42
A.2. Datos de carga y K escalada para cada uno de los complejos	45
A.3. Datos de índices de deslocalización electrónica (DI)	63
A.4. Eigenvalores del cuadrupolo de los carbonilos	69

Índice de figuras

1.1. Estructura de ciclopentadienilo (izquierda) y el pentadienilo (derecha)	1
1.2. Estructura del azuleno	2
2.1. Formas resonantes del azuleno	5
2.2. <i>trans</i> -(azuleno)(hexacarbonildimanganeso)	6
2.3. Equilibrios intra anular izquierda, inter anular derecha	7
3.1. Mapa de flujos de corriente del formaldehído. Superficies de cero flujo en líneas punteadas, puntos críticos de enlace BCP	13
3.2. Mapa de corrientes de flujo en el benceno. Punto crítico de anillo RCP	15
3.3. Punto crítico de caja CCP en el cubano	15
3.4. Donación del metal hacia el cuadrupolo ortogonal del carbonilo, menos retrodonación del metal arriba y más retrodonación del metal abajo	18
4.1. Primer ligante estudiado	20
4.2. Algunos ejemplos de estructuras previas a la optimización	21
4.3. Ligantes cargados estudiados, se muestra una de sus formas resonantes.	21
5.1. Equilibrio haptotrópico estudiado	24
5.2. Enlaces tipo finilo	25
5.3. Enlaces tipo alilo	25
5.4. Enlaces tipo metal-pentadienilo (izquierda) y metal-ciclopentadienilo (derecha)	25
5.5. Distorsión que sufre el azuleno en algunos complejos	27
5.6. Complejo de molibdeno con carbonilos unido al ciclo de 7 miembros	33
5.7. Complejo de molibdeno con aminas unido al ciclo de 7 miembros	34
5.8. Complejo de molibdeno con fosfinas unido al ciclo de 7 miembros	34
5.9. Complejo de molibdeno con carbonilos unido al ciclo de 5 miembros	34

5.10. Complejo de molibdeno con aminas unido al ciclo de 5 miembros	35
5.11. Complejo de molibdeno con fosfinas unido al ciclo de 5 miembros	35
A.1. Estructura del azuleno numerada	42
A.2. Titanio con ligantes numerados, de izquierda a derecha, carbonilos, amini- nas y fosfinas	43
A.3. Cromo con ligantes numerados, de izquierda a derecha, carbonilos, amini- nas y fosfinas	43
A.4. Niquel con ligantes numerados, de izquierda a derecha, carbonilos, amini- nas y fosfinas	43
A.5. Zirconio con ligantes numerados, de izquierda a derecha, carbonilos, amini- nas y fosfinas	44
A.6. Molibdeno con ligantes numerados, de izquierda a derecha, carbonilos, aminas y fosfinas	44
A.7. Paladio con ligantes numerados, de izquierda a derecha, carbonilos, amini- nas y fosfinas	44

Índice de tablas

5.1. ΔG [kcal/mol] del equilibrio haptotrópico en el azuleno.	26
5.2. $\Delta E_{azuleno}$ [kcal/mol] de la energía del azuleno para cada complejo.	27
5.3. ΔG^\ddagger [kcal/mol] energía de activación.	28
5.4. Algunos ejemplos de los valores de DI [a.u.] de los metales en el azuleno. La numeración de los carbonos puede consultarse en los anexos.	30
5.5. Hapticidad de cada uno de los complejos (Hepta ciclo de siete miembros, Penta ciclo de cinco miembros)	31
5.6. Promedio de los eigenvalores ecuatoriales de los átomos de los carbonilos	32
5.7. ΔG [kcal/mol] del equilibrio haptotrópico en el ligante 7-5-7.	36
5.8. ΔG [kcal/mol] del equilibrio haptotrópico en el ligante 7-5-6.	36
A.1. Sistema de cromo con carbonilos	45
A.2. Sistema de cromo con aminas	46
A.3. Sistema de cromo con fosfinas	47
A.4. Sistema de titanio con carbonilos	48
A.5. Sistema de titanio con aminas	49
A.6. Sistema de titanio con fosfinas	50
A.7. Sistema de níquel con carbonilos	51
A.8. Sistema de níquel con aminas	52
A.9. Sistema de níquel con fosfinas	53
A.10. Sistema de zirconio con carbonilos	54
A.11. Sistema de zirconio con aminas	55
A.12. Sistema de zirconio con fosfinas	56
A.13. Sistema de molibdeno con carbonilos	57
A.14. Sistema de molibdeno con aminas	58
A.15. Sistema de molibdeno con fosfinas	59
A.16. Sistema de paladio con carbonilos	60

A.17.Sistema de paladio con aminas	61
A.18.Sistema de paladio con fosfinas	62
A.19.DI de titanio con carbonilos	63
A.20.DI de titanio con aminas	63
A.21.DI de titanio con forfinas	64
A.22.DI de cromo con carbonilos	64
A.23.DI de cromo con aminas	64
A.24.DI de cromo con fosfinas	65
A.25.DI de niquel con carbonilos	65
A.26.DI de niquel con aminas	65
A.27.DI de niquel con fosfinas	66
A.28.DI de zirconio con carbonilos	66
A.29.DI de zirconio con aminas	66
A.30.DI de zirconio con fosfinas	67
A.31.DI de molibdeno con carbonilos	67
A.32.DI de molibdeno con aminas	67
A.33.DI de molibdeno con fosfinas	68
A.34.DI de paladio con carbonilos	68
A.35.DI de paladio con aminas	68
A.36.DI de paladio con fosfinas	69
A.37.Carbonilo libre	69
A.38.Sistema de titanio	69
A.39.Sistema de cromo	70
A.40.Sistema de niquel	70
A.41.Sistema de zirconio	70
A.42.Sistema de molibdeno	70
A.43.Sistema de paladio	71

Introducción

Históricamente el ciclopentadienilo (Figura 1.1) ha sido uno de los ligantes más utilizados en química organometálica como ligante expectante, su contraparte no cíclica, el pentadienilo aunque ha sido también estudiado no goza de la misma popularidad. Esto puede deberse a que en general los complejos con pentadienilo son más lábiles que los del ciclopentadienilo. Se ha observado que la preferencia del pentadienilo para unirse a un metal depende de la riqueza electrónica de éste.

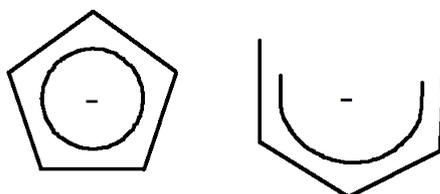


Figura 1.1: Estructura de ciclopentadienilo (izquierda) y el pentadienilo (derecha)

En el presente trabajo se estudia la preferencia de distintos metales a unirse a estos dos ligantes en el mismo sistema, para ello se requiere un ligante que los posea de alguna forma tanto un ciclopentadienilo como un pentadienilo. El azuleno es una molécula orgánica encontrada en la naturaleza en el hongo *Lactarius indigo*, consiste de un ciclopentadieno fusionado a un cicloheptatrieno (Figura 1.2). Dada la aromaticidad del azuleno, esta molécula posee una carga parcial negativa en su anillo de cinco miembros y una carga parcial positiva en el anillo de siete, este momento dipolar se invierte en el estado excitado del azuleno.¹ Gracias a esa carga parcial, el azuleno tiene la capacidad de ligarse a un metal tanto por el ciclo de cinco miembros, como por el ciclo de siete. Al unirse un metal al ciclo de siete miembros la aromaticidad de este

1. INTRODUCCIÓN

ligante se rompe, y la hapticidad queda de tal manera que una fracción del ligante se une como un pentadienilo al metal.

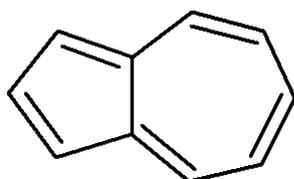


Figura 1.2: Estructura del azuleno

Además, ya que el azuleno posee dos anillos a los cuales un metal puede unirse, es susceptible a sufrir equilibrios haptotrópicos. Un equilibrio haptotrópico es aquel en donde un metal cambia la forma en la que está unido a un mismo ligante, esto puede ser el sitio de coordinación, y/o el número de átomos donadores del ligante, es decir, su hapticidad. Se realizó el estudio de varios complejos de azuleno a partir de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) por sus capacidades predictivas, y de la teoría de Átomos en Moléculas que permite determinar propiedades como el índice de deslocalización electrónica y el momento cuadrupolar de los átomos, herramientas que ayudan a entender la preferencia de los metales a unirse a un ciclo u otro del azuleno dependiendo de su capacidad de retrodonación.

El azuleno es de interés puesto que puede ser un símil del ciclopentadienilo y el pentadienilo en un mismo sistema, por ello se pueden comparar las energías asociadas a los complejos con cada uno de los ciclos, y comparar la preferencia del sitio de unión del metal dependiendo de su capacidad de retrodonar al azuleno, modulando esta capacidad a partir de los ligantes secundarios unidos al metal, siendo que si el metal puede retrodonar con los ligantes secundarios, su capacidad de retrodonar con el azuleno será menor, y en cambio si los ligantes secundarios son incapaces de recibir retrodonación del metal, éste retrodonará al azuleno con mayor fuerza. Un sistema con energías asociadas al equilibrio haptotrópico adecuadas para que este equilibrio se lleve a cabo lentamente a bajas temperaturas, podría ser un switch molecular, el cual podría ser sintetizado para caracterizar experimentalmente dicho equilibrio.

El objetivo es estudiar distintos complejos de azuleno con metales de transición temprana, media y tardía, para saber si existe una tendencia en el sitio de unión del

metal en el azuleno, dependiendo de la capacidad retrodonadora del metal, modulada por los ligantes secundarios.

Antecedentes

2.1. El enlace metal-ciclopentadienilo y metal-pentadienilo

El ciclopentadienilo ha sido tan ampliamente usado en química organometálica por su habilidad de estabilizar compuestos con metales de transición en varios estados de oxidación. Típicamente las entalpías de disociación del enlace Cp-metal de estas moléculas se encuentran entre los 300-500 kJ/mol.²

La hapticidad de los complejos metal-ciclopentadienilo es en general η^5 , en cuyo caso el anillo dona 5 o 6 electrones al metal. En moléculas como el ferroceno se puede apreciar un aumento en las distancias de enlace carbono-carbono de los ciclopentadienilos, esto debido a la retrodonación del metal hacia el ligante.³

Mientras tanto el pentadienilo forma complejos con metales de transición en varias hapticidades, que varían entre η^1 , η^3 o η^5 dependiendo del estado de oxidación del metal, formando enlaces más fuertes que el ciclopentadienilo con metales de estados de oxidación bajos. Esto se ve reflejado en la distancia de enlace metal-pentadienilo, siendo más corta en los casos de los metales más electrónicamente ricos.⁴

2.2. Azuleno y sus complejos metálicos

El azuleno (de fórmula $C_{10}H_8$) es una molécula aromática que posee 10 electrones π , pero a diferencia de su isómero el naftaleno, la deslocalización del azuleno no es

simétrica dado a que sus dos ciclos no son iguales. Esta simetría inferior aunada a sus formas resonantes (Figura 2.1) le confieren una carga parcial positiva en el ciclo de 7 miembros, así como una carga parcial negativa en el ciclo de 5 miembros. El color azul oscuro característico del azuleno, es gracias a una banda de absorción debida a una transferencia de carga en su carácter de zwitterión. El azuleno tiene usos en materiales ópticos, así como en las industrias farmacéutica y cosmética.⁵

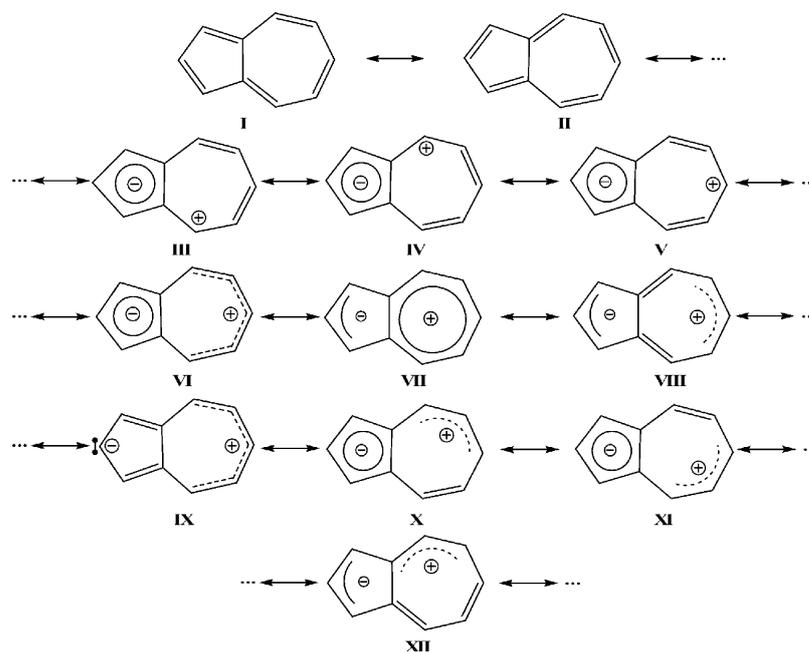


Figura 2.1: Formas resonantes del azuleno

Experimentalmente se ha comprobado que el momento dipolar del azuleno puede alternarse al entrar en un estado excitado,¹ lo cual refuerza la idea de la posibilidad de que un metal pueda migrar de un ciclo a otro del ligante.

La carga parcial del azuleno lo convierte además en un buen ligante, se han logrado obtener varios complejos con metales de la primera y segunda series de transición.

Los primeros complejos de metal-azuleno sintetizados fueron $Fe_2(CO)_5(C_{10}H_8)$, $Mn_2(CO)_6(C_{10}H_8)$ y $Mo_2(CO)_6(C_{10}H_8)$. Además en el mismo trabajo se obtuvieron complejos con guaiazuleno y 4,6,8-trimetilazuleno.⁶

2. ANTECEDENTES

Los compuestos con $Fe_2(CO)_5$ y $Mo_2(CO)_6$ presentan una estructura *cis* al ligarse al azuleno, por otro lado el complejo con manganeso (Figura 2.2),⁷ al ser caracterizado reveló una configuración *trans* de los metales con respecto al azuleno. Es de gran importancia al también resaltar el hecho de que se aprecia de manera importante la ruptura de la planaridad del azuleno, indicando una ruptura de la deslocalización sobre todo el azuleno, y "partiendo" la molécula en dos secciones, cada una de ellas unida a uno de los metales. Una de estas secciones es el ciclo de cinco miembros del azuleno, y que en este caso se convierte para efectos prácticos en un ciclopentadienilo, mientras que por otro lado la otra sección asemeja claramente a un pentadienilo.

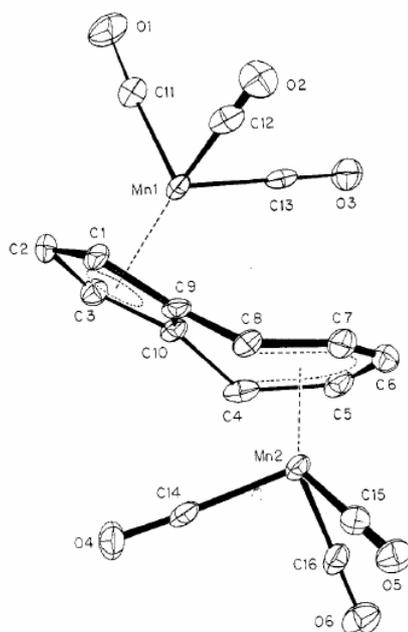


Figura 2.2: *trans*-(azuleno)(hexacarbonildimanganeso)

Otros complejos de azuleno han sido sintetizados con metales como cromo⁸ y rutenio.⁹

Existe un estudio teórico previo sobre el azuleno como ligante en complejos organometálicos, en el cual se analizaron distintos metales de la primera y segunda series de transición complejados al azuleno.⁵ En dicho trabajo los resultados están enfocados a la geometría y la hapticidad de los distintos complejos, encontrándose en los complejos

de un metal con un azuleno hapticidades η^2 , η^3 , η^4 , η^5 y η^7 . Las diferencias energéticas entre los equilibrios haptotrópicos que se encontraron en ese trabajo fueron siempre menores a las 7 kcal/mol. A diferencia del presente trabajo, sin embargo, no se investigó la influencia que tiene los ligantes secundarios unidos al metal en la preferencia del sitio de coordinación.

2.3. Equilibrio haptotrópico

Un equilibrio haptotrópico en complejos metal-ligante es un proceso en el cual el centro metálico con todo y sus propios ligantes cambia el sitio de unión de un fragmento del ligante a otro distinto y/o el número de enlaces que tiene con éste.¹⁰ En ligantes policíclicos pueden darse dos tipos de equilibrios típicos, intra anular e inter anular (Figura 2.3). Este tipo de equilibrios ha sido estudiado desde en ligantes policíclicos tan pequeños como el naftaleno, hasta en moléculas tan grandes como el fullereno. Una aplicación muy importante de este tipo de equilibrios es su función como catalizadores de reacciones orgánicas, las cuales dependen a menudo de la rapidez del equilibrio haptotrópico.¹¹



Figura 2.3: Equilibrios intra anular izquierda, inter anular derecha

Los equilibrios haptotrópicos son típicamente procesos muy rápidos por lo que para observarlos se utiliza la técnica de HRMN dinámico, en la cual se realiza la medición a temperaturas bajas y se va subiendo gradualmente la temperatura para observar el cambio en el desplazamiento de los hidrógenos de primero un anillo y luego del otro.¹²

El estudio de este tipo de equilibrios es importante para adquirir más información sobre los enlaces que forma el metal con los ligantes que presentan este tipo de equilibrios, además de la preferencia del sitio de unión del ligante dependiendo de su ambiente electrónico.

2.4. Switch molecular

En 1959 Richard Feynman dio una plática en la que describió su visión de un futuro en el cual pudiésemos miniaturizar gran parte de nuestra tecnología hasta el nivel molecular.¹³ Él imaginaba que para que una computadora pudiese reconocer un rostro humano como tal necesitaría tener el tamaño del Pentágono, hoy en día tenemos esta tecnología en nuestros dispositivos móviles. Feynman también recalcó la cantidad de información que se puede almacenar en el ADN, y en años recientes hemos logrado guardar información y reproducirla en la información genética de una bacteria.¹⁴

Feynman introdujo al mundo esta idea de la manipulación de las moléculas a la más pequeña escala, para el diseño de las mismas átomo por átomo, con la finalidad de obtener propiedades especiales en los materiales, con aplicaciones como por ejemplo el almacenamiento de información. En su visión del futuro, Feynman hablaba de que podríamos guardar todo el conocimiento contenido en las más grandes bibliotecas en una caja del tamaño de un polvo, si bien no hemos aún logrado llegar a esta capacidad, los avances en dispositivos como los discos de estado sólido nos acercan cada vez más a esta realidad, y para poder disminuir cada vez más el tamaño de los dispositivos de almacenamiento se está explorando el uso de los switches moleculares.

Los switches moleculares son aquellas moléculas que cambian sus propiedades estructurales y electrónicas conservando el mismo número de átomos, al recibir un estímulo externo, este puede ser de calor, presión, un cambio de pH, una reacción química, la incidencia de luz o el efecto de un campo eléctrico o magnético. Sin embargo, para que una molécula pueda cambiar de estado gracias a alguno de estos estímulos y fungir como un switch molecular, el cambio debe ser necesariamente reversible y ambos estados deben ser estables. Estos sistemas pueden tener aplicaciones en nanotecnología, catálisis, sensores, propiedades de superficies en materiales o administración dirigida de fármacos, por mencionar algunos.¹⁵

Las moléculas que sufren equilibrios haptotrópicos pueden ser catalogadas como switches moleculares dado que ambos estados son estables y es posible cambiar de un

estado a otro conservando todos los átomos originales del sistema.

Marco Teórico

3.1. Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Dentro de la disciplina de la química existen varias subdisciplinas, a su vez estas subdisciplinas usan herramientas y modelos para explicar fenómenos químicos particulares. Una de estas subdisciplinas es la química computacional, que se vale de cálculos matemáticos utilizando el poder computacional para aproximar las funciones de onda de los electrones, y posteriormente obtener información de un sistema químico. La razón por la cual la función de onda de los electrones es aproximada y no exacta es porque realmente no la conocemos, los únicos sistemas que se pueden describir plenamente y que tienen solución exacta son el átomo de hidrógeno y los sistemas isoelectrónicos a éste.

La teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) prueba que el estado basal electrónico de un sistema está completamente determinado por la densidad electrónica, es decir, a partir de la energía de un sistema se puede obtener su densidad electrónica y viceversa, dado que para cada densidad electrónica específica existe un hamiltoniano único.¹⁶ Esta aseveración no es trivial, fue propuesta y comprobada por P. Hohenberg y W. Kohn en 1964.

El problema que enfrenta DFT es que, aunque se sabe que la energía de un sistema en un estado determinado está ligada a una densidad electrónica específica, el funcional que las relaciona no es conocido, por lo cual en esta teoría se desarrollan los funcionales que las conecten.

La energía de un sistema está totalmente descrita por la siguiente ecuación.

$$E[n] = T_0[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

En donde el primer término se refiere a la energía cinética de las partículas no interactuantes, el segundo término es la energía potencial externa, que depende de la densidad electrónica y de la atracción nuclear, el tercer término corresponde a la energía Coulombica clásica, y el último término es el referente a la energía de intercambio y correlación.

El problema que se ha enfrentado desde que se desarrolló la teoría de Hartree-Fock, es precisamente calcular correctamente el término referente a la energía de intercambio y correlación. HF por ejemplo, sobrestima esta energía por mucho en su cálculo, dado que calcula el intercambio exacto pero no considera la energía de correlación. DFT por otro lado, aísla el término de la energía de intercambio para intentar mejorarlo sistemáticamente utilizando un funcional. Existen distintos métodos de cálculo que se distinguen por utilizar diferentes funcionales para calcular este término, cada uno con ventajas y desventajas. La clasificación de los métodos es la siguiente:¹⁷

- **LDA y LSDA:** Este tipo de funcionales calculan el valor de $E_{xc}(\mathbf{r})$ en cada punto exclusivamente a partir del valor de la densidad en ese punto, usando la aproximación de asumir que este valor es el mismo para todos los puntos de la densidad, como si se tratase de un gas de electrones homogéneo.
- **GGA y MGGA:** Para mejorar los resultados de LSDA se construyeron estos funcionales que a diferencia de los anteriores sí son dependientes de la densidad en cada punto, además de depender del cambio local de la misma, es decir, del gradiente reducido de la densidad en ese punto. Dentro de este tipo de funcionales existen los que utilizan parámetros empíricos optimizados y los que no.
- **Funcionales híbridos:** Como su nombre lo indica, los funcionales híbridos son aquellos que combinan distintos funcionales para el cálculo de la energía de intercambio, típicamente tomando parte del intercambio de otros métodos y sumándolos para llegar a un resultado.

Además existen los métodos semiempíricos, los cuales utilizan muchas aproximaciones en el cálculo de energía basado en HF, por ejemplo no incluyendo la energía de

intercambio, además de incluir parámetros empíricos para todas las limitaciones teóricas, esto con la finalidad de resolver sistemas en donde el método de HF es muy costoso (típicamente sistemas grandes), de tal manera que puedan dar buenos resultados con bases pequeñas.

La mayor deficiencia que tiene DFT es la incapacidad de mejorar sistemáticamente los resultados, y su incapacidad de describir las interacciones a larga distancia como las fuerzas de van der Waals. Sin embargo esta última deficiencia en el caso de este trabajo no afecta los resultados.

Para realizar los cálculos es necesario un programa computacional, existen varias opciones y cada una de ellas tiene sus fortalezas y sus debilidades, por lo cual es conveniente elegir un programa que sea robusto. En el caso de este trabajo se utilizó Gaussian 09, el cual es un programa bastante robusto dado que tiene implementados gran cantidad de métodos de cálculo.

3.2. Teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM)

Un postulado de la mecánica cuántica es que toda la información que se puede conocer de un sistema se encuentra contenida en la ecuación de onda Ψ ,¹⁸ para obtener dicha información se requiere hacer uso de operadores que actúen sobre Ψ y nos regresen el valor de alguna propiedad, el Hamiltoniano por ejemplo, al ser aplicado a la función de onda proporciona la energía cinética y potencial.

La teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM por sus siglas en inglés) propone que dentro de un sistema se pueden encontrar subsistemas, moléculas y átomos respectivamente. QTAIM se vale de las propiedades obtenidas a partir de la densidad electrónica para asociarlas a una interpretación topológica, y de esta manera definir las regiones que abarca cada átomo en una molécula, además de los enlaces que la conforman.

La primeros puntos de interés que se puede observar en la densidad son los máximos locales, los cuales corresponden en todos los casos a la posición de los núcleos de una molécula. Estos puntos son máximos de la densidad en todas las direcciones por lo

cual se les conoce como atractores. El gradiente de la densidad en estos puntos está indeterminado, y cada uno de ellos se encuentra contenido en una región determinada por la superficie de cero flujo.¹⁹

3.2.1. Superficie de cero flujo

Para definir la región que divide a un sólo átomo en una molécula se requiere encontrar la superficie que une al menos a dos subsistemas. Dicha superficie es aquella por la cual no cruza ningún vector del gradiente de la densidad, dado que estos vectores siempre deben apuntar hacia el mayor incremento de la densidad y consecuentemente serán normales a las líneas de densidad constante.

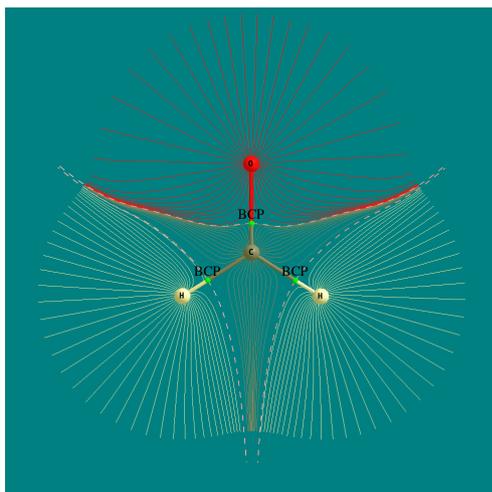


Figura 3.1: Mapa de flujos de corriente del formaldehído. Superficies de cero flujo en líneas punteadas, puntos críticos de enlace BCP

Para definir entonces la superficie de cero flujo (Figura 3.1) que divide a cada átomo se utilizan vectores unitarios normales a dicha superficie, se realiza el producto punto del vector del gradiente de la densidad con estos vectores unitarios, y en los casos que el resultado sea cero, se trata efectivamente de un punto en la superficie de cero flujo.²⁰ La ecuación que describe la superficie de cero flujo es la siguiente (Ecuación 3.2), en donde $\mathbf{n}(\mathbf{r}_s)$ es el vector unitario normal a la superficie en el punto \mathbf{r}_s . En otras palabras, la superficie de cero flujo no es atravesada por ninguna trayectoria del gradiente de la densidad.²¹

$$\nabla\rho(\mathbf{r}_s) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_s) = 0 \quad (3.2)$$

3.2.2. Puntos críticos

Un punto crítico se define como un punto máximo, mínimo o punto de silla en el cual el gradiente de la densidad es igual a cero.²¹

Son de interés particular tres distintos tipos de puntos críticos: de enlace, de anillo y de caja. Para determinar de qué tipo se trata es necesario analizar el signo de los eigenvalores de la matriz hessiana del gradiente de la densidad en ese punto. En primera instancia se analiza cuántos de estos eigenvalores son distintos de cero y se realiza su suma aritmética, en el caso de todos los puntos críticos los tres valores deben de serlo por lo tanto la suma debe dar 3, este número se conoce como el rango y es el mismo para todos los puntos críticos no degenerados. El siguiente número se conoce como firma y es la suma aritmética de los signos de todos los eigenvalores.

El punto crítico de enlace (Figura 3.1) es un punto de silla en la densidad dado que es mínimo en una dirección y máximo en las otras dos, se encuentra siempre entre dos máximos en la densidad y forma parte de la superficie de cero flujo. Al analizar los eigenvalores en un punto de este tipo uno será de signo positivo y dos de signo negativo, por lo tanto $+1-1-1=-1$ la firma de un punto crítico de enlace es -1. Este tipo de puntos críticos como su nombre lo indica se encuentran localizados en los enlaces químicos de una molécula.

Otro tipo de punto crítico que es un punto de silla en la densidad es el punto crítico de anillo (Figura 3.2), dado que en dos direcciones son mínimos y máximos en una dirección, por lo tanto la suma de los eigenvalores es $+1+1-1=+1$. Estos puntos críticos se pueden hallar en el centro de un anillo, por ejemplo el benceno.

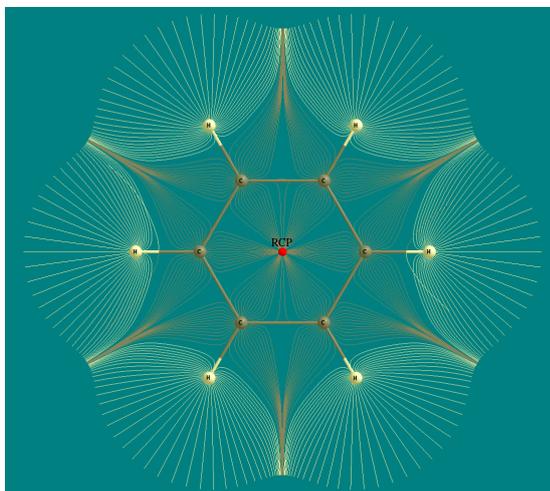


Figura 3.2: Mapa de corrientes de flujo en el benceno. Punto crítico de anillo RCP

Finalmente el punto crítico de caja es un mínimo local en la densidad por lo cual todos sus eigenvalores son negativos y la suma de estos es $+1+1+1=+3$. Los puntos críticos se pueden encontrar por ejemplo en el centro de una celda en una red de diamante, o en el cubano como se muestra en la figura 3.3.

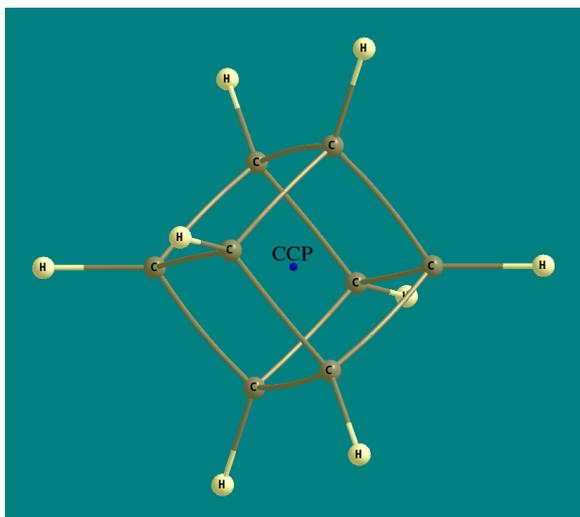


Figura 3.3: Punto crítico de caja CCP en el cubano

3.2.3. Trayectoria de enlace

De cada punto crítico de enlace surgen dos trayectorias de gradiente, dichas trayectorias terminan cada una en un atractor, es decir, en un máximo local asociado a un núcleo. Estas trayectorias son especiales dado que a lo largo de ellas la densidad electrónica es máxima en comparación con las trayectorias adyacentes, lo cual indica una acumulación de carga en esta zona.²² En las figuras 3.1, 3.2 y 3.3, estas trayectorias están representadas por las líneas gruesas que unen a los átomos.

A estas trayectorias se les denomina trayectorias de enlace cuando están asociadas al enlace químico entre dos núcleos, en los demás casos en los que no se considera la interacción como un enlace simplemente se conocen como líneas de interacción atómica.

Las trayectorias de enlace no son necesariamente rectas como se puede apreciar en las figuras 3.1 y 3.2, también pueden tener una curvatura como en el cubano (Figura 3.3).

3.2.4. Índice de deslocalización electrónica

Otra propiedad muy útil para discernir cuales átomos están enlazados en una molécula que también se deriva del análisis topológico de QTAIM es el índice de deslocalización electrónica (DI). Esta propiedad está definida como la probabilidad de encontrar un par electrónico perteneciente a un átomo dentro de la cuenca atómica de otro, y es una forma de determinar el orden de enlace de forma teórica. El cálculo del DI se hace con la siguiente ecuación²³ :

$$DI(A, B) = 2 \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.3)$$

Donde Ω_A y Ω_B son las cuencas atómicas de los átomos A y B, y $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ la densidad de pares de intercambio y correlación. El hecho que el DI está directamente ligado a la energía de intercambio es en sí un problema, dado que esta cantidad es aproximada en el mejor de los casos para un cálculo teórico.

Sin embargo, en principio toda la información necesaria para obtener el índice de

deslocalización electrónica proviene de observables experimentales, todo lo que se necesitaría es medir la densidad electrónica y la densidad de pares, la primera es obtenida a partir de difracción de rayos X de alta precisión, la segunda no es aún obtenida pero se está trabajando en ello.²⁴

La solución a este problema es otra aproximación realizada por el programa AIMALL, el cual utiliza la aproximación de Müller que ha sido validada para análisis cualitativos.²³

3.2.5. Retrodonación y momento de cuadrupolo atómico

Como fue mencionado en la introducción, la retrodonación tiene un papel importante en la formación de los enlaces en los complejos metal-pentadienilo, por lo que se espera observar esa misma influencia en los complejos de azuleno estudiados en este trabajo. Una forma de observar el efecto de la retrodonación con QTAIM es analizar los valores del cuadrupolo atómico de los ligantes, en particular de los carbonilos.

Al ligarse un metal de transición como Cr o Ni a carbonilos la mayor contribución al enlace está dada por la interacción de los orbitales d del metal, y los orbitales π^* del carbonilo.²⁵ Gracias a la simetría lineal del carbonilo, podemos asociar la densidad de carga en los enlaces σ al valor paralelo al enlace del cuadrupolo, de la misma manera que los valores ortogonales al enlace del cuadrupolo pueden asociarse con los enlaces π , que en ese caso pueden ser sencillo o doble, y a su vez con la retrodonación del metal al carbonilo. En la figura 3.4 se ejemplifica cualitativamente este efecto, los círculos azules representan los cuadrupolos ortogonales al enlace y cómo su valor aumenta entre mayor sea la retrodonación del metal. Este efecto se aprecia en un aumento del valor absoluto de dichos valores del cuadrupolo, los cuales se pueden comparar con los valores para el cuadrupolo del carbonilo sin enlazar y de esta manera tener un punto de referencia para qué tanto retrodona el metal hacia el carbonilo,²⁶ y al comparar los valores entre los dos estados del complejo en el equilibrio, saber en cuál de los dos estados el metal retrodona más hacia los carbonilos y por ende, menos hacia el azuleno.

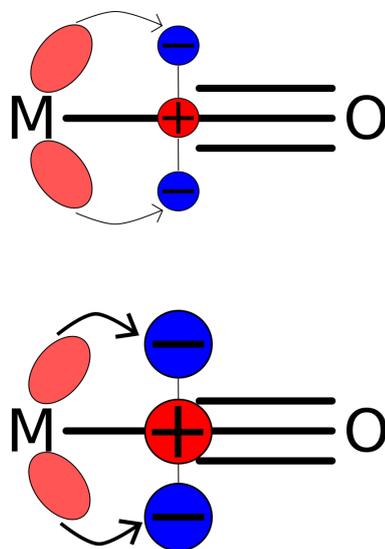


Figura 3.4: Donación del metal hacia el cuadrupolo ortogonal del carbonilo, menos retrodonación del metal arriba y más retrodonación del metal abajo

Metodología

4.1. Recursos utilizados

Para el modelado de las moléculas se utilizó el software Avogadro,²⁷ para la realización de los cálculos se usó Gaussian09,²⁸ de este último los cálculos fueron realizados en la supercomputadora MIZTLI. El funcional elegido para todos los cálculos fue M06,²⁹ el cual es un método clasificado como híbrido y MGGA, y que está parametrizado para metales de transición y no metales, además de que da buenos resultados de barreras termodinámicas. Las bases utilizadas fueron 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), LanL2DZ y Def2TVP. Por último para el análisis con teoría de átomos en moléculas se utilizó el software AIMALL.³⁰

4.2. Sistemas estudiados

Para comparar la preferencia de la unión del metal al ciclopentadienilo comparado con el pentadienilo en primera instancia no se pensó en el azuleno como un buen análogo, lo más lógico que se podría pensar sería de alguna manera unir ambos ligantes en un mismo sistema, que fue precisamente lo que se intentó. El primer ligante estudiado constó de un ciclopentadieno unido a un pentadieno a través de un ciclohexano (Figura 4.1), para el cual se estudiaron complejos de manganeso y de titanio con carbonilos o con fosfinas. Sin embargo para este sistema todas las energías del equilibrio entre el metal unido a cada extremo del ligante superaban las 20 kcal/mol, además de que el metal siempre prefería unirse al ciclopentadienilo dado que la carga siempre se localizó ahí y nunca en el anillo abierto. Por ello se decidió buscar otro sistema para disminuir

4. METODOLOGÍA

esa diferencia de energías e intentar revertir la preferencia del sitio de unión.

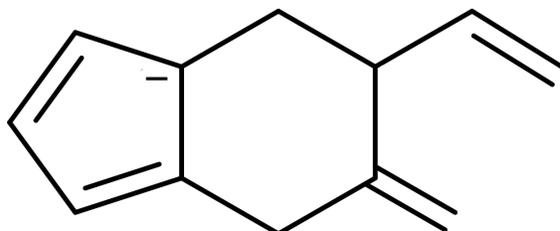


Figura 4.1: Primer ligante estudiado

El segundo ligante que se utilizó fue el azuleno (Figura 1.2), dado que gracias a su momento dipolar y a la ruptura de su aromaticidad cuando está unido a un metal, asemeja tanto el ciclopentadienilo, como el pentadienilo, como fue ya discutido los antecedentes. Para el azuleno se calcularon complejos de titanio y zirconio que representan metales de transición temprana y no poseen muchos electrones con los cuales retrodonar, cromo y molibdeno que son metales de transición media y tienen capacidad de retrodonar, y finalmente níquel y paladio, los cuales son metales de transición tardía y que son ricos en electrones para retrodonación. Para cada metal se modelaron complejos con carbonilos, fosfinas o aminas, con la particularidad de que tanto a titanio como zirconio se les adicionó un ciclopentadienilo como ligante secundario para completar la regla de los 18 electrones.

Para cada uno de los complejos se calcularon optimizaciones del metal en distintas posiciones sobre el azuleno para encontrar la geometría de menor energía. Se muestran ejemplos de algunas de las geometrías previas a la optimización en la figura 4.2, de izquierda a derecha se muestran titanio con carbonilos, cromo con aminas y níquel con fosfinas.

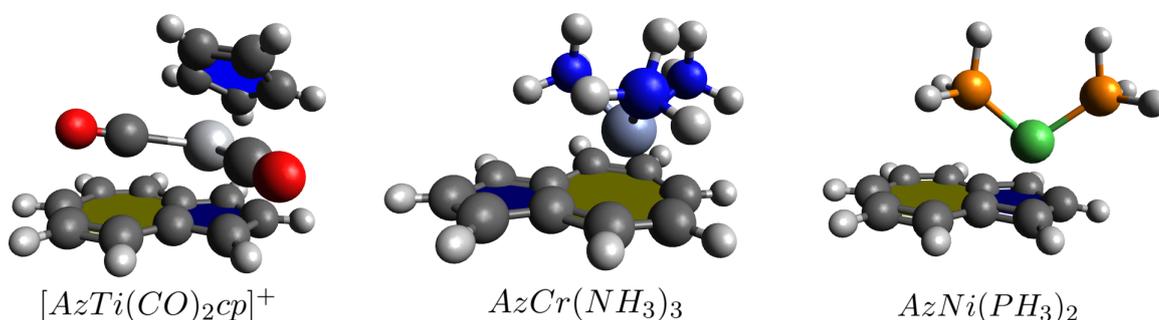


Figura 4.2: Algunos ejemplos de estructuras previas a la optimización

Los resultados de los complejos de azuleno fueron buenos, sin embargo se tenía la duda de si estos resultados de un ligante sin carga como lo es el azuleno, podían ser comparables con tanto el pentadienilo como con el ciclopentadienilo, dado que estos sí presentan una carga negativa. Para ellos se requería calcular al azuleno cargado, pero dado que es un ligante que no puede soportar sólo una carga negativa, se buscaron ligantes que contuviesen al azuleno y sí pudiesen soportar esta carga. Se calcularon entonces los siguientes dos ligantes (Figura 4.3), que son moléculas aromáticas que pueden soportar una carga negativa y contienen al azuleno en su estructura. Para que los resultados fueran también comparables con el sistema anterior se utilizaron las mismas bases para los cálculos, y gracias a la conjugación de los ligantes no se requieren bases difusas para considerar la carga negativa que poseen estos ligantes.

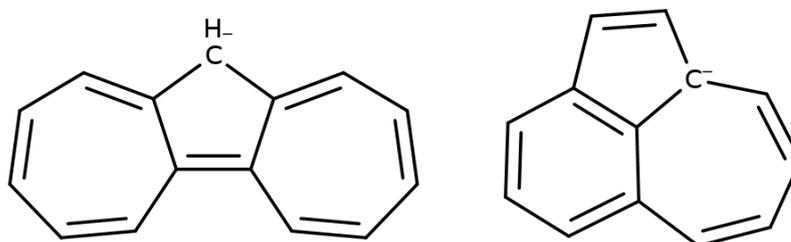


Figura 4.3: Ligantes cargados estudiados, se muestra una de sus formas resonantes.

Como se muestra en los resultados, estos dos ligantes mostraron en general la misma tendencia encontrada en el azuleno, por ello se resolvió que la carga del azuleno no afecta la preferencia del sitio de unión del metal.

4.3. Método de cálculo

En primera instancia se diseñó el azuleno solo y se optimizó su geometría con la base 6-31G(d,p).

Posteriormente se le añadieron a dicho azuleno optimizado los metales de la primera serie de transición (Ti, Cr, Ni), en dos estructuras distintas, coordinados al ciclo de 5 miembros del azuleno, y en otro caso coordinados al ciclo de 7 miembros. Se optimizaron las geometrías de todos los complejos con la misma base 6-31G(d,p), esto con la finalidad de obtener una primera geometría optimizada con una base pequeña, para posteriormente a partir de esa geometría optimizar con una base más grande y ahorrar tiempo de cálculo. Dicha segunda optimización se realizó con la base 6-311G(d,p)

Para los complejos con metales de la segunda serie de transición se utilizó en primer lugar la base LanL2DZ para un primer cálculo rápido, y finalmente se optimizó con la base Def2TZVP.

Dado que es necesario que todos los resultados de los metales tanto de la primera como de la segunda series de transición sean comparables entre sí, se tomaron las geometrías de los complejos con metales de la primera serie de transición y se optimizaron con la base Def2TZVP.

De cada uno de los complejos se calcularon dos mínimos de energía, uno coordinado al ciclo de 5 miembros y otro al ciclo de 7 miembros, y un estado de transición, asociado a la migración del metal con sus ligantes de un ciclo a otro.

Para realizar el cálculo de la ΔG del equilibrio haptotrópico se tomó arbitrariamente el estado inicial como el metal coordinado en el ciclo de 7 miembros y el estado final coordinado al ciclo de 5 miembros:

$$\Delta G = G_{edo.final} - G_{edo.inicial} \quad (4.1)$$

Cuando el resultado es negativo se considera que el metal prefiere coordinarse en el ciclo de 5 miembros, en cambio cuando es positivo prefiere el ciclo de 7 miembros.

Por otro lado para calcular la energía de activación de cada sistema se tomó igual-

mente como estado inicial el metal unido al ciclo de siete miembros, por lo que la energía de activación se calculó de la siguiente manera:

$$\Delta G^\ddagger = G_{edo.transición} - G_{edo.inicial} \quad (4.2)$$

Finalmente para el análisis con AIMALL de los complejos de molibdeno se requirió una base que tomara en cuenta los electrones de core, por lo cual la base Def2TZVP no era adecuada. Para ellos se calculó un single point de las geometrías obtenidas con el método de integración DKH2 y la base DZP-DKH que es una base full electron, para tomar en cuenta los electrones de core del metal y poder realizar un análisis gráfico de la densidad.³¹

Resultados y Análisis

5.1. Resultados energéticos

Se calculó la energía del equilibrio haptrotópico a partir de las energías de cada complejo con correcciones termodinámicas, se calculó la diferencia de los dos estados considerando el estado inicial donde el metal está unido al ciclo de siete miembros 1, y el estado final unido al ciclo de cinco miembros 2 (Figura 5.1).

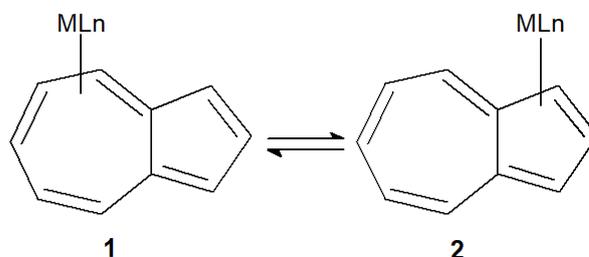


Figura 5.1: Equilibrio haptrotópico estudiado

Se encontraron principalmente tres formas en las que los metales se unen al azuleno. Metales como paladio que en todos los casos formó enlaces tipo finilo (Figura 5.2), en donde la interacción es principalmente con 2 carbonos del azuleno.

Cuando el metal se encuentra unido al ciclo de 5 miembros también se encontraron enlaces del tipo metal-ciclopentadienilo en donde el azuleno se comporta como un ciclo plano, y por otro lado cuando el metal se une al ciclo de siete miembros el ligante se comporta más como un pentadieno (Figura 5.4), en los dos últimos casos hasta 5

carbonos se encuentran involucrados en el enlace, ya sea donando electrones al metal o recibiendo retrodonación del mismo. Este fue el caso de los metales cromo y molibdeno, que en todos los casos formaron complejos con hapticidad η^5 . Por último en algunos casos se obtuvieron también hapticidades η^3 lo cual corresponde a enlaces tipo alilo (Figura 5.3), sin embargo no se notó una tendencia en este caso.

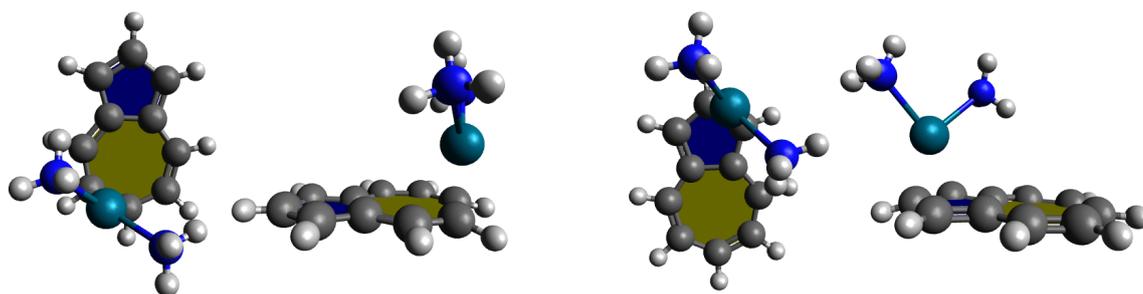


Figura 5.2: Enlaces tipo finilo

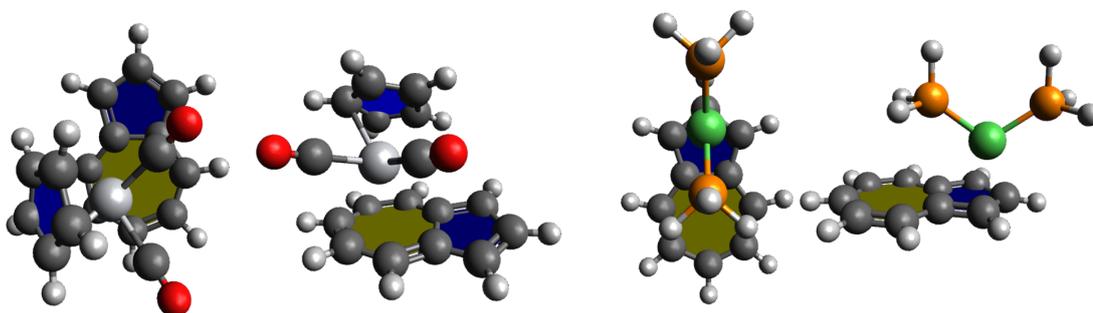


Figura 5.3: Enlaces tipo alilo

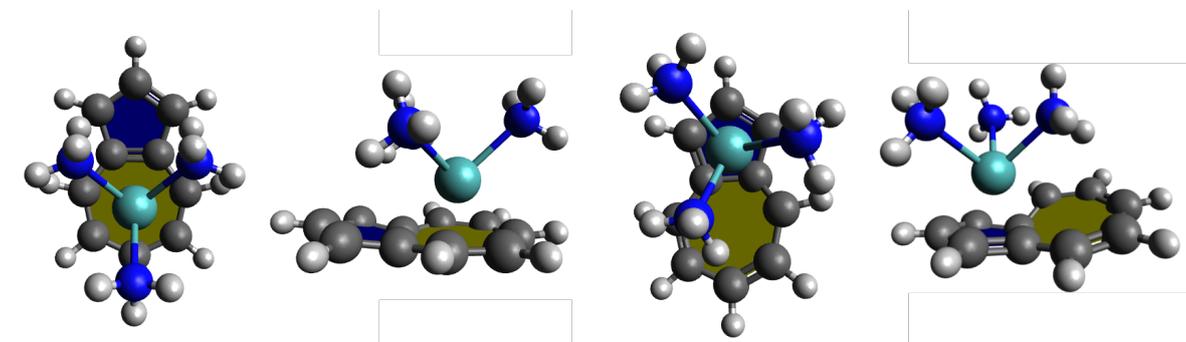


Figura 5.4: Enlaces tipo metal-pentadienilo (izquierda) y metal-ciclopentadienilo (derecha)

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En los resultados (Tabla 5.1) se puede observar una clara tendencia en la cual los complejos con carbonilos prefieren siempre estar unidos al ciclo de cinco miembros, mientras que por el contrario los complejos con fosfinas y aminas prefieren en general unirse al ciclo de siete miembros. En el caso de titanio, al tener una configuración electrónica d^2 , su capacidad de retrodonar al azuleno es poca, por lo cual el sitio de unión preferente no se ve muy afectado por los ligantes, sin embargo tanto en el caso del titanio, como en el caso del cromo con fosfinas la energía entre ambos estados es menor que en el caso de carbonilos, aunque no se revierta la preferencia. Esto significa que el sitio de unión del metal en el azuleno está íntimamente ligado a la capacidad retrodonadora del metal, y que esta capacidad puede ser modulada con los otros ligantes unidos al metal, esto es, si el metal está unido a ligantes que poseen la capacidad de retrodonar con él, la densidad disponible del metal para retrodonar con el azuleno disminuye y el sitio de unión del metal va a ser preferentemente en el anillo de cinco miembros que representa al ciclopentadienilo, como es el caso de los carbonilos como ligantes. Por otro lado, cuando los ligantes unidos al metal poseen poca o nula capacidad de recibir retrodonación por parte del metal (fosfinas y aminas) el sitio preferente de la unión del metal en el azuleno será el cicloheptatrieno, que representa al pentadienilo.

Tabla 5.1: ΔG [kcal/mol] del equilibrio haptotrópico en el azuleno.

Metal	Carbonilos	Fosfinas	Aminas
Ti	-11.3	-8.9	-3.6
Cr	-5.9	-1.8	11.3
Ni	-3.7	4.8	3.2
Zr	-2.1	2.0	21.1
Mo	-1.9	1.6	10.9
Pd	-0.9	0.1	4.3

En gran cantidad de las geometrías obtenidas para los estados inicial y final del equilibrio se pudo apreciar una distorsión de los anillos de azuleno (Figura 5.5), lo cual sugiere una pérdida de aromaticidad y a su vez de estabilidad por parte del ligante, sin embargo en muchos casos la estabilidad del complejo en general era mayor aún cuando el azuleno estaba distorsionado. Para analizar dichos casos se utilizó AIMALL para calcular la energía átomo por átomo en cada complejo, de esta manera se puede sumar las contribuciones de cada uno de los átomos de solamente el ligante en cada complejo y compararlas entre sí para cada uno de los equilibrios (Tabla 5.2). Al igual que en la

tabla anterior el estado inicial es el metal unido al ciclo de siete miembros y el estado final unido al ciclo de cinco.

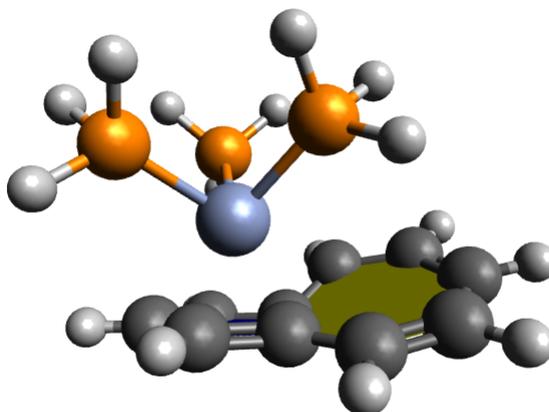


Figura 5.5: Distorsión que sufre el azuleno en algunos complejos

Tabla 5.2: $\Delta E_{\text{azuleno}}$ [kcal/mol] de la energía del azuleno para cada complejo.

Metal	Carbonilos	Fosfinas	Aminas
Ti	-17.2	-16.1	4.7
Cr	18.8	31.5	35.5
Ni	-1.6	14.0	12.7
Zr	31.6	69.8	45.3
Mo	6.7	22.3	15.0
Pd	-4.5	11.3	14.5

Al analizar esta última tabla resalta el hecho de que en todos los casos a excepción de uno, la estabilidad del ligante es menor cuando el metal se encuentra unido al ciclo de cinco miembros. Esto probablemente, en los casos en los que los ligantes son fosfinas y aminas, influye también en la preferencia del complejo en su totalidad a coordinar al metal en el ciclo de siete miembros, para que el azuleno gane estabilidad. Sin embargo, cuando los ligantes se tratan de carbonilos, aún con la pérdida de estabilidad del azuleno, el complejo prefiere enlazar al metal en el ciclo de cinco miembros, lo cual sugiere que este enlace es bastante robusto para tener esta estabilización en el complejo. En los casos en los cuales la energía es menor a 14 kcal/mol, no se presentó una distorsión considerable en los anillos, inclusive en los casos particulares de níquel con

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

carbonilos y paladio con carbonilos los valores resultaron ser negativos, sin embargo son valores muy pequeños, lo cual representa muy poco cambio en la geometría del azuleno.

También se calculó la energía de activación del equilibrio, considerando igualmente el estado inicial como el metal unido al ciclo de siete miembros, los resultados se muestran para cada complejo en la siguiente tabla (Tabla 5.3). Para los ΔG de entre 0 y 15 kcal/mol el equilibrio debería darse con facilidad a temperatura ambiente. Sin embargo hay que considerar que estos resultados son en fase gas, y no se están considerando el efecto que pudiese tener el disolvente o las interacciones intermoleculares.

Tabla 5.3: ΔG^\ddagger [kcal/mol] energía de activación.

Metal	Carbonilos	Fosfinas	Aminas
Ti	28.8	19.3	14.4
Cr	19.4	31.1	33.7
Ni	2.8	11.2	9.9
Zr	18.1	11.1	23.8
Mo	19.9	37.1	44.6
Pd	1.9	1.8	5.8

En general todas las energías de activación parecen ser alcanzables a temperaturas cercanas a la ambiente, en particular los valores por arriba de las 20 kcal/mol necesitan seguramente condiciones especiales como por ejemplo aumento de temperatura, para poder llevar a cabo el equilibrio. Por otro lado hay tres valores que saltan a la vista por ser menores a 3 kcal/mol, níquel con carbonilos, y paladio tanto con carbonilos como con fosfinas; para entender estos valores hay que relacionarlos con la Tabla 5.2, en donde se muestra la energía asociada al cambio de la geometría del azuleno para cada uno de los equilibrios, en estos tres casos particulares la geometría del azuleno se mantuvo relativamente igual, lo cual reduce la energía necesaria para que el metal transite de un lugar a otro en el azuleno, y al no tener esta contribución del cambio de geometría del azuleno, la energía de activación es menor.

De estos resultados se puede proponer al molibdeno como un buen candidato para intentar sintetizar sus complejos con azuleno e intentar observar el equilibrio, dado que las energías asociadas a la energía de activación para sus complejos sugieren que el equilibrio sería lo suficientemente lento como para poder observarlo, además de que los

compuestos con molibdeno son relativamente sencillos de sintetizar.

5.2. Índice de deslocalización electrónica (DI)

Los resultados obtenidos de la DI del átomo de metal con los átomos de carbono del azuleno nos ayudan a entender de qué manera puede estar ligado cada uno de los metales al ligante, es decir su hapticidad, dado que nos da una idea de con qué átomos está compartiendo sus electrones, lo cual asociamos directamente con la formación de un enlace.

Sin embargo estos resultados no son más que cualitativos ya que hasta hoy en día lo que conocemos como enlace tiene a difuminarse en los matices de la naturaleza de los distintos tipos de enlaces, no es lo mismo un enlace iónico que uno covalente, y hasta la fecha está en discusión si el puente de hidrógeno es un enlace o no. Dicho esto, los resultados aquí encontrados no pretenden asegurar que a partir de un número de DI existe enlace y por debajo de tal número el enlace es inexistente, al contrario los números en la mayoría de las veces pueden existir en un umbral y ser sujeto de interpretación. Para hacer un análisis más completo pues, se compararon los datos de DI de cada complejo con la geometría obtenida, para con esos dos criterios establecer una hapticidad en cada caso.

Para cada metal los índices de deslocalización con el azuleno variaron dependiendo de la naturaleza del metal, por ello se decidió establecer para cada uno un límite distinto del valor de DI para considerar que el metal está o no enlazado con cada carbono y así determinar la hapticidad. Por ejemplo (Tabla 5.4), para titanio se estableció un límite de 0.20 a.u., por ende, todos los átomos con valores de DI menores no se consideraron enlazantes, entonces para el titanio con carbonilos unido al ciclo de siete miembros se estableció una hapticidad η^3 ya que tres de los valores son mayores a 0.20, y comparando con la geometría optimizada, estos tres átomos del azuleno son los que más cercanos están al titanio. El níquel por otro lado tiene un umbral más alto, en 0.26 a.u., ya que los valores más pequeños de DI de átomos que se consideraron como enlazados es de 0.27 a.u.. En el caso del cromo, el límite se estableció en 0.28 a.u., pero en los complejo unidos al ciclo de siete miembros con carbonilos y con aminas, se presenta ese valor precisamente con dos carbonos, por lo que se consideró la diferencia con otros átomos, en el caso de los carbonilos la diferencia con otros carbonos es pequeña, mientras que

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

claramente con los carbonos 4 y 5 (que forman también parte del ciclo de 5) es considerablemente mayor, por ello se consideraron como enlazantes, mientras que en el complejo con aminas los mismos carbonos 4 y 5 presentan este valor de 0.28 a.u., sin embargo además de ser los de menor valor, la diferencia con los otros carbonos es más grande, por esto se decidió que estos carbonos no son enlazantes y no se consideraron al determinar la hapticidad.

Tabla 5.4: Algunos ejemplos de los valores de DI [a.u.] de los metales en el azuleno. La numeración de los carbonos puede consultarse en los anexos.

Metal unido al ciclo de siete miembros						
Complejos con carbonilos				Complejos con aminas		
Átomo	Titanio	Cromo	Níquel	Titanio	Cromo	Níquel
C1	0.32	0.36	0.06	0.43	0.48	0.65
C2	0.21	0.28	0.10	0.04	0.43	0.07
C3	0.15	0.28	0.46	0.06	0.51	0.07
C4	0.10	0.12	0.42	0.05	0.28	0.07
C5	0.10	0.21	0.07	0.36	0.28	0.15
C6	0.15	0.30	0.04	0.32	0.51	0.44
C7	0.21	0.31	0.02	0.26	0.43	0.48
Hapticidad	η^3	η^5	η^2	η^4	η^5	η^3
Metal unido al ciclo de cinco miembros						
Complejos con carbonilos				Complejos con aminas		
Átomo	Titanio	Cromo	Níquel	Titanio	Cromo	Níquel
C4	0.21	0.32	0.09	0.26	0.49	0.28
C5	0.25	0.33	0.09	0.31	0.49	0.28
C13	0.28	0.34	0.27	0.31	0.50	0.32
C14	0.21	0.32	0.44	0.23	0.49	0.57
C15	0.21	0.30	0.27	0.22	0.50	0.32
Hapticidad	η^5	η^5	η^3	η^5	η^5	η^5

Los resultados de hapticidad se muestran en la Tabla 5.5. Los metales con menor hapticidad resultaron ser níquel y paladio, esto debido a que dichos metales prefieren en general geometrías de cuadrado plano o tetraedro. Paladio en todos los casos formó enlaces η^2 del tipo finilo, mientras que el níquel sí llegó a unirse al ciclo de 5 miembros como ciclopentadienilo en el complejo con aminas como ligantes. El titanio y el zirconio también vieron afectada su hapticidad dependiendo de los ligantes secundarios que tuviesen unidos, sin embargo no se alcanza a distinguir que exista una tendencia clara, probablemente dado que los complejos con estos dos metales poseen también un

ciclopentadienilo como ligante secundario para cumplir la regla de los 18 electrones, y dicho ligante puede siempre recibir retrodonación del metal, afectando la capacidad del metal de retrodonar al azuleno. Finalmente tanto los complejos de cromo como los de molibdeno en todos los casos formaron complejos η^5 lo cual sugiere que todos los enlaces son del tipo metal-ciclopentadienilo o metal-pentadienilo.

Tabla 5.5: Hapticidad de cada uno de los complejos (Hepta ciclo de siete miembros, Penta ciclo de cinco miembros)

Ligante Metal	Carbonilos		Aminas		Fosfinas	
	Hepta	Penta	Hepta	Penta	Hepta	Penta
Ti	η^3	η^5	η^4	η^5	η^4	η^5
Cr	η^5	η^5	η^5	η^5	η^5	η^5
Ni	η^2	η^3	η^3	η^5	η^2	η^3
Zr	η^4	η^5	η^4	η^3	η^5	η^3
Mo	η^5	η^5	η^5	η^5	η^5	η^5
Pd	η^2	η^2	η^2	η^2	η^2	η^2

5.3. Resultados del valor del cuadrupolo (retrodonación)

En el apéndice A.4. se presentan los valores para los cuadrupolos de los átomos de carbono y oxígeno para todos los carbonilos en cada uno de los complejos, en los estados inicial y final del equilibrio. Así como también el valor para el carbonilo libre como referencia.

Para todos los carbonos, los eigenvalores 1 y 2 son los valores que corresponden a los cuadrupolos ortogonales asociados a la retrodonación. Estos valores en general son más negativos en los carbonilos presentes en un complejo a comparación del carbonilo libre, por ello podemos asegurar que el metal se encuentra retrodonando hacia los carbonilos. Además se puede notar que a excepción de titanio y zirconio, todos los eigenvalores 1 y 2 son negativos, esto nos habla muy probablemente de que el metal está retrodonando con dos orbitales d orientados con dos orbitales π^* del carbonilo. Por otro lado, tanto en titanio como en zirconio, el eigenvalor 1 es negativo, mientras que el eigenvalor 2 es positivo, esto se puede explicar asumiendo que el metal hace una retrodonación del tipo π sólo con uno de sus orbitales d , en la cual sólo uno de los orbitales π^* del carbonilo se alinea con el metal para recibir la retrodonación.³²

Al comparar el promedio de los eigenvalores ecuatoriales entre los dos estados de

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

cada sistema (Tabla 5.6), en general el valor más negativo se encuentra cuando el metal está unido al ciclo de cinco miembros en el azuleno, lo cual sugiere que hay una mayor retrodonación del metal a los carbonilos y no al ciclopentadieno. Esto significa que al estar unido el metal al ciclo de siete miembros, la densidad que tiene disponible para retrodonar con los carbonilos es menor, dado que está comprometiendo parte de ella para retrodonar con el azuleno.

Los átomos de oxígeno siguen en general la misma tendencia que los de carbono, sin embargo el efecto de la retrodonación en los carbonilos es más visible en el cuadrupolo del carbono que en el del oxígeno.

Tabla 5.6: Promedio de los eigenvalores ecuatoriales de los átomos de los carbonilos

Carbonilo libre								
	C	-0.03						
	O	0.01						
Titanio			Cromo			Níquel		
átomo	hepta	penta	átomo	hepta	penta	átomo	hepta	penta
C24	-0.449	-0.512	C21	-0.957	-1.015	C20	-1.090	-1.089
C28	-0.450	-0.494	C22	-0.997	-1.025	C22	-1.182	-1.187
O25	0.000	0.000	C24	-0.885	-0.986	O19	-0.057	-0.063
O31	-0.024	-0.016	O19	-0.104	-0.105	O23	-0.069	-0.072
			O20	-0.096	-0.097			
			O25	-0.078	-0.096			
Zirconio			Molibdeno			Paladio		
átomo	hepta	penta	átomo	hepta	penta	átomo	hepta	penta
C24	-0.438	-0.534	C21	-1.036	-1.122	C20	-1.197	-1.088
C28	-0.399	-0.542	C22	-1.124	-1.137	C22	-1.061	-1.226
O25	0.000	0.016	C24	-0.975	-1.084	O19	-0.035	-0.050
O31	0.007	-0.007	O19	-0.108	-0.104	O23	-0.056	-0.063
			O20	-0.087	-0.104			
			O25	-0.073	-0.089			

5.4. Análisis gráfico del Laplaciano de la densidad

Para los complejos optimizados de molibdeno se calcularon las isosuperficies del Laplaciano de la densidad con la finalidad de observar cualitativamente la diferencia

de las concentraciones de carga en los complejos con distintos ligantes secundarios.

Al observar el mapa del Laplaciano de la densidad en los casos del metal unido al ciclo de siete miembros (Figuras 5.6, 5.7 y 5.8), se nota que la densidad acumulada en el ligante es considerablemente menor en el caso del complejo con carbonilos, a comparación de los complejos con aminas y fosfinas en los cuales el ligante se nota más provisto de densidad. Esto puede deberse a que en los casos de aminas y fosfinas el metal tiene mayor capacidad de retrodonar densidad hacia el azuleno, mientras que en el caso de los carbonilos no, y que se ve reflejado también en la distribución de carga del metal. Se puede apreciar que cuando el metal se encuentra unido al ciclo de siete miembros, con carbonilos los huecos de deficiencia de carga son más pequeños que para los casos de los complejos con aminas y fosfinas, en donde estos huecos aumentan de tamaño debido a que la retrodonación del metal al azuleno es mayor

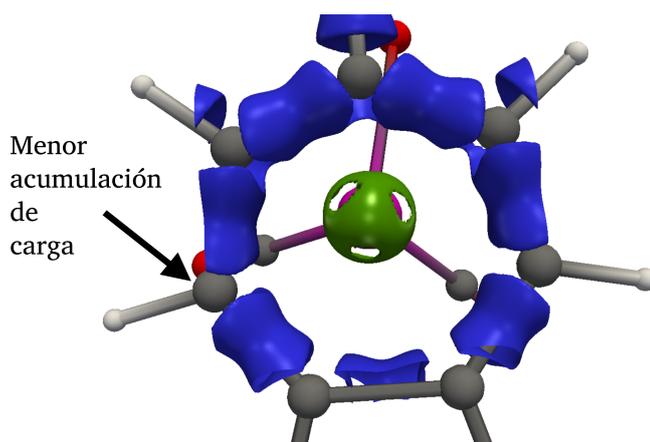


Figura 5.6: Complejo de molibdeno con carbonilos unido al ciclo de 7 miembros

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

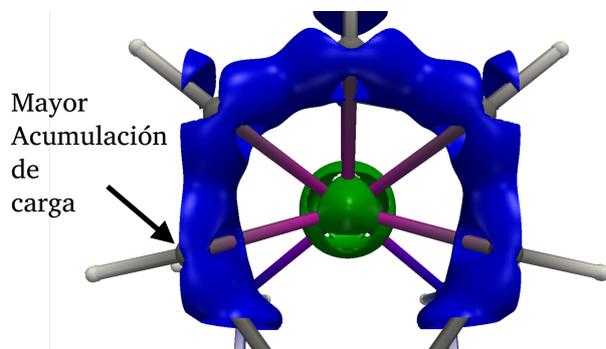


Figura 5.7: Complejo de molibdeno con aminas unido al ciclo de 7 miembros

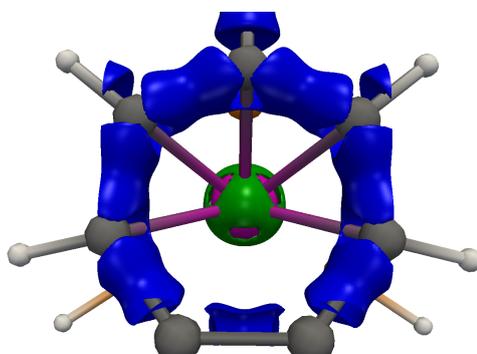


Figura 5.8: Complejo de molibdeno con fosfinas unido al ciclo de 7 miembros

La misma tendencia en la acumulación de carga se puede observar para el metal unido al ciclo de cinco miembros que para el ciclo de siete, en donde esta acumulación es mayor cuando los ligantes secundarios son aminas y fosfinas, y menor cuando se trata de carbonilos (Figuras 5.9, 5.10 y 5.11).

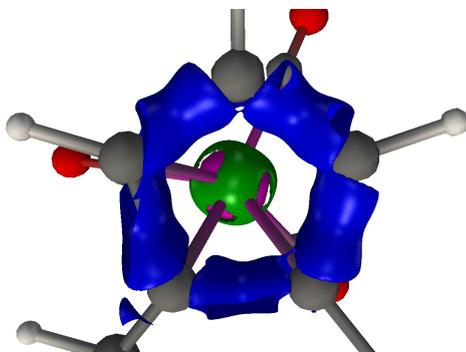


Figura 5.9: Complejo de molibdeno con carbonilos unido al ciclo de 5 miembros

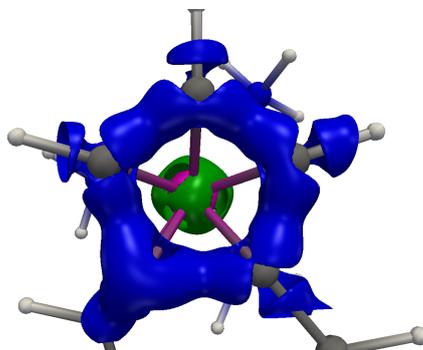


Figura 5.10: Complejo de molibdeno con aminas unido al ciclo de 5 miembros

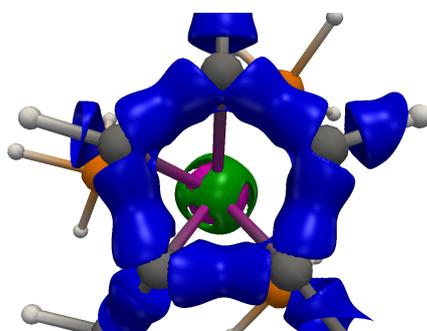


Figura 5.11: Complejo de molibdeno con fosfinas unido al ciclo de 5 miembros

5.5. Anillos cargados

Para saber si los resultados obtenidos con el azuleno que es un ligante sin carga, pueden ser equiparados al ciclopentadienilo y el pentadienilo que son ligantes cargados, se calcularon complejos de titanio, zirconio y manganeso con ligantes de azuleno con un anillo extra que provee de carga al ligante y lo convierte en una molécula aromática no kekulé (Figura 4.3). Uno de los ligantes posee un cicloheptatrieno extra (lo llamaremos 7-5-7) y el otro tiene un fenilo unido a ambos ciclos (lo llamaremos 7-5-6).

Se calcularon igualmente complejos con el metal unido al ciclo de siete miembros y al ciclo de cinco miembros. sin embargo no en todos los casos las geometrías lograron converger, particularmente en el ligante 7-5-7, pero con los resultados (Tablas 5.6 y 5.7) obtenidos se puede asegurar que la tendencia en la cual los complejos con ligantes que pueden retrodonar con el metal desplazan el equilibrio hacia el sitio de unión con el ciclo de cinco miembros, mientras que los ligantes que no retrodonan con el metal lo

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

desplazan hacia el sitio de unión del ciclo de siete miembros. Solo en los complejos de titanio y zirconio del ligante 7-5-7 la tendencia se invierte, mientras que para el ligante 7-5-6 en todos los complejos calculados la tendencia se mantuvo. En los casos donde el cálculo no convergió se indica con las letras NC.

Tabla 5.7: ΔG [kcal/mol] del equilibrio haptotrópico en el ligante 7-5-7.

Metal	Carbonilos	Fosfinas	Aminas
Mn	3.4	8.1	NC
Ti	6.9	NC	-0.8
Zr	9.2	NC	7.8

Tabla 5.8: ΔG [kcal/mol] del equilibrio haptotrópico en el ligante 7-5-6.

Metal	Carbonilos	Fosfinas	Aminas
Mn	-13.9	-7.7	NC
Ti	-12.0	-3.9	2.3
Zr	-7.2	3.6	8.1

Conclusiones

Como demuestran los resultados de la energía de los equilibrios, la preferencia del sitio de unión del metal en el azuleno está fuertemente influenciada por la capacidad retrodonadora del metal hacia este ligante. Esta preferencia previamente observada en el pentadienilo sugiere que el sistema que se eligió para el análisis es un buen homólogo a cada uno de los ligantes separados.

Al final se observa una clara tendencia en la cual la disponibilidad del metal para retronodar al azuleno aumenta la posibilidad del equilibrio de desplazarse hacia la unión del metal con el ciclo de siete miembros, análogo del pentadienilo. En vista de estos resultados podemos concluir que la preferencia haptotrópica del metal en el azuleno puede ser modulada a partir de los ligantes secundarios que se elijan para el complejo, siendo el sitio de unión el ciclo de cinco miembros cuando el metal tenga ligantes capaces de recibir retrodonación, y el ciclo de siete cuando los ligantes no posean dicha capacidad.

Adicionalmente, aunque todo cálculo teórico debería ser respaldado por evidencia experimental, dado que todos estos sistemas no han sido obtenidos con anterioridad, los datos experimentales no están disponibles, sin embargo estos resultados teóricos son un buen inicio para predecir cuales sistemas serían buenos candidatos para estudiar este tipo de equilibrios de manera experimental. En particular los sistemas con molibdeno son buenas opciones para llevar a cabo la síntesis de los complejos, dado que presenta la tendencia esperada y este tipo de ligantes tiene una buena estabilidad.

Bibliografía

- ¹ Robin M. Hochstrasser and Lewis J. Noe. Dipole Moments of the Excited States of Azulene. *The Journal of Chemical Physics*, 50(4):1684–1688, February 1969. 1, 5
- ² C. Robert Lucas, Eric J. Gabe, and Florence L. Lee. Cyclopentadienyl–metal bond cleavage and stereospecific bromination. The structure of $(\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OOCPh})_2$ and its reactions with bromine. *Canadian Journal of Chemistry*, 66(3):429–434, March 1988. 4
- ³ Nicholas J. Long. *Metallocenes: An Introduction to Sandwich Complexes*. Wiley-Blackwell, Oxford, OX ; Malden, MA, USA, February 1998. 4
- ⁴ Josué Solís-Huitrón, Noé Zúñiga-Villarreal, Diego Martínez-Otero, and José Enrique Barquera-Lozada. Delocalized and localized donating–accepting Mn–C interactions in half-sandwich cyclopentadienyl and pentadienyl complexes. *Dalton Transactions*, 46(21):6958–6967, May 2017. 4
- ⁵ Hanane Korichi, Fairouz Zouchoune, Saber-Mustapha Zendaoui, Bachir Zouchoune, and Jean-Yves Saillard. The Coordination Chemistry of Azulene: A Comprehensive DFT Investigation. *Organometallics*, 29(7):1693–1706, April 2010. 5, 6
- ⁶ R. Burton, L. Pratt, and G. Wilkinson. 838. Transition-metal complexes of seven-membered ring systems. Part II. Azulenemetal carbonyls. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 0(0):4290–4303, January 1960. 5
- ⁷ Melvyn R. Churchill and Peter H. Bird. Characterization and crystallography of trans-azulenedimanganese hexacarbonyl. *Inorganic Chemistry*, 7(9):1793–1801, September 1968. 6

-
- ⁸ Hongyan Wang, Zhonghua Sun, Yaoming Xie, R. Bruce King, and Henry F. Schaefer. Chromium–chromium bonding in binuclear azulene chromium carbonyl complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010(32):5161–5173. 6
- ⁹ Melvyn R. Churchill, Karen Gold, and Peter H. Bird. Preparation and crystallographic determination of stereochemistry for the monoclinic and triclinic crystal modifications of 4,6,8-trimethylazulenetetraruthenium enneacarbonyl, [(CH₃)₃c₁₀h₅]Ru₄(CO)₉. *Inorganic Chemistry*, 8(9):1956–1969, September 1969. 6
- ¹⁰ Yurii F. Oprunenko. Inter-ring haptotropic rearrangements in π -complexes of transition metals with polycyclic aromatic ligands. *Russian Chemical Reviews*, 69(8):683, 2000. 7
- ¹¹ Yu F. Oprunenko and I. P. Gloriov. Intra- and inter-ring haptotropic rearrangements in (naphthalene and anthracene)nickel complexes: a DFT study. *Russian Chemical Bulletin*, 60(2):213, February 2011. 7
- ¹² Yuri F. Oprunenko and Igor P. Gloriov. A study of dynamic behavior of transition metal complexes with fullerene C₆₀ using density function theory. *Journal of Organometallic Chemistry*, 732:116–121, May 2013. 7
- ¹³ R. P. Feynman. There’s plenty of room at the bottom [data storage]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1(1):60–66, March 1992. 8
- ¹⁴ Seth L. Shipman, Jeff Nivala, Jeffrey D. Macklis, and George M. Church. CRISPR–Cas encoding of a digital movie into the genomes of a population of living bacteria. *Nature*, 547(7663):345–349, July 2017. 8
- ¹⁵ Ben L. Feringa, Richard A. van Delden, Nagatoshi Koumura, and Edzard M. Geertsema. Chiroptical Molecular Switches. *Chemical Reviews*, 100(5):1789–1816, May 2000. 8
- ¹⁶ Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2da edición, 2007. 10
- ¹⁷ Christopher J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Wiley, Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, 2da edición, October 2004. 11
- ¹⁸ Richard F. W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, 91(5):893–928, July 1991. 12

BIBLIOGRAFÍA

- ¹⁹ Richard F. W. Bader. The zero-flux surface and the topological and quantum definitions of an atom in a molecule. *Theoretical Chemistry Accounts*, 105(4-5):276–283, April 2001. 13
- ²⁰ R. F. W. Bader. Atoms in molecules. *Accounts of Chemical Research*, 18(1):9–15, January 1985. 13
- ²¹ Richard F. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, Oxford, New York, edición: 2 edition, June 1994. 13, 14
- ²² R. F. W. Bader. A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(37):7314–7323, September 1998. 16
- ²³ Carlos Outeiral, Mark A. Vincent, Angel Martin Pendas, and Paul L. A. Popelier. Revitalizing the concept of bond order through delocalization measures in real space. *Chemical Science*, 9(25):5517–5529, July 2018. WOS:000436568500002. 16, 17
- ²⁴ Alessandro Genoni, Lukas Bučinský, Nicolas Claiser, Julia Contreras-García, Birger Dittrich, Paulina M. Dominiak, Enrique Espinosa, Carlo Gatti, Paolo Giannozzi, Jean-Michel Gillet, Dylan Jayatilaka, Piero Macchi, Anders Ø Madsen, Lou Massa, Chérif F. Matta, Kenneth M. Merz, Philip N. H. Nakashima, Holger Ott, Ulf Ryde, Karlheinz Schwarz, Marek Sierka, and Simon Grabowsky. Quantum Crystallography: Current Developments and Future Perspectives. *Chemistry – A European Journal*, 24(43):10881–10905, August 2018. 17
- ²⁵ Kathryn L. Kunze and Ernest R. Davidson. Energetics and electronic structure of chromium hexacarbonyl. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(5):2129–2141, March 1992. 17
- ²⁶ Fernando Cortés-Guzmán and Richard F. W. Bader. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor–acceptor complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(5):633–662, March 2005. 17
- ²⁷ David C Lonie Tim Vandermeersch Eva Zurek Marcus D Hanwell, Donald E Curtis and Geoffrey R Hutchison. Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. version 1.2.0. <http://avogadro.cc/>, 2012. 19
- ²⁸ G. W. Trucks H. B. Schlegel G. E. Scuseria M. A. Robb J. R. Cheeseman G. Scalmani V. Barone G. A. Petersson H. Nakatsuji X. Li M. Caricato A. Marenich J. Bloino B.

-
- G. Janesko R. Gomperts B. Mennucci H. P. Hratchian J. V. Ortiz A. F. Izmaylov J. L. Sonnenberg D. Williams-Young F. Ding F. Lipparini F. Egidi J. Goings B. Peng A. Petrone T. Henderson D. Ranasinghe V. G. Zakrzewski J. Gao N. Rega G. Zheng W. Liang M. Hada M. Ehara K. Toyota R. Fukuda J. Hasegawa M. Ishida T. Nakajima Y. Honda O. Kitao H. Nakai T. Vreven K. Throssell J. A. Montgomery Jr. J. E. Peralta F. Ogliaro M. Bearpark J. J. Heyd E. Brothers K. N. Kudin V. N. Staroverov T. Keith R. Kobayashi J. Normand K. Raghavachari A. Rendell J. C. Burant S. S. Iyengar J. Tomasi M. Cossi J. M. Millam M. Klene C. Adamo R. Cammi J. W. Ochterski R. L. Martin K. Morokuma O. Farkas J. B. Foresman Revision D.01, M. J. Frisch and Wallingford CT D. J. Fox, Gaussian Inc. Gaussian 09, 2009. 19
- ²⁹ Yan Zhao and Donald G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3):215–241, May 2008. 19
- ³⁰ TK Gristmill Software Todd A. Keith. Aimall (version 17.11.14). 19
- ³¹ C. L. Barros, P. J. P. de Oliveira, F. E. Jorge, A. Canal Neto, and M. Campos. Gaussian basis set of double zeta quality for atoms Rb through Xe: application in non-relativistic and relativistic calculations of atomic and molecular properties. *Molecular Physics*, 108(15):1965–1972, August 2010. 23
- ³² Gernot Frenking and Sason Shaik, editors. *The Chemical Bond: Chemical Bonding Across the Periodic Table*. Wiley-VCH, Weinheim, July 2014. 31

A.1. Estructuras numeradas

Estas son las referencias para las tablas encontradas en las secciones A.2. y A.3. de la numeración de los elementos en cada uno de los complejos. Nótese que para todos los complejos la numeración del azuleno se mantiene constante.

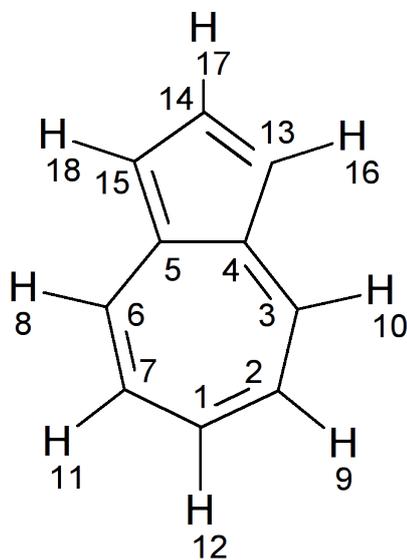


Figura A.1: Estructura del azuleno numerada

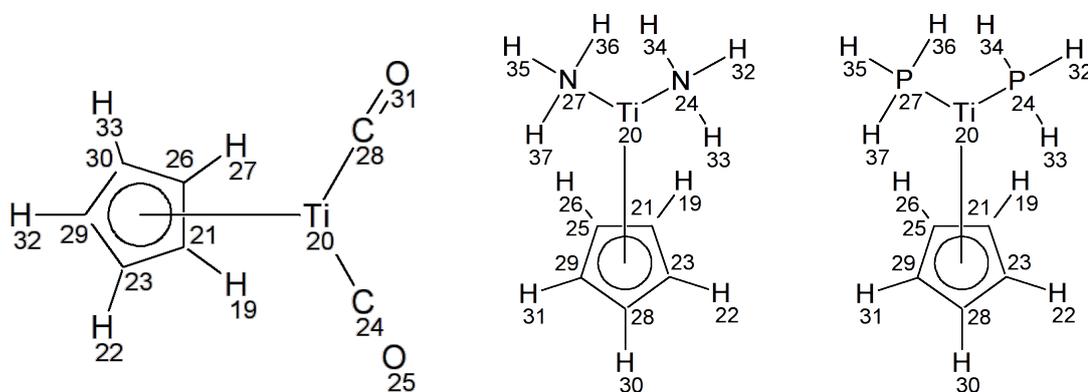


Figura A.2: Titanio con ligantes numerados, de izquierda a derecha, carbonilos, aminas y fosfinas

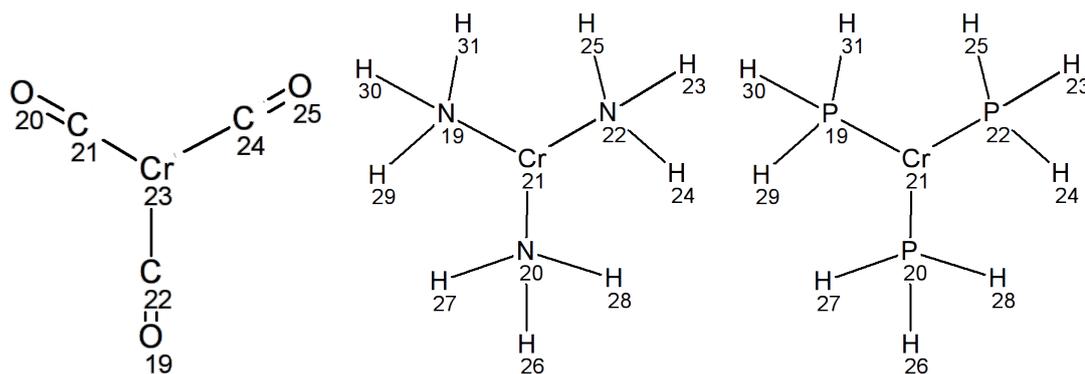


Figura A.3: Cromo con ligantes numerados, de izquierda a derecha, carbonilos, aminas y fosfinas

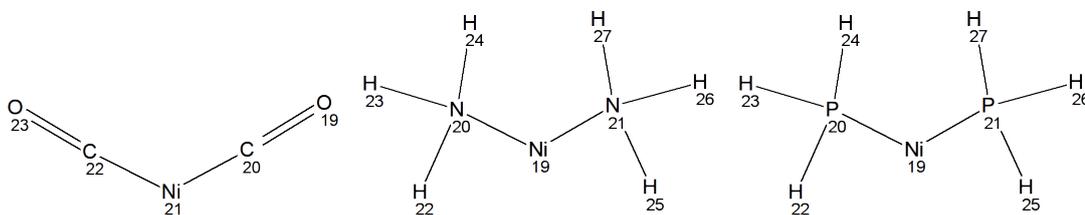


Figura A.4: Niquel con ligantes numerados, de izquierda a derecha, carbonilos, aminas y fosfinas

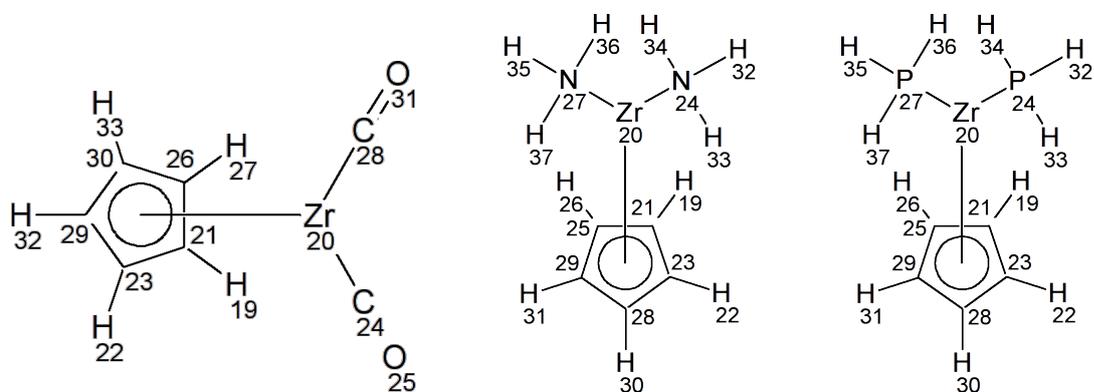


Figura A.5: Zirconio con ligantes numerados, de izquierda a derecha, carbonilos, aminas y fosfinas

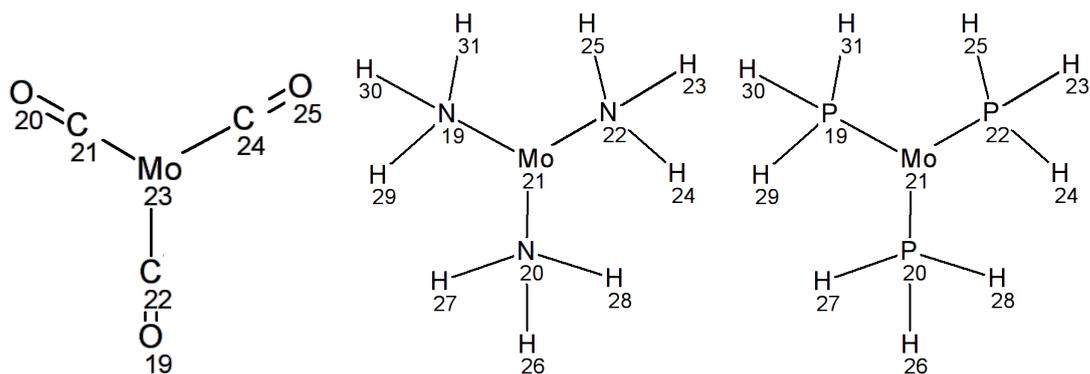


Figura A.6: Molibdeno con ligantes numerados, de izquierda a derecha, carbonilos, aminas y fosfinas

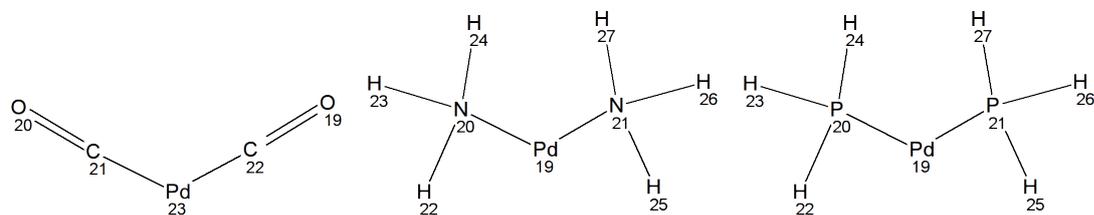


Figura A.7: Paladio con ligantes numerados, de izquierda a derecha, carbonilos, aminas y fosfinas

A.2. Datos de carga y K escalada para cada uno de los complejos

La carga (Q) obtenida de QTAIM integrando la densidad en el volumen de cada una de las cuencas atómicas.

La K escalada es la contribución energética de cada átomo a la molécula, las unidades están en Hartree.

Tabla A.1: Sistema de cromo con carbonilos

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.09	-38.01	C1	0.01	-37.96	C1	0.01	-37.97
C2	-0.08	-38.00	C2	0.01	-37.96	C2	0.00	-37.96
C3	-0.07	-37.99	C3	-0.04	-37.94	C3	0.00	-37.97
C4	-0.03	-38.03	C4	-0.12	-38.11	C4	-0.06	-38.02
C5	-0.08	-38.04	C5	-0.10	-38.05	C5	-0.16	-38.12
C6	-0.08	-38.01	C6	0.01	-37.96	C6	-0.10	-38.02
C7	-0.08	-38.00	C7	0.01	-37.96	C7	-0.07	-37.96
H8	0.04	-0.61	H8	0.02	-0.62	H8	0.05	-0.61
H9	0.04	-0.62	H9	0.02	-0.62	H9	0.02	-0.62
H10	0.04	-0.61	H10	0.03	-0.62	H10	0.03	-0.62
H11	0.04	-0.61	H11	0.02	-0.62	H11	0.03	-0.62
H12	0.04	-0.62	H12	0.02	-0.62	H12	0.03	-0.62
C13	-0.03	-37.97	C13	-0.11	-38.02	C13	-0.03	-37.98
C14	-0.02	-37.98	C14	-0.09	-38.00	C14	-0.02	-37.97
C15	-0.03	-37.97	C15	-0.10	-38.01	C15	-0.06	-37.97
H16	0.02	-0.61	H16	0.06	-0.60	H16	0.03	-0.61
H17	0.03	-0.61	H17	0.06	-0.60	H17	0.04	-0.61
H18	0.02	-0.61	H18	0.05	-0.60	H18	0.04	-0.60
O19	-1.19	-76.03	O19	-1.19	-76.03	O19	-1.18	-76.03
O20	-1.19	-76.03	O20	-1.19	-76.03	O20	-1.20	-76.02
C21	0.90	-37.30	C21	0.88	-37.30	C21	0.86	-37.34
C22	0.89	-37.31	C22	0.87	-37.30	C22	0.87	-37.31
Cr23	1.15	-1045.19	Cr23	1.15	-1045.23	Cr23	1.14	-1045.19
C24	0.93	-37.29	C24	0.89	-37.30	C24	0.88	-37.31
O25	-1.18	-76.04	O25	-1.19	-76.03	O25	-1.18	-76.03

Tabla A.2: Sistema de cromo con aminas

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.12	-38.02	C1	-0.06	-37.96	C1	-0.08	-37.96
C2	-0.12	-38.00	C2	-0.05	-37.97	C2	-0.06	-37.96
C3	-0.13	-38.03	C3	-0.15	-37.95	C3	-0.03	-37.97
C4	-0.09	-38.04	C4	-0.14	-38.11	C4	-0.12	-38.01
C5	-0.09	-38.04	C5	-0.12	-38.06	C5	-0.16	-38.11
C6	-0.13	-38.02	C6	-0.03	-37.96	C6	-0.18	-38.04
C7	-0.12	-38.00	C7	-0.04	-37.96	C7	-0.10	-37.99
H8	-0.03	-0.64	H8	-0.02	-0.63	H8	-0.02	-0.63
H9	-0.02	-0.63	H9	-0.03	-0.64	H9	-0.02	-0.64
H10	-0.03	-0.64	H10	-0.05	-0.65	H10	-0.01	-0.63
H11	-0.02	-0.63	H11	-0.02	-0.64	H11	-0.03	-0.64
H12	-0.04	-0.64	H12	-0.02	-0.64	H12	-0.04	-0.64
C13	-0.12	-37.98	C13	-0.14	-38.02	C13	-0.07	-37.99
C14	-0.06	-37.98	C14	-0.16	-38.01	C14	-0.10	-37.98
C15	-0.13	-37.98	C15	-0.17	-38.02	C15	-0.12	-37.97
H16	-0.03	-0.63	H16	-0.01	-0.62	H16	-0.01	-0.63
H17	-0.01	-0.63	H17	-0.02	-0.63	H17	-0.01	-0.63
H18	-0.03	-0.63	H18	-0.02	-0.63	H18	-0.01	-0.62
N19	-1.05	-55.06	N19	-1.05	-55.06	N19	-1.02	-55.03
N20	-1.02	-55.04	N20	-1.03	-55.05	N20	-1.05	-55.06
Cr21	1.19	-1045.09	Cr21	1.13	-1045.12	Cr21	1.10	-1045.15
N22	-1.05	-55.06	N22	-1.02	-55.04	N22	-1.06	-55.07
H23	0.40	-0.45	H23	0.40	-0.46	H23	0.33	-0.50
H24	0.36	-0.48	H24	0.36	-0.48	H24	0.35	-0.49
H25	0.33	-0.50	H25	0.32	-0.50	H25	0.40	-0.45
H26	0.37	-0.48	H26	0.38	-0.48	H26	0.34	-0.49
H27	0.35	-0.49	H27	0.36	-0.48	H27	0.33	-0.49
H28	0.35	-0.49	H28	0.33	-0.50	H28	0.37	-0.48
H29	0.36	-0.48	H29	0.38	-0.48	H29	0.34	-0.49
H30	0.40	-0.45	H30	0.34	-0.49	H30	0.39	-0.46
H31	0.33	-0.50	H31	0.35	-0.49	H31	0.34	-0.49

A.2 Datos de carga y K escalada para cada uno de los complejos

Tabla A.3: Sistema de cromo con fosfinas

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.10	-38.01	C1	-0.02	-37.95	C1	-0.01	-37.95
C2	-0.09	-37.99	C2	-0.02	-37.96	C2	-0.01	-37.96
C3	-0.12	-38.01	C3	-0.10	-37.92	C3	-0.13	-37.93
C4	-0.07	-38.02	C4	-0.12	-38.10	C4	-0.13	-38.08
C5	-0.07	-38.02	C5	-0.10	-38.04	C5	-0.17	-38.11
C6	-0.11	-38.00	C6	0.00	-37.96	C6	-0.05	-37.96
C7	-0.09	-37.99	C7	-0.01	-37.95	C7	-0.02	-37.95
H8	0.01	-0.63	H8	0.01	-0.63	H8	0.00	-0.63
H9	0.01	-0.62	H9	0.00	-0.63	H9	0.00	-0.63
H10	0.01	-0.63	H10	-0.01	-0.63	H10	-0.01	-0.63
H11	0.01	-0.62	H11	0.00	-0.63	H11	0.00	-0.63
H12	0.01	-0.63	H12	0.00	-0.63	H12	0.00	-0.63
C13	-0.06	-37.96	C13	-0.12	-38.01	C13	-0.04	-37.98
C14	-0.04	-37.97	C14	-0.12	-38.00	C14	-0.03	-37.96
C15	-0.06	-37.96	C15	-0.12	-38.00	C15	-0.09	-37.96
H16	-0.01	-0.62	H16	0.03	-0.61	H16	0.02	-0.61
H17	0.00	-0.62	H17	0.03	-0.61	H17	0.02	-0.62
H18	-0.01	-0.62	H18	0.02	-0.61	H18	0.02	-0.61
P19	1.54	-340.86	P19	1.51	-340.86	P19	1.48	-340.87
P20	1.50	-340.85	P20	1.51	-340.85	P20	1.51	-340.85
Cr21	0.87	-1044.93	Cr21	0.85	-1044.98	Cr21	0.85	-1044.97
P22	1.54	-340.86	P22	1.50	-340.85	P22	1.48	-340.86
H23	-0.50	-0.78	H23	-0.52	-0.79	H23	-0.52	-0.79
H24	-0.52	-0.79	H24	-0.51	-0.79	H24	-0.53	-0.79
H25	-0.52	-0.79	H25	-0.53	-0.79	H25	-0.53	-0.80
H26	-0.52	-0.79	H26	-0.52	-0.79	H26	-0.52	-0.79
H27	-0.53	-0.79	H27	-0.53	-0.79	H27	-0.53	-0.79
H28	-0.53	-0.79	H28	-0.52	-0.79	H28	-0.53	-0.79
H29	-0.52	-0.79	H29	-0.53	-0.79	H29	-0.52	-0.79
H30	-0.50	-0.78	H30	-0.53	-0.79	H30	-0.51	-0.78
H31	-0.52	-0.79	H31	-0.53	-0.79	H31	-0.52	-0.79

Tabla A.4: Sistema de titanio con carbonilos

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.13	-38.04	C1	0.01	-37.98	C1	-0.01	-37.99
C2	-0.11	-38.02	C2	0.02	-37.97	C2	0.01	-38.00
C3	-0.05	-38.01	C3	-0.02	-37.97	C3	-0.18	-37.98
C4	-0.05	-38.06	C4	-0.11	-38.10	C4	-0.15	-38.11
C5	-0.06	-38.06	C5	-0.12	-38.07	C5	-0.16	-38.10
C6	-0.05	-38.01	C6	0.02	-37.99	C6	-0.10	-38.02
C7	-0.11	-38.02	C7	0.02	-37.98	C7	-0.07	-37.99
H8	0.07	-0.60	H8	0.05	-0.61	H8	0.04	-0.62
H9	0.06	-0.61	H9	0.06	-0.61	H9	0.06	-0.61
H10	0.07	-0.60	H10	0.06	-0.61	H10	0.03	-0.62
H11	0.06	-0.61	H11	0.06	-0.61	H11	0.05	-0.61
H12	0.06	-0.61	H12	0.06	-0.61	H12	0.06	-0.61
C13	-0.01	-38.00	C13	-0.16	-38.05	C13	-0.02	-38.00
C14	0.00	-37.99	C14	-0.08	-38.03	C14	0.00	-37.98
C15	-0.01	-38.00	C15	-0.10	-38.03	C15	-0.01	-38.00
H16	0.06	-0.60	H16	0.08	-0.59	H16	0.07	-0.59
H17	0.07	-0.60	H17	0.09	-0.59	H17	0.07	-0.60
H18	0.06	-0.60	H18	0.08	-0.59	H18	0.06	-0.60
H19	0.07	-0.60	H19	0.07	-0.60	H19	0.07	-0.59
Ti20	1.64	-850.15	Ti20	1.63	-850.20	Ti20	1.71	-850.15
C21	-0.11	-38.04	C21	-0.13	-38.05	C21	-0.14	-38.04
H22	0.08	-0.59	H22	0.08	-0.59	H22	0.08	-0.59
C23	-0.12	-38.04	C23	-0.11	-38.04	C23	-0.11	-38.04
C24	0.97	-37.26	C24	0.95	-37.26	C24	1.02	-37.23
O25	-1.14	-76.09	O25	-1.14	-76.09	O25	-1.12	-76.10
C26	-0.11	-38.04	C26	-0.12	-38.04	C26	-0.10	-38.04
H27	0.07	-0.60	H27	0.06	-0.60	H27	0.07	-0.60
C28	0.97	-37.26	C28	0.97	-37.26	C28	1.03	-37.23
C29	-0.15	-38.04	C29	-0.14	-38.04	C29	-0.14	-38.05
C30	-0.12	-38.04	C30	-0.13	-38.03	C30	-0.13	-38.03
O31	-1.14	-76.09	O31	-1.14	-76.09	O31	-1.14	-76.11
H32	0.08	-0.59	H32	0.08	-0.59	H32	0.07	-0.60
H33	0.08	-0.59	H33	0.08	-0.59	H33	0.08	-0.59

A.2 Datos de carga y K escalada para cada uno de los complejos

Tabla A.5: Sistema de titanio con aminas

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.22	-38.02	C1	-0.01	-37.98	C1	-0.01	-37.99
C2	-0.05	-37.99	C2	0.00	-37.98	C2	-0.02	-37.99
C3	-0.03	-37.99	C3	-0.11	-37.96	C3	-0.09	-38.00
C4	-0.06	-38.06	C4	-0.11	-38.13	C4	-0.12	-38.08
C5	-0.22	-38.09	C5	-0.13	-38.08	C5	-0.21	-38.12
C6	-0.11	-38.05	C6	0.00	-37.99	C6	-0.26	-38.03
C7	-0.08	-38.05	C7	0.00	-37.99	C7	-0.01	-37.99
H8	0.05	-0.61	H8	0.03	-0.62	H8	0.00	-0.63
H9	0.03	-0.62	H9	0.02	-0.62	H9	0.03	-0.62
H10	0.04	-0.61	H10	-0.01	-0.64	H10	0.02	-0.62
H11	0.05	-0.61	H11	0.04	-0.62	H11	0.03	-0.62
H12	0.02	-0.62	H12	0.03	-0.62	H12	0.03	-0.62
C13	-0.05	-38.01	C13	-0.17	-38.07	C13	-0.06	-38.01
C14	-0.04	-38.00	C14	-0.09	-38.03	C14	-0.06	-38.00
C15	-0.05	-38.01	C15	-0.10	-38.03	C15	-0.07	-38.01
H16	0.04	-0.61	H16	0.03	-0.61	H16	0.03	-0.61
H17	0.05	-0.60	H17	0.04	-0.61	H17	0.04	-0.61
H18	0.03	-0.61	H18	0.06	-0.60	H18	0.02	-0.62
H19	0.06	-0.60	H19	0.06	-0.60	H19	0.08	-0.60
Ti20	1.78	-850.14	Ti20	1.70	-850.12	Ti20	1.84	-850.15
C21	-0.16	-38.04	C21	-0.11	-38.04	C21	-0.14	-38.06
H22	0.04	-0.61	H22	0.08	-0.60	H22	0.06	-0.60
C23	-0.11	-38.04	C23	-0.12	-38.05	C23	-0.14	-38.05
N24	-1.07	-55.10	N24	-1.05	-55.08	N24	-1.11	-55.11
C25	-0.11	-38.05	C25	-0.13	-38.04	C25	-0.11	-38.03
H26	0.06	-0.60	H26	0.04	-0.61	H26	0.08	-0.59
N27	-1.09	-55.11	N27	-1.05	-55.09	N27	-1.09	-55.12
C28	-0.10	-38.04	C28	-0.12	-38.04	C28	-0.13	-38.04
C29	-0.15	-38.05	C29	-0.14	-38.04	C29	-0.11	-38.04
H30	0.05	-0.61	H30	0.05	-0.61	H30	0.04	-0.61
H31	0.06	-0.60	H31	0.02	-0.61	H31	0.05	-0.61
H32	0.39	-0.47	H32	0.39	-0.47	H32	0.39	-0.47
H33	0.37	-0.48	H33	0.36	-0.48	H33	0.38	-0.48
H34	0.39	-0.46	H34	0.38	-0.48	H34	0.41	-0.45
H35	0.40	-0.46	H35	0.39	-0.47	H35	0.40	-0.46
H36	0.40	-0.46	H36	0.38	-0.48	H36	0.41	-0.46
H37	0.37	-0.48	H37	0.37	-0.48	H37	0.39	-0.47

Tabla A.6: Sistema de titanio con fosfinas

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.20	-38.01	C1	0.00	-37.97	C1	-0.13	-37.99
C2	-0.07	-37.99	C2	0.01	-37.97	C2	-0.03	-37.97
C3	-0.02	-37.99	C3	-0.08	-37.95	C3	0.00	-37.99
C4	-0.05	-38.06	C4	-0.11	-38.10	C4	-0.02	-38.03
C5	-0.19	-38.06	C5	-0.12	-38.06	C5	-0.20	-38.05
C6	-0.10	-38.03	C6	0.00	-37.98	C6	-0.19	-38.04
C7	-0.08	-38.03	C7	0.01	-37.97	C7	-0.08	-38.03
H8	0.05	-0.61	H8	0.03	-0.62	H8	0.05	-0.61
H9	0.03	-0.62	H9	0.03	-0.62	H9	0.04	-0.62
H10	0.05	-0.61	H10	0.01	-0.63	H10	0.04	-0.61
H11	0.05	-0.61	H11	0.04	-0.61	H11	0.04	-0.62
H12	0.04	-0.61	H12	0.04	-0.62	H12	0.02	-0.62
C13	-0.03	-37.99	C13	-0.18	-38.05	C13	-0.03	-37.99
C14	-0.02	-37.98	C14	-0.11	-38.02	C14	-0.02	-37.98
C15	-0.03	-37.99	C15	-0.09	-38.02	C15	-0.05	-38.02
H16	0.05	-0.60	H16	0.05	-0.60	H16	0.05	-0.60
H17	0.06	-0.60	H17	0.06	-0.60	H17	0.05	-0.60
H18	0.04	-0.61	H18	0.06	-0.60	H18	0.03	-0.61
H19	0.06	-0.60	H19	0.06	-0.60	H19	0.06	-0.60
Ti20	1.60	-849.87	Ti20	1.55	-849.91	Ti20	1.63	-849.89
C21	-0.14	-38.03	C21	-0.11	-38.04	C21	-0.12	-38.03
H22	0.05	-0.60	H22	0.07	-0.59	H22	0.06	-0.60
C23	-0.15	-38.03	C23	-0.13	-38.03	C23	-0.14	-38.03
P24	1.55	-340.99	P24	1.53	-340.99	P24	1.52	-341.00
C25	-0.11	-38.03	C25	-0.15	-38.03	C25	-0.13	-38.02
H26	0.06	-0.60	H26	0.06	-0.60	H26	0.07	-0.60
P27	1.55	-340.99	P27	1.54	-340.99	P27	1.54	-340.99
C28	-0.11	-38.03	C28	-0.12	-38.03	C28	-0.13	-38.03
C29	-0.11	-38.03	C29	-0.13	-38.03	C29	-0.13	-38.03
H30	0.06	-0.60	H30	0.05	-0.60	H30	0.05	-0.60
H31	0.07	-0.60	H31	0.05	-0.60	H31	0.05	-0.60
H32	-0.48	-0.78	H32	-0.49	-0.78	H32	-0.47	-0.77
H33	-0.49	-0.78	H33	-0.50	-0.78	H33	-0.48	-0.78
H34	-0.49	-0.79	H34	-0.49	-0.78	H34	-0.49	-0.78
H35	-0.47	-0.77	H35	-0.48	-0.78	H35	-0.50	-0.78
H36	-0.49	-0.79	H36	-0.49	-0.78	H36	-0.47	-0.78
H37	-0.50	-0.79	H37	-0.49	-0.78	H37	-0.48	-0.78

A.2 Datos de carga y K escalada para cada uno de los complejos

Tabla A.7: Sistema de níquel con carbonilos

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo A	Q	K esc	Átomo A	Q	K esc
C1	-0.08	-37.99	C1	0.00	-37.95	C1	-0.04	-37.96
C2	-0.05	-37.94	C2	0.00	-37.94	C2	-0.07	-37.98
C3	0.01	-37.95	C3	0.01	-37.95	C3	-0.01	-37.95
C4	0.00	-38.00	C4	-0.01	-38.00	C4	0.00	-38.00
C5	0.00	-38.00	C5	-0.01	-38.00	C5	-0.01	-38.00
C6	0.01	-37.95	C6	0.01	-37.95	C6	0.01	-37.95
C7	-0.05	-37.94	C7	0.00	-37.94	C7	0.00	-37.94
H8	0.03	-0.62	H8	0.02	-0.62	H8	0.02	-0.62
H9	0.02	-0.62	H9	0.01	-0.63	H9	0.03	-0.62
H10	0.03	-0.62	H10	0.02	-0.62	H10	0.03	-0.62
H11	0.02	-0.62	H11	0.01	-0.63	H11	0.02	-0.62
H12	0.03	-0.62	H12	0.01	-0.63	H12	0.03	-0.62
C13	-0.03	-37.96	C13	-0.08	-37.97	C13	-0.03	-37.96
C14	-0.03	-37.96	C14	-0.10	-38.00	C14	-0.02	-37.96
C15	-0.03	-37.96	C15	-0.08	-37.97	C15	-0.03	-37.96
H16	0.02	-0.61	H16	0.03	-0.61	H16	0.02	-0.61
H17	0.02	-0.61	H17	0.05	-0.61	H17	0.03	-0.61
H18	0.02	-0.61	H18	0.03	-0.61	H18	0.02	-0.61
O19	-1.18	-76.03	O19	-1.19	-76.02	O19	-1.18	-76.02
C20	1.01	-37.22	C20	1.01	-37.22	C20	1.00	-37.22
Ni21	0.42	-1509.55	Ni21	0.44	-1509.56	Ni21	0.39	-1509.54
C22	1.00	-37.21	C22	1.00	-37.22	C22	0.98	-37.23
O23	-1.19	-76.03	O23	-1.19	-76.03	O23	-1.19	-76.02

Tabla A.8: Sistema de níquel con aminas

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.10	-37.94	C1	-0.04	-37.93	C1	-0.04	-37.94
C2	-0.05	-37.94	C2	-0.03	-37.95	C2	-0.02	-37.94
C3	-0.02	-37.95	C3	-0.05	-37.94	C3	-0.03	-37.94
C4	-0.04	-37.99	C4	-0.06	-38.00	C4	-0.03	-37.99
C5	-0.04	-38.00	C5	-0.06	-38.00	C5	-0.06	-38.00
C6	-0.07	-37.98	C6	-0.05	-37.94	C6	-0.08	-38.02
C7	-0.08	-38.00	C7	-0.03	-37.95	C7	-0.08	-37.95
H8	-0.01	-0.63	H8	-0.02	-0.63	H8	0.01	-0.62
H9	-0.02	-0.64	H9	-0.01	-0.64	H9	-0.01	-0.64
H10	-0.01	-0.63	H10	-0.02	-0.63	H10	-0.01	-0.63
H11	0.01	-0.62	H11	-0.01	-0.64	H11	-0.02	-0.64
H12	-0.02	-0.64	H12	-0.02	-0.64	H12	-0.02	-0.64
C13	-0.06	-37.96	C13	-0.09	-37.98	C13	-0.08	-37.96
C14	-0.06	-37.95	C14	-0.13	-37.99	C14	-0.05	-37.97
C15	-0.09	-37.97	C15	-0.09	-37.98	C15	-0.09	-37.96
H16	-0.01	-0.63	H16	0.01	-0.62	H16	-0.01	-0.62
H17	-0.01	-0.63	H17	0.00	-0.62	H17	0.00	-0.62
H18	-0.03	-0.63	H18	0.01	-0.62	H18	-0.01	-0.62
Ni19	0.52	-1509.49	Ni19	0.50	-1509.51	Ni19	0.47	-1509.49
N20	-1.03	-55.01	N20	-1.03	-55.02	N20	-1.02	-55.01
N21	-1.02	-55.02	N21	-1.01	-55.00	N21	-1.04	-55.02
H22	0.37	-0.48	H22	0.38	-0.47	H22	0.37	-0.48
H23	0.40	-0.46	H23	0.35	-0.49	H23	0.36	-0.49
H24	0.36	-0.49	H24	0.38	-0.47	H24	0.38	-0.47
H25	0.40	-0.46	H25	0.37	-0.48	H25	0.40	-0.46
H26	0.38	-0.48	H26	0.36	-0.48	H26	0.37	-0.48
H27	0.36	-0.49	H27	0.37	-0.48	H27	0.35	-0.49

A.2 Datos de carga y K escalada para cada uno de los complejos

Tabla A.9: Sistema de níquel con fosfinas

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.01	-37.93	C1	-0.01	-37.94	C1	-0.01	-37.95
C2	-0.01	-37.94	C2	-0.01	-37.94	C2	-0.01	-37.94
C3	-0.01	-37.95	C3	-0.01	-37.94	C3	-0.05	-37.94
C4	-0.03	-38.00	C4	-0.02	-38.00	C4	-0.08	-38.04
C5	-0.11	-38.04	C5	-0.02	-38.00	C5	-0.08	-38.04
C6	-0.09	-37.97	C6	-0.01	-37.94	C6	-0.05	-37.94
C7	-0.02	-37.94	C7	-0.01	-37.94	C7	-0.01	-37.94
H8	0.01	-0.62	H8	0.00	-0.63	H8	0.01	-0.62
H9	0.00	-0.63	H9	0.00	-0.63	H9	0.00	-0.63
H10	0.00	-0.63	H10	0.00	-0.63	H10	0.01	-0.62
H11	0.00	-0.63	H11	0.00	-0.63	H11	0.00	-0.63
H12	0.00	-0.63	H12	0.00	-0.63	H12	0.00	-0.63
C13	-0.05	-37.96	C13	-0.09	-37.97	C13	-0.05	-37.95
C14	-0.04	-37.96	C14	-0.11	-37.99	C14	-0.03	-37.96
C15	-0.05	-37.96	C15	-0.09	-37.97	C15	-0.05	-37.95
H16	0.01	-0.62	H16	0.02	-0.61	H16	0.01	-0.62
H17	0.01	-0.62	H17	0.03	-0.61	H17	0.01	-0.62
H18	0.01	-0.62	H18	0.02	-0.61	H18	0.01	-0.62
Ni19	0.22	-1509.49	Ni19	0.19	-1509.50	Ni19	0.22	-1509.48
P20	1.61	-340.72	P20	1.59	-340.74	P20	1.61	-340.73
P21	1.61	-340.73	P21	1.60	-340.72	P21	1.61	-340.72
H22	-0.52	-0.79	H22	-0.50	-0.78	H22	-0.51	-0.78
H23	-0.51	-0.79	H23	-0.52	-0.79	H23	-0.52	-0.79
H24	-0.51	-0.79	H24	-0.50	-0.78	H24	-0.52	-0.79
H25	-0.50	-0.78	H25	-0.52	-0.79	H25	-0.50	-0.78
H26	-0.53	-0.79	H26	-0.52	-0.79	H26	-0.52	-0.79
H27	-0.50	-0.78	H27	-0.52	-0.79	H27	-0.52	-0.79

Tabla A.10: Sistema de zirconio con carbonilos

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.16	-39.54	C1	0.01	-39.51	C1	-0.20	-39.50
C2	-0.09	-39.54	C2	0.02	-39.50	C2	-0.01	-39.52
C3	-0.08	-39.53	C3	0.01	-39.51	C3	0.00	-39.52
C4	-0.08	-39.59	C4	-0.13	-39.59	C4	-0.17	-39.59
C5	-0.16	-39.60	C5	-0.12	-39.63	C5	-0.15	-39.66
C6	-0.10	-39.56	C6	-0.05	-39.49	C6	-0.12	-39.56
C7	-0.09	-39.55	C7	0.02	-39.50	C7	-0.06	-39.55
H8	0.06	-0.63	H8	0.05	-0.63	H8	0.06	-0.63
H9	0.06	-0.63	H9	0.05	-0.64	H9	0.05	-0.63
H10	0.07	-0.63	H10	0.05	-0.63	H10	0.06	-0.63
H11	0.06	-0.63	H11	0.05	-0.64	H11	0.05	-0.64
H12	0.07	-0.63	H12	0.06	-0.63	H12	0.03	-0.64
C13	-0.01	-39.52	C13	-0.09	-39.56	C13	-0.06	-39.54
C14	0.00	-39.51	C14	-0.13	-39.54	C14	-0.04	-39.53
C15	-0.02	-39.52	C15	-0.17	-39.59	C15	-0.15	-39.54
H16	0.06	-0.62	H16	0.07	-0.62	H16	0.06	-0.62
H17	0.07	-0.62	H17	0.08	-0.61	H17	0.06	-0.63
H18	0.05	-0.63	H18	0.07	-0.62	H18	0.06	-0.62
H19	0.07	-0.62	H19	0.06	-0.62	H19	0.07	-0.62
Zr20	1.90	-15.52	Zr20	1.85	-15.59	Zr20	1.98	-15.46
C21	-0.13	-39.56	C21	-0.14	-39.57	C21	-0.14	-39.57
H22	0.07	-0.62	H22	0.07	-0.62	H22	0.07	-0.62
C23	-0.14	-39.56	C23	-0.14	-39.56	C23	-0.15	-39.57
C24	0.99	-38.72	C24	0.95	-38.73	C24	1.04	-38.70
O25	-1.13	-79.16	O25	-1.13	-79.15	O25	-1.12	-79.16
C26	-0.13	-39.56	C26	-0.13	-39.56	C26	-0.15	-39.56
H27	0.07	-0.62	H27	0.07	-0.62	H27	0.08	-0.62
C28	0.99	-38.71	C28	0.96	-38.72	C28	1.08	-38.68
C29	-0.16	-39.56	C29	-0.16	-39.56	C29	-0.12	-39.56
C30	-0.12	-39.56	C30	-0.13	-39.56	C30	-0.11	-39.56
O31	-1.13	-79.16	O31	-1.13	-79.15	O31	-1.13	-79.18
H32	0.07	-0.62	H32	0.07	-0.62	H32	0.07	-0.62
H33	0.08	-0.62	H33	0.07	-0.62	H33	0.07	-0.62

A.2 Datos de carga y K escalada para cada uno de los complejos

Tabla A.11: Sistema de zirconio con aminas

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.18	-39.81	C1	-0.01	-39.75	C1	-0.02	-39.76
C2	-0.09	-39.79	C2	0.01	-39.76	C2	-0.02	-39.76
C3	-0.13	-39.80	C3	-0.01	-39.75	C3	-0.10	-39.78
C4	-0.15	-39.86	C4	-0.06	-39.83	C4	-0.23	-39.91
C5	-0.12	-39.85	C5	-0.06	-39.83	C5	-0.18	-39.90
C6	-0.14	-39.80	C6	-0.01	-39.75	C6	-0.27	-39.78
C7	-0.08	-39.79	C7	0.01	-39.76	C7	-0.01	-39.76
H8	0.04	-0.64	H8	0.02	-0.65	H8	-0.01	-0.66
H9	0.05	-0.64	H9	0.04	-0.65	H9	0.03	-0.65
H10	0.04	-0.64	H10	0.02	-0.65	H10	0.02	-0.65
H11	0.05	-0.64	H11	0.04	-0.65	H11	0.03	-0.65
H12	0.03	-0.65	H12	0.03	-0.65	H12	0.03	-0.65
C13	-0.06	-39.79	C13	-0.23	-39.82	C13	-0.07	-39.78
C14	-0.04	-39.76	C14	-0.28	-39.84	C14	-0.06	-39.78
C15	-0.06	-39.79	C15	-0.23	-39.82	C15	-0.08	-39.78
H16	0.03	-0.64	H16	0.03	-0.64	H16	0.04	-0.63
H17	0.05	-0.63	H17	0.02	-0.64	H17	0.04	-0.64
H18	0.03	-0.64	H18	0.03	-0.64	H18	0.02	-0.64
H19	0.06	-0.63	H19	0.08	-0.62	H19	0.08	-0.62
Zr20	2.00	-15.54	Zr20	1.98	-15.61	Zr20	2.11	-15.49
C21	-0.12	-39.81	C21	-0.13	-39.82	C21	-0.14	-39.83
H22	0.05	-0.63	H22	0.06	-0.63	H22	0.07	-0.62
C23	-0.13	-39.81	C23	-0.16	-39.81	C23	-0.17	-39.83
N24	-1.09	-57.67	N24	-1.10	-57.66	N24	-1.12	-57.68
C25	-0.12	-39.81	C25	-0.16	-39.81	C25	-0.13	-39.81
H26	0.06	-0.63	H26	0.06	-0.63	H26	0.05	-0.63
N27	-1.09	-57.67	N27	-1.10	-57.66	N27	-1.09	-57.67
C28	-0.16	-39.82	C28	-0.14	-39.81	C28	-0.14	-39.81
C29	-0.13	-39.81	C29	-0.14	-39.81	C29	-0.13	-39.81
H30	0.03	-0.64	H30	0.04	-0.64	H30	0.05	-0.63
H31	0.05	-0.63	H31	0.04	-0.64	H31	0.03	-0.64
H32	0.39	-0.49	H32	0.40	-0.49	H32	0.40	-0.49
H33	0.38	-0.50	H33	0.39	-0.49	H33	0.38	-0.50
H34	0.40	-0.48	H34	0.40	-0.49	H34	0.40	-0.47
H35	0.38	-0.50	H35	0.40	-0.49	H35	0.40	-0.48
H36	0.39	-0.49	H36	0.40	-0.49	H36	0.40	-0.49
H37	0.40	-0.48	H37	0.39	-0.49	H37	0.38	-0.50

Tabla A.12: Sistema de zirconio con fosfinas

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.17	-38.99	C1	0.00	-38.94	C1	-0.06	-38.94
C2	-0.10	-38.98	C2	0.02	-38.94	C2	0.00	-38.94
C3	-0.11	-38.98	C3	0.01	-38.94	C3	-0.02	-38.95
C4	-0.15	-39.03	C4	-0.10	-39.02	C4	-0.19	-39.03
C5	-0.12	-39.03	C5	-0.10	-39.02	C5	-0.17	-39.06
C6	-0.12	-38.98	C6	0.01	-38.94	C6	-0.19	-38.97
C7	-0.08	-38.98	C7	0.02	-38.94	C7	-0.06	-38.96
H8	0.05	-0.62	H8	0.04	-0.63	H8	0.04	-0.63
H9	0.06	-0.62	H9	0.05	-0.63	H9	0.04	-0.63
H10	0.05	-0.62	H10	0.04	-0.63	H10	0.05	-0.63
H11	0.05	-0.62	H11	0.05	-0.63	H11	0.03	-0.63
H12	0.04	-0.63	H12	0.05	-0.63	H12	0.03	-0.64
C13	-0.04	-38.96	C13	-0.17	-38.99	C13	-0.06	-38.97
C14	-0.02	-38.95	C14	-0.21	-38.99	C14	-0.04	-38.96
C15	-0.04	-38.96	C15	-0.17	-38.99	C15	-0.08	-38.96
H16	0.03	-0.62	H16	0.05	-0.62	H16	0.05	-0.62
H17	0.05	-0.62	H17	0.05	-0.62	H17	0.05	-0.62
H18	0.04	-0.62	H18	0.05	-0.62	H18	0.03	-0.63
H19	0.06	-0.61	H19	0.06	-0.61	H19	0.07	-0.62
Zr20	1.82	-15.31	Zr20	1.74	-15.39	Zr20	1.84	-15.29
C21	-0.12	-38.99	C21	-0.14	-39.00	C21	-0.12	-39.00
H22	0.06	-0.62	H22	0.06	-0.61	H22	0.07	-0.61
C23	-0.13	-39.00	C23	-0.16	-38.99	C23	-0.16	-39.00
P24	1.52	-349.68	P24	1.48	-349.69	P24	1.52	-349.68
C25	-0.12	-38.99	C25	-0.16	-38.99	C25	-0.16	-38.99
H26	0.06	-0.61	H26	0.06	-0.61	H26	0.05	-0.62
P27	1.52	-349.68	P27	1.48	-349.69	P27	1.53	-349.67
C28	-0.17	-39.00	C28	-0.13	-38.99	C28	-0.12	-38.99
C29	-0.13	-38.99	C29	-0.13	-38.99	C29	-0.15	-38.99
H30	0.05	-0.62	H30	0.05	-0.62	H30	0.05	-0.62
H31	0.06	-0.62	H31	0.05	-0.62	H31	0.04	-0.62
H32	-0.48	-0.80	H32	-0.49	-0.80	H32	-0.47	-0.80
H33	-0.49	-0.80	H33	-0.49	-0.80	H33	-0.49	-0.80
H34	-0.48	-0.80	H34	-0.48	-0.80	H34	-0.48	-0.80
H35	-0.49	-0.80	H35	-0.49	-0.80	H35	-0.48	-0.80
H36	-0.48	-0.80	H36	-0.48	-0.80	H36	-0.48	-0.81
H37	-0.48	-0.79	H37	-0.49	-0.80	H37	-0.49	-0.80

A.2 Datos de carga y K escalada para cada uno de los complejos

Tabla A.13: Sistema de molibdeno con carbonilos

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.10	-40.34	C1	0.00	-40.30	C1	0.00	-40.29
C2	-0.09	-40.33	C2	0.01	-40.29	C2	0.00	-40.28
C3	-0.09	-40.33	C3	-0.06	-40.27	C3	0.00	-40.30
C4	-0.06	-40.37	C4	-0.12	-40.44	C4	-0.06	-40.35
C5	-0.08	-40.37	C5	-0.11	-40.39	C5	-0.16	-40.44
C6	-0.09	-40.34	C6	0.01	-40.30	C6	-0.11	-40.35
C7	-0.09	-40.33	C7	0.01	-40.29	C7	-0.08	-40.29
H8	0.05	-0.65	H8	0.03	-0.66	H8	0.05	-0.65
H9	0.04	-0.65	H9	0.02	-0.66	H9	0.02	-0.66
H10	0.04	-0.65	H10	0.03	-0.65	H10	0.03	-0.65
H11	0.04	-0.65	H11	0.02	-0.66	H11	0.03	-0.66
H12	0.05	-0.65	H12	0.02	-0.66	H12	0.03	-0.66
C13	-0.03	-40.31	C13	-0.12	-40.35	C13	-0.03	-40.31
C14	-0.02	-40.31	C14	-0.10	-40.33	C14	-0.02	-40.30
C15	-0.03	-40.31	C15	-0.11	-40.34	C15	-0.07	-40.30
H16	0.02	-0.65	H16	0.06	-0.64	H16	0.03	-0.65
H17	0.03	-0.65	H17	0.06	-0.64	H17	0.04	-0.65
H18	0.02	-0.65	H18	0.05	-0.64	H18	0.04	-0.64
O19	-1.18	-80.69	O19	-1.18	-80.70	O19	-1.17	-80.68
O20	-1.18	-80.70	O20	-1.18	-80.70	O20	-1.18	-80.66
C21	0.87	-39.58	C21	0.84	-39.59	C21	0.83	-39.63
C22	0.85	-39.59	C22	0.83	-39.58	C22	0.84	-39.59
Mo23	1.31	-24.56	Mo23	1.30	-24.56	Mo23	1.27	-24.62
C24	0.89	-39.56	C24	0.86	-39.58	C24	0.84	-39.59
O25	-1.17	-80.71	O25	-1.18	-80.70	O25	-1.18	-80.68

Tabla A.14: Sistema de molibdeno con aminas

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.13	-41.01	C1	-0.05	-40.97	C1	-0.08	-40.96
C2	-0.13	-41.00	C2	-0.06	-40.98	C2	-0.06	-40.96
C3	-0.14	-41.03	C3	-0.16	-40.96	C3	-0.03	-40.97
C4	-0.10	-41.05	C4	-0.15	-41.11	C4	-0.14	-41.01
C5	-0.10	-41.05	C5	-0.14	-41.07	C5	-0.16	-41.14
C6	-0.14	-41.03	C6	-0.03	-40.96	C6	-0.18	-41.04
C7	-0.13	-41.00	C7	-0.04	-40.96	C7	-0.13	-40.99
H8	-0.03	-0.69	H8	-0.02	-0.68	H8	-0.01	-0.67
H9	-0.02	-0.68	H9	-0.03	-0.69	H9	-0.03	-0.69
H10	-0.03	-0.69	H10	-0.05	-0.69	H10	-0.02	-0.68
H11	-0.02	-0.68	H11	-0.03	-0.69	H11	-0.03	-0.69
H12	-0.03	-0.69	H12	-0.03	-0.69	H12	-0.04	-0.69
C13	-0.13	-40.98	C13	-0.16	-41.02	C13	-0.07	-40.99
C14	-0.06	-40.98	C14	-0.18	-41.02	C14	-0.09	-41.00
C15	-0.13	-40.98	C15	-0.18	-41.03	C15	-0.19	-40.96
H16	-0.03	-0.68	H16	0.00	-0.67	H16	-0.01	-0.67
H17	-0.02	-0.68	H17	-0.01	-0.67	H17	-0.02	-0.68
H18	-0.03	-0.68	H18	-0.01	-0.67	H18	-0.02	-0.68
N19	-1.07	-59.42	N19	-1.08	-59.42	N19	-1.03	-59.38
N20	-1.04	-59.39	N20	-1.05	-59.41	N20	-1.06	-59.41
Mo21	1.28	-25.12	Mo21	1.22	-25.11	Mo21	1.21	-25.13
N22	-1.07	-59.42	N22	-1.05	-59.39	N22	-1.07	-59.43
H23	0.41	-0.48	H23	0.40	-0.49	H23	0.34	-0.53
H24	0.37	-0.52	H24	0.38	-0.51	H24	0.37	-0.52
H25	0.34	-0.53	H25	0.33	-0.53	H25	0.40	-0.49
H26	0.37	-0.51	H26	0.39	-0.51	H26	0.35	-0.53
H27	0.36	-0.52	H27	0.37	-0.51	H27	0.33	-0.53
H28	0.36	-0.52	H28	0.34	-0.53	H28	0.38	-0.51
H29	0.37	-0.52	H29	0.39	-0.51	H29	0.35	-0.53
H30	0.41	-0.48	H30	0.35	-0.53	H30	0.40	-0.49
H31	0.34	-0.53	H31	0.36	-0.53	H31	0.35	-0.53

A.2 Datos de carga y K escalada para cada uno de los complejos

Tabla A.15: Sistema de molibdeno con fosfinas

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.12	-39.20	C1	-0.02	-39.15	C1	-0.01	-39.16
C2	-0.10	-39.18	C2	-0.01	-39.16	C2	-0.01	-39.16
C3	-0.12	-39.20	C3	-0.12	-39.12	C3	-0.13	-39.13
C4	-0.08	-39.22	C4	-0.13	-39.30	C4	-0.13	-39.28
C5	-0.08	-39.22	C5	-0.11	-39.24	C5	-0.17	-39.31
C6	-0.11	-39.20	C6	0.00	-39.16	C6	-0.06	-39.16
C7	-0.10	-39.18	C7	-0.01	-39.16	C7	-0.02	-39.15
H8	0.01	-0.64	H8	0.01	-0.65	H8	0.01	-0.64
H9	0.02	-0.64	H9	0.00	-0.65	H9	0.01	-0.65
H10	0.01	-0.64	H10	-0.01	-0.65	H10	0.00	-0.65
H11	0.02	-0.64	H11	0.00	-0.65	H11	0.01	-0.65
H12	0.01	-0.64	H12	0.00	-0.65	H12	0.00	-0.65
C13	-0.06	-39.16	C13	-0.13	-39.21	C13	-0.04	-39.18
C14	-0.04	-39.17	C14	-0.12	-39.19	C14	-0.03	-39.16
C15	-0.06	-39.16	C15	-0.13	-39.20	C15	-0.10	-39.16
H16	-0.01	-0.64	H16	0.04	-0.63	H16	0.02	-0.63
H17	0.00	-0.64	H17	0.04	-0.63	H17	0.02	-0.63
H18	-0.01	-0.64	H18	0.03	-0.63	H18	0.02	-0.63
P19	1.52	-351.65	P19	1.49	-351.66	P19	1.47	-351.63
P20	1.48	-351.64	P20	1.48	-351.65	P20	1.51	-351.62
Mo21	0.94	-24.04	Mo21	0.92	-24.05	Mo21	0.86	-24.09
P22	1.52	-351.65	P22	1.48	-351.65	P22	1.47	-351.62
H23	-0.51	-0.81	H23	-0.52	-0.81	H23	-0.52	-0.81
H24	-0.52	-0.81	H24	-0.51	-0.81	H24	-0.53	-0.82
H25	-0.51	-0.81	H25	-0.53	-0.82	H25	-0.54	-0.82
H26	-0.52	-0.82	H26	-0.52	-0.81	H26	-0.52	-0.82
H27	-0.52	-0.82	H27	-0.52	-0.82	H27	-0.53	-0.82
H28	-0.52	-0.82	H28	-0.52	-0.82	H28	-0.53	-0.81
H29	-0.52	-0.81	H29	-0.52	-0.82	H29	-0.52	-0.82
H30	-0.51	-0.81	H30	-0.53	-0.82	H30	-0.52	-0.81
H31	-0.51	-0.81	H31	-0.52	-0.81	H31	-0.52	-0.81

Tabla A.16: Sistema de paladio con carbonilos

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.02	-42.62	C1	0.01	-42.61	C1	0.00	-42.61
C2	0.00	-42.60	C2	0.00	-42.60	C2	0.00	-42.60
C3	0.01	-42.62	C3	0.01	-42.62	C3	0.01	-42.62
C4	-0.01	-42.67	C4	-0.01	-42.67	C4	-0.02	-42.67
C5	-0.01	-42.67	C5	-0.01	-42.67	C5	-0.02	-42.67
C6	0.01	-42.62	C6	0.01	-42.62	C6	0.00	-42.62
C7	-0.03	-42.61	C7	0.00	-42.60	C7	0.00	-42.60
H8	0.03	-0.69	H8	0.02	-0.70	H8	0.02	-0.70
H9	0.02	-0.70	H9	0.02	-0.70	H9	0.01	-0.70
H10	0.02	-0.70	H10	0.02	-0.70	H10	0.02	-0.70
H11	0.02	-0.70	H11	0.01	-0.70	H11	0.01	-0.70
H12	0.02	-0.70	H12	0.02	-0.70	H12	0.02	-0.70
C13	-0.03	-42.63	C13	-0.07	-42.64	C13	-0.04	-42.63
C14	-0.02	-42.63	C14	-0.05	-42.64	C14	-0.03	-42.63
C15	-0.04	-42.63	C15	-0.04	-42.63	C15	-0.04	-42.63
H16	0.02	-0.69	H16	0.03	-0.68	H16	0.02	-0.69
H17	0.03	-0.69	H17	0.04	-0.68	H17	0.03	-0.69
H18	0.02	-0.69	H18	0.03	-0.69	H18	0.02	-0.69
O19	-1.17	-85.38	O19	-1.18	-85.39	O19	-1.17	-85.38
O20	-1.18	-85.38	C20	1.06	-41.73	O20	-1.18	-85.38
C21	1.05	-41.74	C21	1.04	-41.74	C21	1.07	-41.74
C22	1.07	-41.73	O22	-1.19	-85.38	C22	1.09	-41.73
Pd23	0.20	-54.21	Pd23	0.21	-54.19	Pd23	0.17	-54.21

A.2 Datos de carga y K escalada para cada uno de los complejos

Tabla A.17: Sistema de paladio con aminas

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.06	-43.55	C1	-0.01	-43.56	C1	0.00	-43.56
C2	-0.02	-43.55	C2	-0.01	-43.56	C2	0.00	-43.55
C3	-0.01	-43.56	C3	-0.02	-43.56	C3	-0.01	-43.55
C4	-0.02	-43.62	C4	-0.02	-43.62	C4	-0.01	-43.62
C5	-0.01	-43.62	C5	-0.01	-43.62	C5	-0.03	-43.62
C6	-0.01	-43.57	C6	0.00	-43.57	C6	-0.01	-43.57
C7	-0.07	-43.58	C7	-0.01	-43.55	C7	-0.02	-43.55
H8	0.00	-0.72	H8	0.00	-0.72	H8	0.00	-0.72
H9	-0.02	-0.73	H9	-0.01	-0.73	H9	-0.02	-0.73
H10	-0.01	-0.72	H10	-0.01	-0.72	H10	0.01	-0.72
H11	0.01	-0.72	H11	-0.01	-0.73	H11	0.00	-0.73
H12	0.00	-0.72	H12	0.00	-0.73	H12	0.00	-0.73
C13	-0.05	-43.58	C13	-0.09	-43.59	C13	-0.06	-43.58
C14	-0.04	-43.58	C14	-0.08	-43.56	C14	-0.05	-43.58
C15	-0.06	-43.58	C15	-0.04	-43.58	C15	-0.06	-43.58
H16	-0.01	-0.72	H16	0.01	-0.71	H16	0.00	-0.71
H17	0.00	-0.72	H17	0.01	-0.71	H17	0.01	-0.71
H18	-0.01	-0.72	H18	0.00	-0.71	H18	0.00	-0.71
Pd19	0.22	-55.63	Pd19	0.16	-55.64	Pd19	0.02	-55.67
N20	-1.02	-63.12	N20	-1.02	-63.12	N20	-1.00	-63.12
N21	-1.01	-63.13	N21	-1.01	-63.12	N21	-1.02	-63.13
H22	0.37	-0.55	H22	0.37	-0.54	H22	0.37	-0.55
H23	0.38	-0.54	H23	0.35	-0.56	H23	0.38	-0.55
H24	0.35	-0.56	H24	0.36	-0.56	H24	0.38	-0.55
H25	0.38	-0.54	H25	0.37	-0.55	H25	0.39	-0.54
H26	0.37	-0.55	H26	0.36	-0.56	H26	0.37	-0.55
H27	0.36	-0.56	H27	0.37	-0.55	H27	0.38	-0.54

Tabla A.18: Sistema de paladio con fosfinas

Estado inicial			Estado final			Estado de transición		
Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc	Átomo	Q	K esc
C1	-0.05	-40.68	C1	0.00	-40.69	C1	0.00	-40.69
C2	0.00	-40.67	C2	-0.01	-40.68	C2	0.00	-40.67
C3	0.00	-40.69	C3	0.00	-40.69	C3	0.01	-40.69
C4	-0.02	-40.74	C4	-0.01	-40.74	C4	0.00	-40.74
C5	-0.01	-40.74	C5	-0.01	-40.74	C5	0.00	-40.74
C6	0.00	-40.70	C6	0.00	-40.69	C6	0.01	-40.69
C7	-0.06	-40.69	C7	-0.01	-40.68	C7	0.00	-40.68
H8	0.01	-0.67	H8	0.01	-0.67	H8	0.02	-0.67
H9	0.00	-0.68	H9	0.01	-0.67	H9	0.01	-0.67
H10	0.01	-0.67	H10	0.01	-0.67	H10	0.02	-0.67
H11	0.02	-0.67	H11	0.01	-0.67	H11	0.01	-0.67
H12	0.01	-0.67	H12	0.01	-0.67	H12	0.01	-0.67
C13	-0.04	-40.70	C13	-0.05	-40.70	C13	-0.04	-40.70
C14	-0.03	-40.70	C14	-0.07	-40.71	C14	-0.03	-40.70
C15	-0.05	-40.70	C15	-0.05	-40.70	C15	-0.04	-40.70
H16	0.01	-0.66	H16	0.03	-0.66	H16	0.01	-0.66
H17	0.01	-0.66	H17	0.04	-0.66	H17	0.02	-0.66
H18	0.01	-0.66	H18	0.02	-0.66	H18	0.01	-0.66
Pd19	0.00	-51.92	Pd19	-0.07	-51.96	Pd19	-0.22	-51.98
P20	1.62	-365.31	P20	1.60	-365.30	P20	1.64	-365.29
P21	1.62	-365.31	P21	1.62	-365.29	P21	1.64	-365.28
H22	-0.51	-0.84	H22	-0.50	-0.84	H22	-0.51	-0.85
H23	-0.50	-0.84	H23	-0.52	-0.85	H23	-0.51	-0.84
H24	-0.51	-0.85	H24	-0.51	-0.84	H24	-0.51	-0.84
H25	-0.51	-0.84	H25	-0.52	-0.85	H25	-0.52	-0.85
H26	-0.51	-0.84	H26	-0.51	-0.85	H26	-0.51	-0.84
H27	-0.51	-0.85	H27	-0.51	-0.85	H27	-0.51	-0.84

A.3. Datos de índices de deslocalización electrónica (DI)

En esta sección se presentan los datos de la deslocalización del metal con los átomos de carbono en cada sección del ligante correspondiente para cada estado del complejo, esto es, los carbonos 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 para el estado inicial, los carbonos 4, 5, 13, 14 y 15 para el estado final, y finalmente todos los carbonos del azuleno para el estado de transición.

Tabla A.19: DI de titanio con carbonilos

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i, Ti)	C_i	DI(C_i, Ti)	C_i	DI(C_i, Ti)
C1	0.32	C4	0.21	C1	0.05
C2	0.21	C5	0.25	C2	0.03
C3	0.15	C13	0.28	C3	0.40
C4	0.10	C14	0.21	C4	0.29
C5	0.10	C15	0.21	C5	0.30
C6	0.15			C6	0.17
C7	0.21			C7	0.14
				C13	0.12
				C14	0.05
				C15	0.09

Tabla A.20: DI de titanio con aminas

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i, Ti)	C_i	DI(C_i, Ti)	C_i	DI(C_i, Ti)
C1	0.43	C4	0.26	C1	0.06
C2	0.04	C5	0.31	C2	0.04
C3	0.06	C13	0.31	C3	0.10
C4	0.05	C14	0.23	C4	0.16
C5	0.36	C15	0.22	C5	0.36
C6	0.32			C6	0.58
C7	0.26			C7	0.05
				C13	0.04
				C14	0.06
				C15	0.05

Tabla A.21: DI de titanio con forfinas

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Ti)	C_i	DI(C_i ,Ti)	C_i	DI(C_i ,Ti)
C1	0.39	C4	0.24	C1	0.26
C2	0.11	C5	0.29	C2	0.08
C3	0.11	C13	0.32	C3	0.06
C4	0.06	C14	0.26	C4	0.08
C5	0.33	C15	0.22	C5	0.34
C6	0.29			C6	0.48
C7	0.25			C7	0.24
				C13	0.06
				C14	0.06
				C15	0.06

Tabla A.22: DI de cromo con carbonilos

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Cr)	C_i	DI(C_i ,Cr)	C_i	DI(C_i ,Cr)
C1	0.36	C4	0.32	C1	0.06
C2	0.28	C5	0.33	C2	0.05
C3	0.28	C13	0.34	C3	0.06
C4	0.12	C14	0.32	C4	0.10
C5	0.21	C15	0.30	C5	0.34
C6	0.30			C6	0.39
C7	0.31			C7	0.23
				C13	0.04
				C14	0.04
				C15	0.17

Tabla A.23: DI de cromo con aminas

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Cr)	C_i	DI(C_i ,Cr)	C_i	DI(C_i ,Cr)
C1	0.48	C4	0.49	C1	0.27
C2	0.43	C5	0.49	C2	0.07
C3	0.51	C13	0.50	C3	0.11
C4	0.28	C14	0.49	C4	0.26
C5	0.28	C15	0.50	C5	0.45
C6	0.51			C6	0.59
C7	0.43			C7	0.28
				C13	0.08
				C14	0.05
				C15	0.23

Tabla A.24: DI de cromo con fosfinas

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Cr)	C_i	DI(C_i ,Cr)	C_i	DI(C_i ,Cr)
C1	0.42	C4	0.39	C1	0.05
C2	0.37	C5	0.40	C2	0.04
C3	0.41	C13	0.41	C3	0.46
C4	0.21	C14	0.40	C4	0.35
C5	0.21	C15	0.38	C5	0.34
C6	0.41			C6	0.14
C7	0.37			C7	0.06
				C13	0.10
				C14	0.09
				C15	0.16

Tabla A.25: DI de níquel con carbonilos

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Ni)	C_i	DI(C_i ,Ni)	C_i	DI(C_i ,Ni)
C1	0.06	C4	0.09	C1	0.25
C2	0.10	C5	0.09	C2	0.36
C3	0.46	C13	0.27	C3	0.16
C4	0.42	C14	0.44	C4	0.04
C5	0.07	C15	0.27	C5	0.02
C6	0.04			C6	0.03
C7	0.02			C7	0.07
				C13	0.02
				C14	0.02
				C15	0.01

Tabla A.26: DI de níquel con aminas

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Ni)	C_i	DI(C_i ,Ni)	C_i	DI(C_i ,Ni)
C1	0.65	C4	0.28	C1	0.15
C2	0.07	C5	0.28	C2	0.07
C3	0.07	C13	0.32	C3	0.13
C4	0.07	C14	0.57	C4	0.09
C5	0.15	C15	0.32	C5	0.36
C6	0.44			C6	0.56
C7	0.48			C7	0.57
				C13	0.04
				C14	0.04
				C15	0.08

Tabla A.27: DI de níquel con fosfinas

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Ni)	C_i	DI(C_i ,Ni)	C_i	DI(C_i ,Ni)
C1	0.08	C4	0.14	C1	0.08
C2	0.03	C5	0.14	C2	0.06
C3	0.04	C13	0.31	C3	0.29
C4	0.08	C14	0.51	C4	0.35
C5	0.47	C15	0.31	C5	0.35
C6	0.57			C6	0.29
C7	0.12			C7	0.06
				C13	0.06
				C14	0.05
				C15	0.06

Tabla A.28: DI de zirconio con carbonilos

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Zr)	C_i	DI(C_i ,Zr)	C_i	DI(C_i ,Zr)
C1	0.31	C4	0.21	C1	0.38
C2	0.16	C5	0.21	C2	0.02
C3	0.16	C13	0.18	C3	0.03
C4	0.12	C14	0.25	C4	0.24
C5	0.23	C15	0.31	C5	0.25
C6	0.24			C6	0.29
C7	0.21			C7	0.19
				C13	0.09
				C14	0.05
				C15	0.21

Tabla A.29: DI de zirconio con aminas

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Zr)	C_i	DI(C_i ,Zr)	C_i	DI(C_i ,Zr)
C1	0.38	C4	0.14	C1	0.05
C2	0.20	C5	0.14	C2	0.04
C3	0.27	C13	0.34	C3	0.10
C4	0.21	C14	0.53	C4	0.30
C5	0.17	C15	0.34	C5	0.29
C6	0.29			C6	0.55
C7	0.19			C7	0.04
				C13	0.10
				C14	0.05
				C15	0.11

Tabla A.30: DI de zirconio con fosfinas

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Zr)	C_i	DI(C_i ,Zr)	C_i	DI(C_i ,Zr)
C1	0.38	C4	0.17	C1	0.18
C2	0.21	C5	0.17	C2	0.03
C3	0.25	C13	0.28	C3	0.07
C4	0.21	C14	0.40	C4	0.23
C5	0.15	C15	0.28	C5	0.28
C6	0.26			C6	0.43
C7	0.19			C7	0.14
				C13	0.09
				C14	0.05
				C15	0.12

Tabla A.31: DI de molibdeno con carbonilos

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Mo)	C_i	DI(C_i ,Mo)	C_i	DI(C_i ,Mo)
C1	0.39	C4	0.33	C1	0.08
C2	0.29	C5	0.33	C2	0.04
C3	0.30	C13	0.33	C3	0.05
C4	0.15	C14	0.32	C4	0.10
C5	0.20	C15	0.30	C5	0.32
C6	0.32			C6	0.41
C7	0.31			C7	0.22
				C13	0.04
				C14	0.04
				C15	0.17

Tabla A.32: DI de molibdeno con aminas

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Mo)	C_i	DI(C_i ,Mo)	C_i	DI(C_i ,Mo)
C1	0.51	C4	0.55	C1	0.32
C2	0.48	C5	0.54	C2	0.09
C3	0.58	C13	0.62	C3	0.15
C4	0.33	C14	0.56	C4	0.37
C5	0.33	C15	0.57	C5	0.56
C6	0.57			C6	0.64
C7	0.48			C7	0.40
				C13	0.09
				C14	0.07
				C15	0.50

Tabla A.33: DI de molibdeno con fosfinas

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Mo)	C_i	DI(C_i ,Mo)	C_i	DI(C_i ,Mo)
C1	0.46	C4	0.41	C1	0.05
C2	0.38	C5	0.41	C2	0.04
C3	0.44	C13	0.43	C3	0.48
C4	0.23	C14	0.42	C4	0.35
C5	0.23	C15	0.39	C5	0.37
C6	0.44			C6	0.16
C7	0.38			C7	0.08
				C13	0.12
				C14	0.09
				C15	0.20

Tabla A.34: DI de paladio con carbonilos

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Pd)	C_i	DI(C_i ,Pd)	C_i	DI(C_i ,Pd)
C1	0.18	C4	0.06	C1	0.01
C2	0.06	C5	0.02	C2	0.01
C3	0.02	C13	0.23	C3	0.03
C4	0.01	C14	0.21	C4	0.05
C5	0.02	C15	0.07	C5	0.10
C6	0.06			C6	0.06
C7	0.21			C7	0.02
				C13	0.02
				C14	0.01
				C15	0.04

Tabla A.35: DI de paladio con aminas

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Pd)	C_i	DI(C_i ,Pd)	C_i	DI(C_i ,Pd)
C1	0.64	C4	0.11	C1	0.08
C2	0.10	C5	0.07	C2	0.14
C3	0.08	C13	0.60	C3	0.40
C4	0.04	C14	0.64	C4	0.11
C5	0.08	C15	0.11	C5	0.04
C6	0.18			C6	0.03
C7	0.58			C7	0.03
				C13	0.04
				C14	0.04
				C15	0.02

Tabla A.36: DI de paladio con fosfinas

Estado inicial		Estado final		Estado de transición	
C_i	DI(C_i ,Pd)	C_i	DI(C_i ,Pd)	C_i	DI(C_i ,Pd)
C1	0.02	C4	0.06	C1	0.01
C2	0.00	C5	0.06	C2	0.01
C3	0.01	C13	0.21	C3	0.01
C4	0.00	C14	0.35	C4	0.02
C5	0.01	C15	0.17	C5	0.04
C6	0.02			C6	0.04
C7	0.02			C7	0.01
				C13	0.01
				C14	0.00
				C15	0.01

A.4. Eigenvalores del cuadrupolo de los carbonilos

Tabla A.37: Carbonilo libre

Eigenvalor n	1	2	3
C	-0.03	-0.03	0.07
O	-0.02	0.01	0.01

Tabla A.38: Sistema de titanio

Eigenvalor n	Hepta			Penta		
	1	2	3	1	2	3
C24	-1.201	0.302	0.899	-1.152	0.129	1.023
C28	-1.204	0.305	0.899	-1.162	0.173	0.988
O25	-0.048	0.000	0.048	-0.044	0.003	0.041
O31	-0.048	0.000	0.048	-0.031	-0.002	0.032

Tabla A.39: Sistema de cromo

Eigenvalor n	Hepta			Penta		
	1	2	3	1	2	3
C21	-1.250	-0.664	1.914	-1.300	-0.731	2.031
C22	-1.338	-0.655	1.993	-1.346	-0.703	2.049
C24	-1.193	-0.576	1.770	-1.392	-0.580	1.972
O19	-0.105	-0.103	0.208	-0.119	-0.091	0.210
O20	-0.100	-0.091	0.191	-0.122	-0.073	0.194
O25	-0.091	-0.065	0.156	-0.101	-0.091	0.193

Tabla A.40: Sistema de níquel

Eigenvalor n	Hepta			Penta		
	1	2	3	1	2	3
C20	-1.159	-1.020	2.179	-1.239	-0.939	2.178
C22	-1.228	-1.135	2.363	-1.298	-1.076	2.375
O19	-0.074	-0.040	0.113	-0.074	-0.052	0.126
O23	-0.071	-0.066	0.137	-0.076	-0.068	0.143

Tabla A.41: Sistema de zirconio

Eigenvalor n	Hepta			Penta		
	1	2	3	1	2	3
C24	-1.194	0.317	0.877	-1.198	0.130	1.068
C28	-1.085	0.288	0.797	-1.213	0.129	1.084
O25	-0.023	0.000	0.024	-0.052	-0.032	0.084
O31	-0.056	-0.014	0.069	-0.010	-0.003	0.013

Tabla A.42: Sistema de molibdeno

Eigenvalor n	Hepta			Penta		
	1	2	3	1	2	3
C21	-1.274	-0.798	2.072	-1.426	-0.817	2.243
C22	-1.448	-0.800	2.248	-1.471	-0.802	2.273
C24	-1.182	-0.768	1.950	-1.492	-0.675	2.167
O19	-0.113	-0.102	0.215	-0.112	-0.095	0.207
O20	-0.094	-0.080	0.174	-0.111	-0.097	0.208
O25	-0.081	-0.066	0.147	-0.093	-0.085	0.178

Tabla A.43: Sistema de paladio

Eigenvalor n	Hepta			Penta		
	1	2	3	1	2	3
C21	-1.341	-1.053	2.393	-1.112	-1.063	2.175
C22	-1.063	-1.060	2.122	-1.398	-1.055	2.452
O19	-0.072	0.001	0.070	-0.081	-0.019	0.099
O23	-0.059	-0.052	0.111	-0.067	-0.059	0.126