



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

CORRELACIÓN DE CONSTANTES DE FORMACIÓN
CON DESCRIPTORES ATÓMICOS DE COMPUESTOS
DE COORDINACIÓN DE COBRE (II)

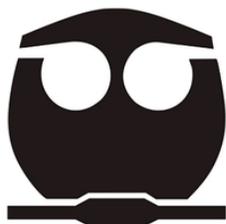
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A :

RICARDO ALMADA MONTER





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNEZ

VOCAL: DR. FERNANDO COLMENARES LANDÍN

SECRETARIO: DR. FERNANDO CORTÉS GUZMÁN

1er. SUPLENTE: DR. SERGIO SANTIAGO ROZENEL DOMENELLA

2° SUPLENTE: DR. JOSÉ MARCO ANTONIO FRANCO PÉREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE FISICOQUÍMICA

EDIFICIO D

INSTITUTO DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA:

DR. FERNANDO CORTÉS GUZMÁN

SUSTENTANTE:

RICARDO ALMADA MONTER

Dedicado a mi Familia

Agradecimientos

- Al Dr. Fernando Cortés Guzmán, por su supervisión y asesoría en la realización de este proyecto, así como por el apoyo recibido durante toda mi estadía en su grupo de investigación.
- Al Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez y al Dr. Fernando Colmenares Landín, por sus comentarios y correcciones a este trabajo.
- A los miembros del grupo de investigación del Dr. Cortés por sus sugerencias y comentarios. Un particular agradecimiento al M en C David Ramírez Palma por sus aportaciones a este proyecto.
- Al Instituto de Química, por la facilitación de las instalaciones y equipo de cómputo.
- Al Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-194 de la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información y Comunicación.
- A la Universidad Nacional de México y a la Facultad de Química, por la formación de calidad y oportunidades otorgadas para mi desarrollo académico y profesional.
- Al proyecto del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica IN202717, por el financiamiento y la beca para realizar este trabajo.
- A mis hermanos, Silvia y Ángel por ser la inspiración y modelos de mis éxitos.
- A mis padres, Silvia y Ángel por todo su cariño y comprensión.

Índice de Contenido

Agradecimientos	I
Índice de Contenido	II
Índice de Tablas	VI
Índice de Figuras	VIII
Siglas	IX
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	4
2.1. Química Computacional	4
2.1.1. Funciones Polielectrónicas	4
2.1.2. Método de Hartree-Fock	6
2.1.3. DFT	9
2.2. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas	11

2.2.1. Generalidades	11
2.2.2. Propiedades Topológicas de $\rho(\mathbf{r})$	12
2.2.3. Partición Atómica	15
2.2.4. Descripción de Propiedades en Términos de QTAIM	16
2.2.5. El Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$	18
3. Descripción del Proyecto	20
3.1. Objetivos	20
3.2. Metodología	21
4. Resultados y Discusión	24
4.1. Construcción de la Base Datos.	24
4.2. Constantes de Formación	32
4.3. Propiedades Atómicas	40
4.4. AGD y $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	51
4.5. Correlaciones	62
5. Conclusiones	70
Anexos	72
Estructuras de los Ligantes	72
Estructura de los Compuestos de Coordinación	73

Índice de Tablas

2.1. Resumen de los Puntos Críticos de $\rho(\mathbf{r})$	13
4.1. Número de Estructuras	24
4.2. Compuestos Estudiados	25
4.3. Algunas Distancias de Enlace Entre Cobre y el Átomo X de los Compuestos Estudiados	28
4.4. Promedios de Enlace de los Sistemas Estudiados	32
4.5. Información del ΔG° de los Equilibrios	32
4.6. Errores Promedio del Cálculo de $Log\beta$	36
4.7. Parámetros Estadísticos de las Correlaciones entre $Log\beta_{exp}$ y $Log\beta_{cal}$	37
4.8. Propiedades Atómicas del Átomo Central de Cobre (II)	44
4.9. Características Promedio de las Propiedades Atómicas del Cobre (II)	50
4.10. Características Promedio de las Diferencias de las Propiedades Atómicas del Cobre (II)	50
4.11. Valores de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ Para los Átomos del Ligante Unidos al Cobre	51
4.12. Valores de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ Para el Átomo Central de Cobre (II)	55

4.13. Características Promedio de $\nabla^2\rho(r)$ de los Átomos Enlazados a Cobre (II)	60
4.14. Características Promedio de $\nabla^2\rho(r)$ del Átomo de Cobre (II)	60
4.15. Parámetros Estadísticos de las Correlaciones entre el $Log\beta_{exp}$ y Descriptores Atómicos	64
4.16. Parámetros Estadísticos de las Correlaciones Entre el AGD y Descriptores Atómicos	68

Índice de Figuras

2.1. Representación de las Polarizaciones Cuadrupolares de una Densidad Electrónica (Obtenido de [44])	18
3.1. Ejemplo de las Gráfica Atómicas Estudiadas en este Trabajo	23
4.1. Ejemplos de las Estructuras Utilizadas	30
4.2. Correlaciones entre $Log\beta_{cal}$ y $Log\beta_{exp}$	38
4.3. Las Cuatro Direcciones del Eigenvector: Q_1	48
4.4. Correlaciones entre $Log\beta_{exp}$ y Descriptores Atómicos	63
4.6. Correlación de AGD y Descriptores para $n = 1$ y $n = 2$ con Todas las Configuraciones ($R^2 = 0,9140$, con 54 Compuestos)	66
4.5. Correlaciones entre AGD y Descriptores atómicos	67
5.1. Estructuras de los Ligantes	72
5.2. Estructuras de los Complejos (Parte 1)	73
5.3. Estructuras de los Complejos (Parte 2)	74
5.4. Estructuras de los Complejos (Parte 3)	75

5.5. Estructuras de los Complejos (Parte 4)	76
5.6. Estructuras de los Complejos (Parte 5)	77

Siglas

AGD Por sus siglas en inglés: "Atomic Graphic Descriptor". III, VI, VII, 3, 20, 22, 51, 55–57, 59, 61, 62, 66–71

DFT Teoría de los Funcionales de la Densidad. 9, 37

EDTA Ácido etilendiaminotetraacético. 27, 34, 35, 41, 43, 53, 54, 57, 62, 72

IDA Ácido iminodiacético. 26, 27, 34, 35, 40–43, 46, 53, 54, 57–59, 72

MIDA Ácido metiliminodiacético. 27, 34–36, 40–43, 47, 53–55, 57–59, 72

QTAIM Por sus siglas en inglés; Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas. III, 16, 20, 70

ROHF Por sus siglas en inglés: "Restricted Open Hartree-Fock ". 8

Capítulo 1

Introducción

Las constantes de formación global, o constantes de estabilidad (β), de los compuestos de coordinación son el valor numérico del equilibrio termodinámico, en disolución acuosa, entre un número determinado de metales y una cantidad dada de ligantes [59, 9]. Estos valores se obtienen de manera experimental a través de distintas técnicas, [52] a una fuerza iónica de trabajo determinada. Su utilidad recae en el entendimiento del papel de los iones metálicos en sistemas biológicos, analíticos, ambientales, metalúrgicos, industriales, así como para el diseño sintético de nuevos compuestos de coordinación [59, 20, 18].

A la fecha se han realizado extensos compendios de constantes de formación de variados centros metálicos y ligantes [52, 23]. Sin embargo, las constantes reportadas aun representan una pequeña fracción del número total de compuestos de coordinación sintetizados debido a las limitaciones de las técnicas experimentales utilizadas para la determinación de éstas. También las características de los compuestos (solubilidad, propiedades de oxidoreducción, propiedades cinéticas y estructurales, propiedades radioactivas, etc.), reducen la cantidad de constantes disponibles para el uso del profesional de la química. Por ello se han desarrollado técnicas para su estimación:

- Relaciones lineales de energía libre (LFER): Establece patrones en la constante de formación para compuestos de coordinación análogos [51] con un único ligante coor-

dinado. Para un mayor número de ligantes el efecto Jahn-Teller se hace presente y se rompe la correlación.[51, 20]

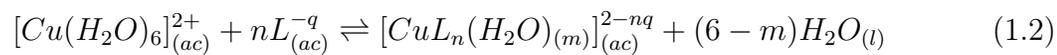
- Correlaciones entre las constantes de formación y propiedades de las moléculas como el radio iónico, carga formal, electronegatividad o potencial de ionización para centros metálicos con ligantes equivalentes.[51, 59, 20]
- Ecuaciones paramétricas en las que se ajusta un conjunto de valores para reproducir valores de constantes de formación [59]

Dados los avances que se han tenido en la química computacional y el incremento en el poder de procesamiento, se ha buscado la implementación de métodos computacionales para la determinación de constantes de formación. Estudios diversos han investigado el equilibrio termodinámico de formación de compuestos de coordinación a partir métodos computacionales;[48, 59, 20] obteniendo como conclusión que la descripción dada por métodos de solvatación implícitos es insuficiente para la correcta descripción del sistema [17, 59]. Estos métodos combinados con cálculos DFT pueden llegar a tener errores en las energías libres de formación de los compuestos de coordinación de hasta 20 kcal/mol [17]. Por consiguiente, es necesario un modelo de solvatación de mayor costo computacional. Se ha encontrado que los errores producidos por las técnicas computacionales son sistemáticos y por lo tanto es posible correlacionar los valores experimentales y los calculados obteniendo errores en los resultados predictivos de hasta 1.4 unidades de logaritmo.[59, 9]

En este trabajo se busca correlacionar constantes de formación de compuestos de coordinación de cobre (II) con descriptores atómicos obtenidos a través de la teoría de átomos en moléculas. En un estudio realizado en el grupo de investigación se encontró un descriptor capaz de describir la dureza de un átomo metálico en un compuesto de coordinación. Este descriptor está representando por los puntos críticos del laplaciano de la densidad electrónica obtenida por programas de estructura electrónica (Ecuación 1.1). [45]

$$AGD = \frac{\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc} - \sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cd}}{N} \quad (1.1)$$

Para ello se tomará como referencia al hexaaquacobre(II) y se tomarán en cuenta las moléculas de agua desplazadas por el ligante de acuerdo con la Ecuación 1.2



De igual manera, este trabajo busca encontrar descriptores atómicos, obtenidos con el mismo nivel de teoría, con el que se encontró AGD, para poder dar una explicación sobre los factores que influyen en la determinación del valor de este descriptor.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Química Computacional

2.1.1. Funciones Polieletrónicas

El hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y en su estado basal se encuentra dada por la Ecuación 2.1 (en unidades atómicas). [55]

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.1)$$

En donde N es el número de electrones del sistema, M_A es la masa del núcleo A , M el número de núcleos del sistema, Z_A la carga del núcleo A , r_{iA} la distancia entre el núcleo A y el electrón i . En esta ecuación, el primero término representa a la energía cinética de los electrones del sistema; el segundo representa la energía cinética de los núcleos y el tercero es el operador de la energía potencial de Coulomb entre los electrones y los núcleos. Los últimos dos términos son los operadores de repulsión entre electrones y núcleos.

Dado que la masa presente en los núcleos es mayor que la presente en los electrones, su movimiento puede ser despreciado y, por tanto, el término de energía cinética de los núcleos puede ser ignorado al igual que la repulsión nuclear (Aproximación de Born-Oppenheimer).

La Ecuación 2.1 se convierte en un operador que depende únicamente de las características de los electrones y por consiguiente la ecuación de Schrödinger, en estado estacionario e independiente del tiempo, que describe un sistema electrónico que está dada por la Ecuación 2.2 [55].

$$\left(- \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \epsilon_e \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.2)$$

En donde la función de onda Ψ , se encuentra descrita por x_i , que a su vez se conforma de coordenadas espaciales electrónicas (r_i) y de coordenadas de espín ($\alpha(\omega)$ o $\beta(\omega)$) con dependencia paramétrica en la configuración de las coordenadas nucleares (R_A). La función $\Psi_{x_1, x_2, \dots, x_n}$ por su parte debe de cumplir el principio de antisimetría dado en la Ecuación (2.3).

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.3)$$

Para sistemas multielectrónicos se utilizan determinantes de Slater como funciones de onda (Ecuación 2.4).

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \chi_i(x_n) & \chi_j(x_n) & \dots & \chi_k(n) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

En donde cada una de las funciones $\chi(x_i)$ es una función de onda para una sola partícula de tal forma que contiene información espacial y de espín. Este enfoque es válido dado que el conjunto de orbitales monoeléctricos es un grupo completo y por tanto una función puede ser expandida en términos de $\chi(x_i)$. La Ecuación 2.4 cumple con la condición de antisimetría dado que el intercambio de dos coordenadas electrónicas equivale al intercambio de dos filas del determinante y su subsecuente cambio de signo. Los determinantes de Slater también tienen la propiedad de cumplir con el principio de Pauli, que prohíbe que dos electrones tengan los mismos números cuánticos. La función de onda polieletrónica escrita en la Ecuación 2.4 se aplica a el operador hamiltoniano de la Ecuación 2.2 para obtener la energía del sistema.

2.1.2. Método de Hartree-Fock

Generalidades

El problema de sistemas multielectrónicos consiste en la selección de los orbitales adecuados para que el sistema se encuentre en un mínimo de energía. Para ello se minimiza la energía del estado basal teniendo como restricción que los orbitales χ_i deben de ser ortonormales de acuerdo con la Ecuación 2.5. En donde δ_{ab} es delta de Kronecker y donde el estado basal del sistema se encuentra descrito, en notación de Dirac, por la Ecuación 2.6.

$$\int dx_1 \chi_a(x_1) * \chi_b(x_2) = \delta_{ab} \quad (2.5)$$

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} [aa|bb] - [ab|ba] \quad (2.6)$$

Minimizando la Ecuación 2.6 utilizando multiplicadores de Lagrange se obtiene la ecuación integro-diferencial de Hartree-Fock (Ecuación 2.7).

$$h(1)X_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 \frac{|\chi_b(2)|^2}{r_{12}} \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 \frac{\chi_b * (2) \chi_a(2)}{r_{12}} \right] \chi_b(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \quad (2.7)$$

En donde el primer término representa el hamiltoniano de un sistema monoeléctrico conforme a la Ecuación 2.8.

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.8)$$

El segundo término de la Ecuación 2.7 representa la media total de energía potencial actuando en el orbital χ_a desde el resto de los $N - 1$ electrones, expresado como el operador de interacción coulombica \hat{J} . Como resultado de la antisimetría de las funciones de onda, se presenta el fenómeno de intercambio entre espines del mismo tipo y por consiguiente se obtiene el tercer término de la Ecuación 2.7, el operador de intercambio \hat{K} , que está asociado con el intercambio del electrón 1 por el electrón 2 (Ecuación 2.9).

$$\begin{aligned} \langle \chi_a(1) | \hat{J}_b | \chi_a(1) \rangle &= \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2) \\ \langle \chi_b(1) | \hat{K}_b | \chi_b(1) \rangle &= \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_a(2) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Si se toman en cuenta las modificaciones anteriores, es posible escribir la Ecuación 2.7 como una ecuación de problemas de valores propios, de forma que juntando los operadores del hamiltoniano polielectrónico, coulombico y de intercambio se define el operador de Fock conforme a la Ecuación 2.10

$$f(1) = h(1) + \sum_b \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \quad (2.10)$$

$$f|\chi_a \rangle = \epsilon_a |\chi_a \rangle$$

Sistemas de Capa cerrada

En un sistema de capa cerrada, las funciones χ_a están restringidas a tener las mismas funciones espaciales para los componentes de espín α y β , por lo que el operador de Fock se expresa por la Ecuación 2.11 al integrar sobre las coordenadas de espín.

$$f(1) = h(1) + \sum_b^{N/2} 2\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \quad (2.11)$$

Este operador es análogo a lo expresado por la Ecuación 2.10, donde el operador coulombico se encuentra multiplicado por dos. Lo concerniente al operador de intercambio permanece sin cambios dado que los orbitales de espín se encuentran ortonormalizados y por consiguiente solo se da el fenómeno de intercambio entre electrones que tengan el mismo espín. Ahora que se ha eliminado el espín se tiene que resolver la ecuación espacio-integral de Fock. Roothan demostró que se puede convertir esta ecuación en un conjunto de ecuaciones algebraicas, al introducir un conjunto de bases conocidas ($\Psi_1 = \sum C_{\mu i} \phi_\mu$), y resolver a través de métodos matriciales. De esa forma el problema de la ecuación de Fock se reduce a encontrar los valores de los coeficientes del conjunto de bases. La expresión matricial de las ecuaciones de Roothan se encuentra en la Ecuación 2.12.

$$FC = \epsilon C \quad (2.12)$$

En donde F representa los elementos de la matriz de Fock (Ecuación 2.13), C los coeficientes a obtener del conjunto de base, S los elementos de la matriz de traslape (Ecuación 2.14) y ϵ la matriz diagonal de la energía de los orbitales.

$$F_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \quad (2.13)$$

$$S_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad (2.14)$$

Sistemas de Capa Abierta

No todos los sistemas presentes en la química se pueden describir como pares de electrones en orbitales de capa cerrada. Se necesita formular una manera de plantear la situación de tener uno o más electrones no apareados en sistema de capa abierta. La primera aproximación (ROHF) consiste en tomar a todos los orbitales (excepto a aquellos que se necesiten que sea de capa abierta) como sistemas restringidos. La ventaja de este método es que produce funciones de onda que son funciones propias de la matriz de traslape (S^2) con valores propios de $S(S+1)$ donde S es la magnitud del vector de la suma de todos los momentos magnéticos de espín de los electrones desapareados. El problema de esta aproximación radica en que ésta falla en tomar en cuenta la polarización en los orbitales doblemente ocupados [10]. Para corregir lo anterior, es necesario que se permita que los orbitales de espín, α o β , tengan distintas funciones espaciales. Los orbitales en un sistema de capa abierta se encuentran, por cálculos HF, separados para el espín α y para el β . Dado el cambio de paradigma, el operador de Fock ahora se define de acuerdo con la Ecuación 2.15 y 2.16 para electrones α y β , respectivamente.

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N^\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)] + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1) \quad (2.15)$$

$$f^\beta(1) = h(1) + \sum_a^{N^\beta} [J_a^\beta(1) - K_a^\beta(1)] + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(1) \quad (2.16)$$

En este caso el operador de Fock, está definido en términos de la energía cinética, la atracción nuclear y el potencial efectivo de un electrón con un espín predeterminado. La interacción efectiva de un electrón con un espín dado incluye la interacción coulombica y de intercambio con todos los electrones del mismo espín más la interacción coulombica entre electrones del espín opuesto. La energía cinética es independiente del espín, por lo tanto $h(1)$ permanece igual que en la definición 2.8. Dado que el operador de un determinado espín depende de los orbitales ocupados de espín opuesto y viceversa; los dos operadores (f^α

y f^β) se encuentran acoplados y por lo tanto deben de ser resueltos de manera simultánea en un proceso iterativo.

Ecuaciones de Pople-Nesbet

Al igual que en el caso de cálculos restringidos, es posible escribir las ecuaciones integro-diferenciales en ecuaciones matriciales a través de la introducción de un sistema de bases para los sistemas α y β (Ecuación 2.17) y dan el sistema de ecuaciones representado en 2.18 que son la generalización de las ecuaciones de Roothan para los sistemas de capa abierta, expresadas por primera vez por Pople y Nesbet.

$$\Psi_i^{spin} = \sum C_{\mu i}^{spin} \phi_\mu \quad (2.17)$$

$$F^\alpha C^\alpha = C^\alpha \epsilon^\alpha \quad (2.18)$$

$$F^\beta C^\beta = C^\beta \epsilon^\beta$$

Estas ecuaciones pueden resolverse de manera similar a las de Roothan, pero dado que los sistemas se encuentran acoplados se tiene que resolver de manera simultánea.

2.1.3. DFT

La teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) no se basa en la función de onda de un sistema cuántico, sino que utiliza la función de densidad de probabilidad electrónica o densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ (Ecuación 2.19). A diferencia de la función de onda que tiene una interpretación abstracta, la densidad electrónica es un observable que se puede medir a través de estudios de difracción de rayos x o difracción electrónica [28] .

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2, \dots, dx_N \quad (2.19)$$

En la interpretación de Born, el cuadrado de la función de onda en un punto dado corresponde a la densidad de probabilidad y para sistemas multielectrónicos en donde su

función está descrita por funciones de onda monoeléctricas, la función de densidad se expresa conforme a la Ecuación 2.20.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n n_i |\chi_i|^2 \quad (2.20)$$

Teoremas de Hohenberg-Kohn

Hoy en día los cálculos de teoría de funcionales de la densidad están basados en los teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn en 1964 [21]. El primer Teorema de Hohenberg-Kohn establece que todas las propiedades de una molécula en estado electrónico basal están determinadas por una densidad electrónica ρ_0 ; es decir el hamiltoniano del sistema está determinado por la densidad electrónica basal (Ecuación 2.21) y ésta determina de manera única al hamiltoniano del sistema a través del potencial externo. Lo anterior implica que la energía del sistema es un funcional de ρ_r y por tanto el teorema de existencia de Hohenberg-Kohn establece que existe un funcional tal que convierte a la densidad electrónica en el escalar de energía (Ecuación 2.22)

$$\rho_r \rightarrow E_0 \quad (2.21)$$

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0] \quad (2.22)$$

Al separar a la Ecuación 2.22 en sus componentes energéticos de acuerdo con la Ecuación 2.23 se tiene dos tipos de términos; los dependientes del sistema (energía núcleo-electrón) y los que son válidos para cualquier tipo de sistema (energía electrón-electrón y energía cinética). Cuando se junta estos últimos dos términos en un solo funcional, se le conoce como funcional de Hohenber y Kohn (F_{HK}). La forma explícita de F_{HK} es, sin embargo, desconocida. El término de la repulsión electrónica contiene a las contribuciones de energía coulombica y de energía de no clásica de interacción entre electrones (correlación e intercambio).

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{NE}[\rho_0] \quad (2.23)$$

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{NE} dr + T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{NE} dr + F_{HK}[\rho_0] \quad (2.24)$$

Al igual que con los cálculos de Hartree-Fock, es necesario asegurar que la densidad que se utiliza sea la que de una menor energía. El segundo teorema de Hohenber-Kohn establece que la densidad sigue el principio variacional. Eso implica que una función de densidad debe de cumplir la Ecuación 2.25

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = E \geq 0 \quad (2.25)$$

En principio, podríamos escoger distintas densidades y si cumplen la Ecuación 2.25 serían correctas. Para garantizar que se obtiene la menor energía es necesario sistematizar la obtención de $\rho(\mathbf{r})$ al igual que se hace con los orbitales en la aproximación de Hartree-Fock.

2.2. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas

2.2.1. Generalidades

El propósito de postular la existencia de átomos en moléculas, es la observación que átomos o grupos de átomos parecen exhibir un conjunto de características propias y que estas cambian ligeramente bajo ciertos límites. Dado esto, la suma de las propiedades de los átomos de una molécula debe dar como resultado el valor de la propiedad total de la molécula. Para la partición del sistema en subsistemas, capaces de describir los valores promedio de sus propiedades, la función de onda Ψ no es suficiente. Dado que las definiciones de las propiedades tienen que ser de carácter cuántico, es necesario partir de la función de onda a una propiedad capaz de realizar estas subdivisiones del sistema. La función que permite relacionar a las propiedades atómicas con la realidad cuántica es la densidad electrónica (Ecuación 2.19) y por consiguiente cada propiedad está descrita en términos de $\rho(\mathbf{r})$. La densidad electrónica es una cantidad física que tiene valor definido en cada punto del espacio.

2.2.2. Propiedades Topológicas de $\rho(\mathbf{r})$

La forma asumida por la densidad electrónica en un sistema molecular es la manifestación física de las fuerzas que actúan dentro del sistema, donde la fuerza atractiva que ejercen los núcleos es la fuerza dominante. Esto da como consecuencia la propiedad topológica más importante; un máximo único en la posición de los núcleos (Cúspide). Esta observación también está basada en estudios experimentales de difracción de rayos X. Dado este máximo se dan formas atómicas reconocibles dentro de la densidad electrónica y es posible asociar sus contribuciones. La densidad electrónica es una función tridimensional y, por lo tanto, cada elemento topológico tiene asociado un punto crítico, en donde las primeras derivadas de $\rho(\mathbf{r})$ se desvanecen. Que la función tenga máximos o mínimos estará determinado por el signo de su segunda derivada o curvatura en ese punto. Hay 9 segundas derivadas de la densidad electrónica con respecto a un determinado sistema de coordenadas. Su colección ordenada en matriz se conoce como la matriz Hessiana (Ecuación 2.26).

$$\nabla\nabla\rho(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

En donde cada uno de los elementos de la matriz Hessiana equivale a una curvatura de la densidad electrónica [3]. Esta matriz la podemos escribir como un problema de valores propios con tres vectores propios de acuerdo con la Ecuación 2.27, en donde λ_i es cada uno de los valores propios y u_i es cada uno de los vectores propios.

$$\nabla\nabla\rho(\mathbf{r})u_i = \lambda_i u_i \quad (2.27)$$

Aunque todos los valores propios de la matriz Hessiana en un punto crítico son reales, es posible que no todos sean distintos de cero. Se define el rango (r) de un punto crítico como el número total de valores propios distintos de cero o curvaturas distintas de cero en $\rho(\mathbf{r})$. La firma del punto crítico (s) es la suma algebraica de los signos de los valores propios o la suma de los signos de cada curvatura en el punto crítico. Así, cada punto crítico puede ser etiquetado a través de su rango y su firma (r, s). Es común que en configuraciones estables, el rango sea de tres. Un punto crítico con un número de rango inferior a 3 implica que hay

degeneración. Solo hay cuatro tipos de puntos críticos con $r = 3$ y están descritos por la Tabla 2.1, así como su asociación a las características de estructuras químicas.

(r, s)	Nombre	Descripción
$(3, +3)$	Caja	$\rho(\mathbf{r})$ es mínimo local
$(3, +1)$	Anillo	$\rho(\mathbf{r})$ es mínimo en el plano. $\rho(\mathbf{r})$ es máximo en el tercer eje
$(3, -1)$	Enlace	$\rho(\mathbf{r})$ es máximo en el plano. $\rho(\mathbf{r})$ es mínimo en el plano tercer eje
$(3, -3)$	No Nuclear	$\rho(\mathbf{r})$ es un máximo local

Tabla 2.1: Resumen de los Puntos Críticos de $\rho(\mathbf{r})$

El campo vectorial del gradiente de la densidad electrónica es representado a través de desplegar las trayectorias trazadas por el vector $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Una trayectoria de $\nabla\rho(\mathbf{r})$, también conocida como trayectoria del gradiente, empieza en un punto arbitrario de r_0 y su avance se obtiene al calcular $\nabla\rho(\mathbf{r})$ a una distancia $\Delta\mathbf{r}$. Estas trayectorias comparten las siguientes características:

- Dado que el vector del gradiente de un escalar apunta en la dirección de mayor incremento en el escalar. Las trayectorias de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ son líneas perpendiculares de densidad constante
- El vector $\nabla\rho(\mathbf{r})$ es tangente a su trayectoria en cada punto
- Cada trayectoria debe empezar o terminar en un punto en donde $\nabla\rho(\mathbf{r})$ es igual a cero.
- $\nabla\rho(\mathbf{r})$ define solo una dirección para cada punto de \mathbf{r}

Un punto crítico $(3, -3)$ presenta la propiedad que define a un punto atractor en el vector del gradiente de la densidad electrónica; Dado que los puntos $(3, -3)$ en un sistema multielectrónico se encuentra, generalmente, en las posiciones del núcleo; el núcleo actúa

como atractor de las trayectorias del gradiente. El resultado de esta observación es que el espacio de la densidad electrónica, es separada en distintas regiones: las cuencas atómicas. Un átomo libre o enlazado es definido como la unión de un atractor y su cuenca asociada. La cuenca de un solo atractor nuclear en un átomo aislado cubre el espacio de \mathbb{R}^3 . Para un átomo en una molécula la cuenca atómica se encuentra separada de átomos circundantes a través de superficies interatómicas. La existencia de esta superficie (S_{AB}) denota la presencia de un punto crítico $(3, -1)$ entre los átomos A y B . Por otra parte, la superficie (S_A) generada por un átomo A define los límites de la cuenca. Generalmente esta superficie comprende la unión de un número de superficies interatómicas, separando las cuencas atómicas de átomos circundantes, y algunas proporciones lejanas del atractor.

En los puntos críticos de tipo $(3, -1)$ se encuentran dos trayectorias del gradiente que se originan en sí mismos y terminan en los atractores cercanos. Cada una de estas trayectorias está definida por el vector propio asociado al único valor propio positivo del punto crítico. Estas trayectorias definen una línea que une a dos atractores nucleares y ésta se encuentra en un máximo en $\rho(\mathbf{r})$ (línea de interacción atómica). La existencia de esta línea y de un punto crítico de tipo $(3,-1)$ está asociado a una acumulación de la densidad electrónica entre dos atractores nucleares que están enlazados. Por ello, conforme a la tabla 2.1 a estos puntos se les conocen como puntos críticos de enlace y a la línea de máxima carga de densidad electrónica uniendo a dos atractores como trayectoria de enlace. Si las trayectorias de enlace se unen de tal forma para formar un anillo, entonces se obtendrá un punto $(3, +1)$ en el interior de éste. Si las trayectorias de enlace se acomodan para encapsular el interior de una molécula con superficies de anillos, entonces se encontrará un punto crítico $(3, +3)$ en el interior de la caja resultante.

Para una dada configuración de núcleos, una gráfica molecular se define como la unión de las trayectorias de enlace; es decir es la red de trayectorias de enlace que unen pares de atractores nucleares. El número y tipo de los puntos críticos, que pueden coexistir en un sistema con un número finito de núcleos, está gobernado por la relación de Poincaré-Hopf (Ecuación 2.28).

$$n - b + r - c = 1 \tag{2.28}$$

En donde n equivale al número de núcleos del sistema, b es el número de puntos críticos de enlace, r es el número de puntos críticos de anillo y c el número de puntos críticos de caja. Una aplicación práctica de esta relación es confirmar la consistencia topológica del sistema [44].

2.2.3. Partición Atómica

La teoría cuántica de átomos en moléculas es una generalización de la mecánica cuántica de sistemas abiertos. El átomo descrito como un objeto topológico requiere también de la descripción de esta entidad en forma física. La cuenca atómica en una molécula está delimitada por una superficie de flujo cero en el gradiente de la densidad electrónica; [37] es decir no es cruzada por ninguna línea del gradiente $[\nabla\rho(\mathbf{r})]$ en algún punto, que es equivalente a que se cumpla la relación establecida por la ley de Gauss (Ecuación 2.29) para \mathbf{r} perteneciente a la superficie S .

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.29)$$

La partición del espacio molecular en cuencas atómicas permite la separación de las propiedades electrónicas en contribuciones de cada uno de los átomos. El valor esperado de un operador está dado por la suma de los valores esperados de ese operador promediado sobre cada uno de los átomos que conforman a la molécula (Ecuaciones 2.30 y 2.31)

$$\langle \hat{O} \rangle_{molecula} = \sum_i^A (N \int_{\Omega} \left\{ \int \frac{1}{2} [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] d\tau \right\} dr) \quad (2.30)$$

$$\langle \hat{O} \rangle_{molecula} = \sum_i^A \left(\int_{\Omega} \rho_0 dr \right) = \sum O(\Omega_i) \quad (2.31)$$

En donde $O(\Omega_i)$ es el promedio del operador O sobre un átomo Ω_i y la suma corre sobre todos los átomos de la molécula. Las ecuaciones anteriores implican que una propiedad molecular puede ser descrita como una suma de contribuciones atómicas obtenidas a través de promediar el valor del operador sobre el volumen del átomo.

2.2.4. Descripción de Propiedades en Términos de QTAIM

Poblaciones Electrónicas

La población electrónica total de un átomo en una molécula es obtenida tomando en cuenta que el operador en la Ecuación 2.30 es igual a uno y por lo tanto se encuentra descrito por la Ecuación 2.32 [37].

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.32)$$

La población electrónica también puede expresarse en términos de la población de espín (α o β) como el valor esperado de un operador numérico promediado sobre un subsistema cuántico abierto (Ecuación 2.33). En donde cada población de espín de manera separada se describe de acuerdo con la Ecuación (2.34), en donde σ representa la población α o β .

$$N(\Omega) = \sum [\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle_{\Omega}^{\alpha} + \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle_{\Omega}^{\beta}] \quad (2.33)$$

$$\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle_{\Omega}^{\sigma} = \int_{\Omega} \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

La carga atómica se describe como la resta de la carga del Núcleo y la población electrónica (Ecuación 2.35).

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - N(\Omega) \quad (2.35)$$

Energía

La partición de la energía total molecular en un conjunto de energías atómicas aditivas fue resuelto por Bader [3]. La energía cinética del sistema se expresa por la Ecuación 2.36. En donde $K(\mathbf{r})$ representa la energía cinética hamiltoniana y $G(\mathbf{r})$ la energía cinética gradiente.

$$K(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) - \frac{\hbar}{4m} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

Para sistemas totales y para subsistemas cuánticos abiertos la Ecuación 2.36 debe ser igual al término de energía cinética. Eso ocurre en sistemas que delimitados por un flujo cero (Ecuación 2.29) y por consiguiente se tendrá la siguiente la relación $K(\Omega) = G(\Omega) = T(\Omega)$. Dado el resultado anterior, la energía virial está definida como $E(\Omega) = (1 + \gamma)T(\Omega)$, donde γ es la relación virial con valor cercano a 2. La suma de las energías atómicas deriva en la energía total molecular, $E_T = \sum_{\Omega} E(\Omega)$, con un error de integración pequeño, aproximadamente 1 *kcal/mol*.

Polarización Dipolar Atómica

El dipolo atómico mide la extensión, dirección y sentido del cambio de la nube electrónica con respecto al núcleo (Ecuación 2.37). Es un vector tridimensional y su magnitud está dada en la Ecuación 2.38.

$$\mu(\Omega) = \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -e \int_{\Omega} x\rho(\mathbf{r})dr \\ -e \int_{\Omega} y\rho(\mathbf{r})dr \\ -e \int_{\Omega} z\rho(\mathbf{r})dr \end{pmatrix} = -e \int_{\Omega} r_{\Omega}\rho(\mathbf{r})dr \quad (2.37)$$

$$|\mu(\Omega)| = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (2.38)$$

De igual manera, el primer momento electrostático atómico describe la polarización de la densidad electrónica, es decir el cambio de la esfericidad de la densidad electrónica.

Polarización Cuadrupolar Atómica

Es un tensor simétrico definido por la Ecuación 2.39.

$$Q(\Omega) = -\frac{e}{2} \begin{pmatrix} \int_{\Omega} (3x_{\Omega}^2 - r_{\Omega})\rho(\mathbf{r})dr & 3 \int_{\Omega} x_{\Omega}y_{\Omega}\rho(\mathbf{r})dr & 3 \int_{\Omega} x_{\Omega}z_{\Omega}\rho(\mathbf{r})dr \\ 3 \int_{\Omega} y_{\Omega}x_{\Omega}\rho(\mathbf{r})dr & \int_{\Omega} (3y_{\Omega}^2 - r_{\Omega})\rho(\mathbf{r})dr & 3 \int_{\Omega} y_{\Omega}z_{\Omega}\rho(\mathbf{r})dr \\ 3 \int_{\Omega} z_{\Omega}x_{\Omega}\rho(\mathbf{r})dr & 3 \int_{\Omega} z_{\Omega}y_{\Omega}\rho(\mathbf{r})dr & \int_{\Omega} (3z_{\Omega}^2 - r_{\Omega})\rho(\mathbf{r})dr \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

En donde el origen está localizado en los núcleos. Al igual que con la polarización dipolar atómica, el momento cuadrupolar es una medida de la desviación de la densidad electrónica de la esfericidad. El momento cuadrupolar mide incrementos o decrecimientos de la

densidad electrónica en una dirección ortogonal a otra. De esta forma si cualquiera de los elementos diagonales de la matriz es menor que cero, implica concentración de la densidad electrónica en ese eje. En la Figura 2.1 se puede observar las distintas representaciones de la polarización del cuadrupolo; En la Figura 2.1a se muestra concentración sobre el eje z, mientras que en la Figura 2.1c se muestra dilución. Cada uno de los componentes es dependiente del sistema de referencia utilizado, pero siempre es posible encontrar un sistema de coordenadas de tal forma que el tensor $Q(\Omega)$ este diagonalizado. La diagonalización de $Q(\Omega)$ corresponde a una rotación de las coordenadas del tensor (Ecuación 2.27). La magnitud de la polarización cuadrupolar está dada por la Ecuación 2.40.

$$|Q|(\Omega) = \sqrt{\frac{2}{3}(Q_{xx}^2 + Q_{yy}^2 + Q_{zz}^2)} \quad (2.40)$$

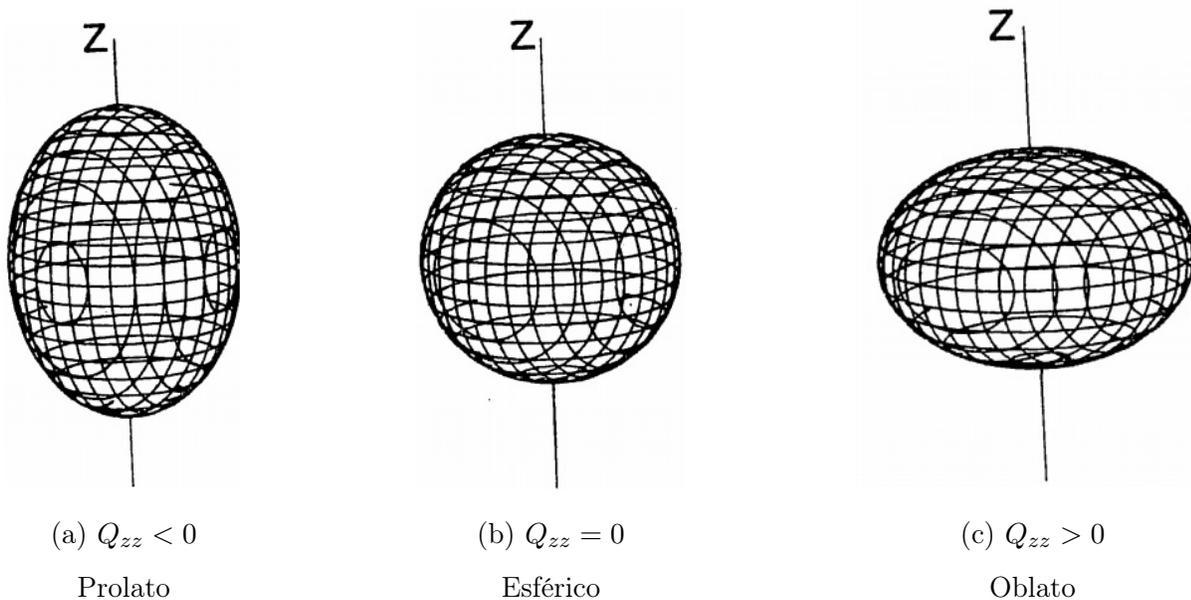


Figura 2.1: Representación de las Polarizaciones Cuadrupolares de una Densidad Electrónica (Obtenido de [44])

2.2.5. El Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$

La función de la densidad electrónica no es la única función escalar capaz de contener información de interés químico. La función derivada de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, apoya a la teoría de

repulsión en la capa de valencia, redefine la acidez en términos del balance entre energía potencial y energía cinética, ayuda a la descripción de sistemas nucleofílicos y electrofílicos, etc.

El laplaciano de la densidad electrónica tiene una topología por sí mismo; de ésta se ha estudiado de manera extensa sus puntos críticos. En esencia, el laplaciano determina donde una función se encuentra concentrada o diluida. Dada la definición del laplaciano (Ecuación 2.41); una función $f(x)$ se encuentra concentrada en regiones en las que $\frac{\partial^2 f}{\partial^2 x^2} < 0$ y diluida en regiones en las que $\frac{\partial^2 f}{\partial^2 x^2} > 0$.

$$\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial^2 x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial^2 y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial^2 z^2} \quad (2.41)$$

De manera similar a la topología de la densidad electrónica, el laplaciano se caracteriza por sus puntos críticos (donde $\nabla \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 0$) y las propiedades de los puntos críticos (r,s). Este conjunto de puntos críticos constituye un objeto topológico llamado la gráfica atómica. Dentro de ésta, se pueden localizar tres tipos de puntos críticos (3,+3) o vértices, (3,+1) o bordes y (3,-1) o caras y siguen la relación Euler (Ecuación de 2.42). Los puntos críticos son característicos de un cierto átomo en un determinado estado de valencia.

$$V - B + C = 2 \quad (2.42)$$

Principio Complementario de Lewis

Lewis definió a un ácido como una especie capaz de aceptar de electrones y una base como un donador de electrones. En términos topológicos, se reconoce una región ácida como una zona de dilución ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$) y una región básica como una zona de concentración ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$). Se puede asociar una molécula con concentración de carga como una base de Lewis o un nucleófilo y a una molécula con dilución de carga como un ácido de Lewis o un electrófilo. Por lo anterior una reacción de neutralización se define como: "un máximo en $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ de un átomo en una molécula se combina con un mínimo en $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ de otro átomo en una molécula". A la declaración anterior se le conoce como el Principio Complementario de Lewis.

Capítulo 3

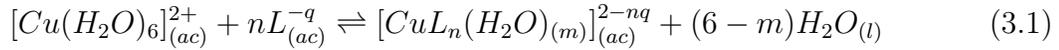
Descripción del Proyecto

3.1. Objetivos

- Generar una base de datos de distintos compuestos de coordinación mononucleares de cobre (II) con ligantes homolépticos, con sus constantes de formación (β), así como sus respectivas geometrías.
- Utilizar descriptores, obtenidos a través de QTAIM, para la generación de modelos explicativos de constantes de formación de compuestos de coordinación de cobre (II) en disolución acuosa.
- Describir, a través de descriptores cuánticos, las tendencias observadas tanto en estructura como en las constantes de formación de los compuestos de coordinación de cobre (II).
- Utilizar descriptores basados en QTAIM para la descripción y la generación de un modelo predictivo del descriptor atómico AGD, representado en la Ecuación 3.5
- Describir a través de descriptores cuánticos, las tendencias observadas tanto en estructura como en el descriptor atómico AGD de los compuestos de coordinación de cobre (II).

3.2. Metodología

Se utilizaron las referencias [52] y [23] para la búsqueda de constantes de formación de compuestos de coordinación con variados centros metálicos y ligantes. De las anteriores, se seleccionó aquellas moléculas con centros metálicos con cobre (II) y con valores reportados a una temperatura de 20 °C. Dado que cada molécula únicamente se encontraba representada por el número de ligantes distintos de agua, se realizó una búsqueda bibliográfica en las bases de datos; “SciFinder“, “Reaxys“ y en “The Cambridge Crystallographic Data Centre“ y se utilizó los artículos que proporcionaran información estructural tanto de cristalografía como espectroscópica. Posteriormente se elaboraron los archivos de entrada para el programa de Gaussian 16 [14] considerando las distintas configuraciones posibles del ligante en el compuesto de coordinación (cis y trans). Se realizaron cálculos de optimización con frecuencias a un nivel de teoría de M06-2X y una base 6-311++g(d,p), con un modelo de solvatación implícita de PCM, con agua como disolvente. A su vez, también se realizaron las optimizaciones con cálculos de frecuencias de las especies descritos en la Ecuación 3.1 (Ligante, Hexaaquacobre(II) y molécula de agua). Se procuró que como resultado de las optimizaciones ninguna de las estructuras presentará frecuencias imaginarias.



Cada uno de los equilibrios estudiados tiene como base la Ecuación 3.1. En donde n representa el número de ligantes a unirse a al centro metálico, q representa la carga con la que el ligante se une al metal, m representa el número de moléculas de agua presentes en el compuesto de coordinación.

Para el cálculo de la energía de formación de cada compuesto se utilizó la expresión en la Ecuación 3.2 y la Ecuación 3.3. Para la energía libre del agua es necesario considerar una corrección termodinámica para la utilización de las moléculas de agua que corresponden también al disolvente (Ecuación 3.4).

$$\Delta G_f^\circ = \Delta G_{comp(ac)}^\circ + (6 - m)\Delta G_{H_2O(l)}^\circ - \Delta G_{[Cu(H_2O)_6]_{(ac)}^{2+}}^\circ - n\Delta G_{nL_{(ac)}^{-q}}^\circ \quad (3.2)$$

$$\text{Log}\beta = \frac{-\Delta G_f^\circ}{2,303RT} \quad (3.3)$$

$$\Delta G_{H_2O(l)}^\circ = \Delta G_{H_2O(ac)}^\circ + RT \ln([H_2O]) \quad (3.4)$$

Para el cálculo de las propiedades atómicas se utilizó el conjunto de programas AIMALL [26], así como para obtener la gráfica atómica y molecular de cada uno de los centros metálicos de los compuestos de coordinación. En caso de que las gráficas atómicas fuesen distintas a la reportada para el cobre (II) en [45], se utilizó la búsqueda de puntos críticos del laplaciano contenido en AIMExt con un criterio de convergencia para considerar un punto crítico de 1 para "atractores no nucleares" y 1000 para "puntos críticos nucleares". Se utilizaron las coordenadas de los puntos críticos aledaños y el valor esperado del laplaciano para la identificación de los puntos críticos faltantes. Para el cálculo del AGD, en este trabajo sólo se tomaron los puntos de concentración y de dilución del cobre central de los compuestos de coordinación, esto a diferencia de lo reportado en [45] en donde también se utiliza la población electrónica del átomo de cobre. Esta simplificación del descriptor atómico se basa en que en el estudio descrito anteriormente se cuenta con un gran número de centros metálicos y en este proyecto solo se utilizó el cobre (II). Por lo tanto, el descriptor AGD se calculará con los puntos críticos de acuerdo con la Ecuación 3.5. Estos puntos se encuentran a una distancia aproximada de 0.5 a 0.6 Å del átomo de cobre. Un ejemplo de gráfica atómica del cobre se muestra en la Figura 3.1a.

$$AGD = \sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc} - \sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cd} \quad (3.5)$$

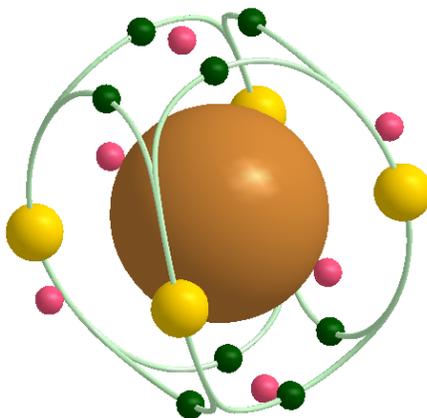
De igual manera se calcularon los puntos de concentración de los átomos del ligante enlazados al cobre y se tomó en cuenta el punto (3,+3) del enlace y se calculó los descriptores descritos en las Ecuaciones 3.6, 3.7 y 3.8.

$$\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(O) = \sum_{i=0}^{N_{atm_0}} \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(O) \quad (3.6)$$

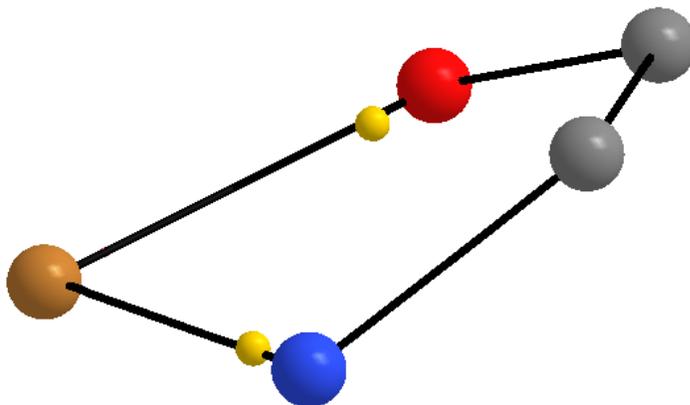
$$\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(N) = \sum_{i=0}^{N_{atm_N}} \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(N) \quad (3.7)$$

$$\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(NO) = \sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(O) + \sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(N) \quad (3.8)$$

Se desarrolló un código de Python para la rápida obtención de las propiedades deseadas contenidas en los archivos de salida de AIMALL y Gaussian 16. Posteriormente, se realizó un archivo de entrada del programa Codessa [25] con todas las propiedades, tanto termodinámicas como atómicas, para su análisis y para encontrar posibles correlaciones entre las constantes de formación y propiedades atómicas y el descriptor mencionado en [45] y algunas propiedades atómicas.



(a) Puntos críticos tomados en cuenta para este trabajo (Cu); 4 amarillos (3,+3), 8 verdes (3,+1) y 6 rosas (3,-1)



(b) Ejemplo del punto (3,+3) del enlace Cu-X tomado para este proyecto en el compuesto de Glicina ($n = 2$)

Figura 3.1: Ejemplo de las Gráfica Atómicas Estudiadas en este Trabajo

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1. Construcción de la Base Datos.

En la Tabla 4.1 se muestran el número total de moléculas calculadas de acuerdo con su geometría. En esta misma tabla se puede observar que la geometría que se encontró más reportada fue la octaédrica. Por otra parte, todas las moléculas que se optimizaron se encuentran descritas en la Tabla 4.2 junto con sus valores de n , q , m (de la Ecuación 3.1), la configuración y la geometría, así como las referencias de cada grupo de complejos. En la Figura 4.1 se muestran ejemplos de los tres tipos de geometrías que se utilizaron en este trabajo, así como los dos tipos de compuestos de coordinación que se optimizaron.

Tabla 4.1: Número de Estructuras

Geometría	Número de Moléculas
Cuadrada Plana	8
Pirámide Cuadrada	11
Octaédrica	39
Total	58

Tabla 4.2: Compuestos Estudiados

Ligante	n	q	m	Conf	Geom	Ref
Agua	6.0	0.0	6.0		Oct	[19]
Glicina	1.0	1.0	4.0		Oct	
	2.0	1.0	2.0	cis	Oct	[12, 41, 24, 57]
	2.0	1.0	2.0	trans	Oct	
Alanina	1.0	1.0	4.0		Oct	
	2.0	1.0	2.0	cis	Oct	[2, 31, 57]
	2.0	1.0	2.0	trans	Oct	
Valina	1.0	1.0	4.0		Oct	
	2.0	1.0	2.0	cis	Oct	[34, 5, 29]
	2.0	1.0	2.0	trans	Oct	
Leucina	1.0	1.0	4.0		Oct	
	2.0	1.0	2.0	cis	Oct	[35, 58, 57]
	2.0	1.0	2.0	trans	Oct	
Isoleucina	1.0	1.0	4.0		Oct	
	2.0	1.0	2.0	cis	Oct	[60, 6]
	2.0	1.0	2.0	trans	Oct	
Prolina	1.0	1.0	4.0		Oct	
	2.0	1.0	2.0	cis	Oct	[36]
	2.0	1.0	2.0	trans	Oct	
Triptófano	1.0	1.0	3.0		P.C	
	2.0	1.0	1.0	cis	P.C	[32, 57]
	2.0	1.0	1.0	trans	P.C	
Cicloleucina	1.0	1.0	2.0		C.P	
	2.0	1.0	0.0	cis	C.P	[4]
	2.0	1.0	0.0	trans	C.P	
Tirosina	1.0	1.0	3.0		P.C	[62, 22]

Continúa en la página siguiente

Tabla 4.2 – *Continuación*

Ligante	n	q	m	Configuración	Geometría	Ref
Tirosina	2.0	1.0	1.0	cis	P.C	[62, 22]
	2.0	1.0	1.0	trans	P.C	
β -alanina	1.0	1.0	4.0		Oct	[42]
	2.0	1.0	2.0	cis	Oct	
	2.0	1.0	2.0	trans	Oct	
Homoalanina	1.0	1.0	4.0		Oct	[46]
	2.0	1.0	2.0	cis	Oct	
	2.0	1.0	2.0	trans	Oct	
Histidina	1.0	1.0	2.0	glicina*	C.P	[15, 61, 50, 56, 1]
	1.0	1.0	2.0	histidina*	P.C	
	2.0	1.0	0.0	glicina*	C.P	
	2.0	1.0	0.0	histidina* & cis	Oct	
	2.0	1.0	0.0	histidina* & trans	Oct	
Fenilalanina	1.0	1.0	4.0		Oct	[57]
	2.0	1.0	2.0	cis	Oct	
	2.0	1.0	2.0	trans	Oct	
Ácido Aspártico	1.0	2.0	4.0		Oct	[7, 8]
	2.0	2.0	1.0	cis	P.C	
	2.0	2.0	1.0	trans	P.C	
Ácido Glutámico	1.0	2.0	4.0		Oct	[49, 40]
	2.0	2.0	2.0	cis	Oct	
	2.0	2.0	2.0	trans	Oct	
Treonina	1.0	1.0	2.0		C.P	[47, 53]
	2.0	1.0	0.0	cis	C.P	
	2.0	1.0	0.0	trans	C.P	
IDA	1.0	2.0	3.0		Oct	[57, 43]
	2.0	2.0	0.0	cis	Oct	

Continúa en la página siguiente

Tabla 4.2 – *Continuación*

Ligante	n	q	m	Configuración	Geometría	Ref
IDA	2.0	2.0	0.0	trans	Oct	[57, 43]
	1.0	2.0	2.0		P.C	
MIDA	2.0	2.0	0.0	cis	Oct	[11, 63]
	2.0	2.0	0.0	trans	Oct	
EDTA	1.0	4.0	0.0		Oct	[16, 33]
Glicina-Glicina	1.0	2.0	2.0		P.C	[27, 54]

Oct=Octaédrica, P.C=Pirámide de Base Cuadrada, C.P=Cuadrada Plana

*Tipo de Coordinación Predominante

Del total de ligantes que se estudiaron en este trabajo (20), 15 ingresan al complejo con una carga de -1, mientras que los 5 restante se enlazan al complejo con una carga de -2 ó -4 para el caso del EDTA. De los 20 ligantes utilizados, se encontró reportado que un total de 12 ligantes, se encuentran en una geometría de octaedro, mientras que 3 ligantes cristalizan en forma de pirámide de base cuadrada y 2 en una geometría de cuadrada plana. Para los 3 ligantes restantes se encontraron configuraciones mixtas entre las tres distintas geometrías. Los ligantes reportados en la Tabla 4.2 se coordinan al centro de cobre sólo a través de átomos de nitrógeno y/o de oxígeno de manera bidentada, a excepción de los ligantes: péptido de glicina, MIDA, IDA, que son ligantes tridentados y por EDTA que es un ligante hexadentado.

En la Tabla 4.3 se encuentran algunos de los compuestos de coordinación que se optimizaron junto con las distancias de los enlaces con el átomo de cobre y su comparación con los datos reportados. En el compuesto hexahidratado se puede observar que la diferencia entre el valor calculado y el reportado experimentalmente no supera el valor de 0.05 Å para los enlaces en posición ecuatorial. Sin embargo para los enlaces en la posición axial, el error para ambos enlaces axiales es 0.10 Å . De igual manera, en esta molécula se puede observar que las distancias en las posiciones ecuatoriales se alargan, mientras las posiciones axiales se acortan respecto a lo reportado experimentalmente. Esta tendencia prevalece en los compuestos con glicina y triptófano de la misma tabla. En esta tabla también se puede

observar que los enlaces de mayor error en la zona ecuatorial corresponden a los enlaces Cu-N como en los compuestos de glicina, triptófano, ciclopeucina, ácido aspártico, treonina y particularmente en el compuesto del péptido de glicina. En contraparte los enlaces de Cu-O ecuatoriales son los de menor error, a excepción de cuando se encuentran enlazados con moléculas de agua. El enlace de mayor error corresponde Cu-N del péptido de glicina, seguido del enlace Cu-O en posición axial de triptófano (equivalente a un 6.82 % de error), seguido por el enlace de Cu-O en posición axial del péptido de glicina (equivalente al 5.85 %), por lo tanto el resto de los enlaces presentados en la tabla se encuentran por debajo de este nivel de error y en consecuencia se puede afirmar que el error que presenta el método para el cálculo de distancias de enlaces entre los átomos coordinados y el cobre no es significativo.

Tabla 4.3: Algunas Distancias de Enlace Entre Cobre y el Átomo X de los Compuestos Estudiados

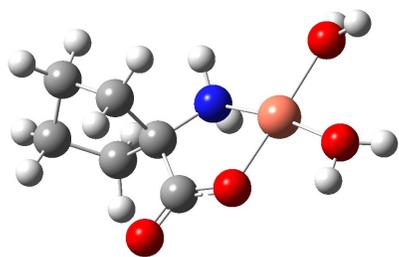
Ligante	n	Conf	X	Å(cal)	Å(exp)	Error	Ref
Agua	6	N/A	O	2.02	1.97	0.05	[19]
			O	2.02	1.99	0.03	
			O	2.02	1.97	0.05	
			O	2.02	1.99	0.03	
			$O(ax)$	2.22	2.32	0.10	
			$O(ax)$	2.22	2.32	0.10	
Glicina	2	Cis	O	1.98	1.95	0.03	[12, 13]
			N	2.07	1.98	0.09	
			O	1.99	1.94	0.05	
			N	2.07	2.02	0.05	
			$O_{H_2O}(ax)$	2.37	2.40	0.03	
Triptófano	2	Trans	$O_{H_2O}(ax)$	2.41	2.40	0.01	[32]
			O	1.97	1.94	0.03	
			N	2.06	1.99	0.07	

Continúa en la página siguiente

Tabla 4.3 – *Continuación*

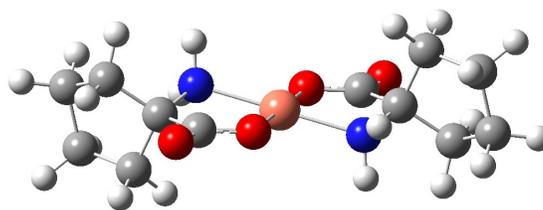
Ligante	n	Configuración	Enlace	Å(cal)	Å(exp)	Error	Ref
Triptófano	2	Trans	O	1.96	1.92	0.04	[32]
			N	2.05	2.00	0.05	
			$O_{H_2O}(ax)$	2.32	2.49	0.17	
Cicloleucina	2	Trans	N	2.04	1.98	0.06	[4]
			O	1.94	1.91	0.03	
			N	2.04	1.98	0.06	
			O	1.94	1.91	0.03	
Ácido Aspártico	1	N/A	O	1.96	1.96	0.00	[7]
			N	2.03	2.00	0.03	
			$O_{H_2O}(eq)$	2.05	1.95	0.10	
			$O_{H_2O}(eq)$	2.06	1.95	0.10	
Treonina	2	Trans	$O_{H_2O}(ax)$	2.36	2.31	0.05	[47]
			O	1.95	1.94	0.01	
			N	2.05	1.97	0.08	
			O	1.94	1.96	0.02	
Glicina-Glicina	1	N/A	N	2.04	1.98	0.06	[54]
			O	1.93	1.97	0.04	
			N	2.11	1.87	0.24	
			N	2.06	2.02	0.04	
			O	2.01	1.97	0.04	
			$O(ax)$	2.25	2.39	0.14	

Los átomos están enlazados ecuatorialmente al cobre a menos que se indique lo contrario



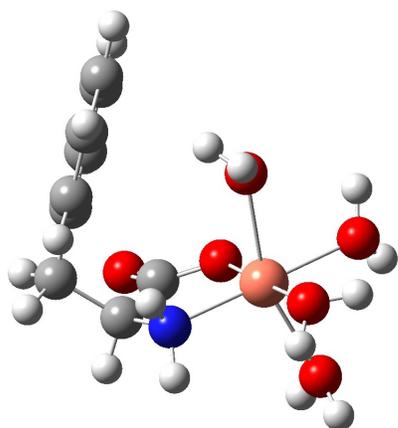
(a) Cicloleucina ($n = 1$)

Cuadrada Plana



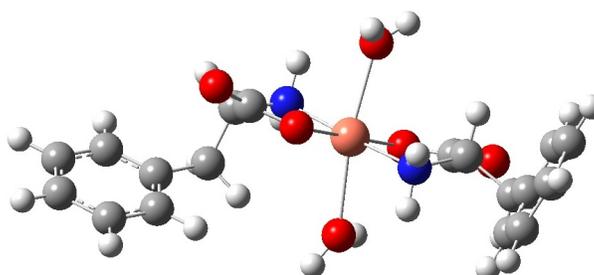
(b) Cicloleucina ($n = 2$)

Cuadrado Plana



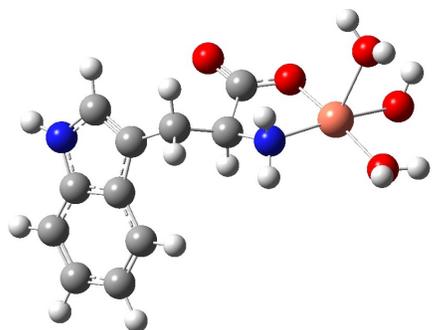
(c) Fenilalanina ($n = 1$)

Octaédrico



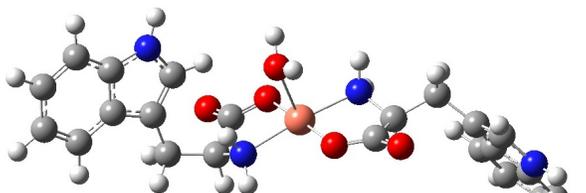
(d) Fenilalanina ($n = 2$)

Octaédrico



(e) Triptófano ($n = 1$)

Pirámide Cuadrada



(f) Triptófano ($n = 2$)

Pirámide Cuadrada

Figura 4.1: Ejemplos de las Estructuras Utilizadas

Las tendencias descritas anteriormente, también están presentes cuando se analizan todas las distancias de enlaces entre el cobre y el átomo coordinado a éste, de acuerdo con la Tabla 4.4, en donde se presentan los promedios de enlace para cada tipo de átomo en cada geometría que se utilizó en este trabajo. Las distancias promedio de enlaces de los átomos ecuatoriales se encuentran elongados respecto a las distancias promedio reportadas en [38] y [39] en todas las geometrías de los compuestos de coordinación, por otra parte los enlaces axiales se encuentran elongados en las geometrías de pirámide de base cuadrada y la octaédrica. De igual manera, el error en los enlaces de tipo ecuatorial Cu-N es mayor que de los enlaces Cu-O, en las geometrías de pirámide cuadrada y octaédrica. En el caso de la geometría cuadrada plana, el enlace con mayor error es el correspondiente al Cu-O ecuatorial, por una mínima diferencia de 0.01 Å con Cu-N. Para la geometría de pirámide de base cuadrada se observa que el mayor error promedio en su estructura se encuentra en el enlace de Cu-O para las posiciones axiales con un error de 0.06 Å y su menor error se encuentra en los enlaces Cu-O en posición ecuatorial con un valor de 0.01 Å. La estructura octaédrica presenta su mayor error promedio en los enlaces Cu-O de tipo axial, con un error de 0.13 Å para este tipo de enlaces y su menor error en los enlaces Cu-O en posición ecuatorial con un valor de 0.01 Å. Dado lo anterior se puede afirmar que en el cálculo estructural de los compuestos de coordinación estudiados, el principal error en las distancias de enlaces se encuentra en las posiciones axiales, y el menor error se encuentra en las distancias de enlace Cu-O en la posición ecuatorial. Los resultados anteriores muestran que el modelo y la base utilizada es capaz de predecir de manera precisa las interacciones que influyen la separación entre los átomos de cobre y oxígeno en las posiciones ecuatoriales de cada una de las moléculas, así como las interacciones de cobre con nitrógeno de la misma posición. El mayor error del modelo y la base se encuentra en la descripción de los enlaces axiales Cu-O. Los errores en las distancias de enlace pueden estar asociados a la solvatación que se utilizó en este proyecto.

Tabla 4.4: Promedios de Enlace de los Sistemas Estudiados

Enlace	Posición	Cal(Å)	Exp (Å)	Error	Geometría
<i>Cu – O</i>	Ecuatorial	1.96	1.91	0.05	Cuadrada Plana
<i>Cu – N</i>	Ecuatorial	2.04	2.00	0.04	Cuadrada Plana
<i>Cu – O</i>	Ecuatorial	1.98	1.97	0.01	Pirámide Cuadrada
<i>Cu – N</i>	Ecuatorial	2.06	2.01	0.05	Pirámide Cuadrada
<i>Cu – O</i>	Axial	2.28	2.22	0.06	Pirámide Cuadrada
<i>Cu – O</i>	Ecuatorial	2.00	1.99	0.01	Octaédrica
<i>Cu – N</i>	Ecuatorial	2.07	2.02	0.05	Octaédrica
<i>Cu – O</i>	Axial	2.38	2.51	0.13	Octaédrica
<i>Cu – N</i>	Axial	2.37	2.32	0.05	Octaédrica

Datos experimentales en cristal, de las referencias [38] y [39]

4.2. Constantes de Formación

En la Tabla 4.5 se presentan las energías libres de formación de cada uno de los compuestos de coordinación de cobre (II) junto con los valores de $Log\beta$ calculados y experimentales con sus respectivos errores.

Tabla 4.5: Información del ΔG° de los Equilibrios

Ligante	<i>n</i>	Conf	$\Delta G_{f_{cal}}^\circ$ **	$Log\beta_{cal}$	$Log\beta_{exp}$	Error
Glicina	1.0		-28.44	20.85	8.15	12.27
	2.0	cis	-52.78	38.68	15.03	23.11
	2.0	trans	-55.31	40.54	15.03	24.97
Alanina	1.0		-29.15	21.36	8.13	12.81
	2.0	cis	-54.31	39.80	14.90	24.36
	2.0	trans	-55.02	40.33	14.90	24.88
Valina	1.0		-30.04	22.02	8.11	13.48

Continúa en la página siguiente

Tabla 4.5 – *Continuación*

Ligante	n	Conf	$\Delta G_{f_{cal}}^{\circ}$ **	$Log\beta_{cal}$	$Log\beta_{exp}$	Error
Valina	2.0	cis	-52.87	38.75	14.90	23.31
	2.0	trans	-54.26	39.77	14.90	24.33
Leucina	1.0		-29.72	21.78	8.11	13.24
	2.0	cis	-55.52	40.70	15.00	25.14
	2.0	trans	-55.67	40.80	15.00	25.24
Isoleucina	1.0		-27.72	20.32	8.40	11.49
	2.0	cis	-50.19	36.79	15.40	20.84
	2.0	trans	-51.68	37.88	15.40	21.94
Prolina	1.0		-33.77	24.75	8.83	15.50
	2.0	cis	-62.51	45.82	16.40	28.88
	2.0	trans	-64.29	47.12	16.40	30.18
Triptófano	1.0		-25.46	18.66	8.25	9.98
	2.0	cis	-50.94	37.33	15.40	21.39
	2.0	trans	-54.78	40.15	15.40	24.21
Cicloleucina	1.0		-23.79	17.43	8.63	8.38
	2.0	cis	-53.71	39.37	15.92	22.91
	2.0	trans	-55.69	40.82	15.92	24.36
Tirosina	1.0		-24.20	17.74	7.81	9.50
	2.0	cis	-54.98	40.30	14.74	25.02
	2.0	trans	-55.62	40.77	14.74	25.49
β -alanina	1.0		-30.72	22.52	7.04	15.05
	2.0	cis	-50.02	36.66	12.54	23.58
	2.0	trans	-55.78	40.88	12.54	27.80
Homoalanina	1.0		-28.97	21.24	8.07	12.82
	2.0	cis	-54.62	40.03	14.85	24.72
	2.0	trans	-54.49	39.94	14.85	26.86
Histidina	1.0	glicina*	-21.06	15.44	10.20	4.81

Continúa en la página siguiente

Tabla 4.5 – *Continuación*

Ligante	n	Conf	$\Delta G_{f_{cal}}^{\circ}$ **	$Log\beta_{cal}$	$Log\beta_{exp}$	Error
Histidina	1.0	histidina*	-34.20	25.06	10.20	14.44
	2.0	glicina*	-51.16	37.49	18.10	18.85
	2.0	histidina * & cis	-68.84	50.46	18.10	31.81
	2.0	histidina* & trans	-67.72	49.64	18.10	31.00
Fenilalanina	1.0		-29.91	21.92	7.86	13.63
	2.0	cis	-55.88	40.96	14.77	25.73
	2.0	trans	-53.04	38.87	14.77	23.64
Ácido Aspártico	1.0		-33.63	24.65	8.89	15.01
	2.0	cis	-62.08	45.50	15.93	28.72
	2.0	trans	-57.59	42.21	15.93	25.42
Ácido Glutámico	1.0		-31.43	23.03	7.86	14.42
	2.0	cis	-63.13	46.27	14.16	31.26
	2.0	trans	-63.83	46.78	14.16	31.77
Treonina	1.0		-23.69	17.37	8.01	8.93
	2.0	cis	-51.94	38.07	14.69	22.84
	2.0	trans	-54.13	39.67	14.69	24.44
IDA	1.0		-50.04	36.67	10.57	25.35
	2.0	cis	-87.73	64.30	16.54	46.91
	2.0	trans	-85.34	62.55	16.54	45.15
MIDA	1.0		-50.35	36.91	11.04	25.11
	2.0	cis	-77.32	56.67	17.76	38.06
	2.0	trans	-79.49	58.26	17.76	39.65
EDTA	1.0		-80.16	58.76	17.50	39.54
Glicina-Glicina	1.0		-14.42	10.57	5.50	4.31

* Coordinación Predominante

** Datos en $\frac{kcal}{mol}$

En la Tabla 4.5 se puede observar que en todos los casos presentados el método y la base sobrestiman de manera considerable el valor numérico de $\text{Log } \beta$. El error para los compuestos con $n = 1$ es menor que para aquellos con $n = 2$, siendo el error para estos últimos hasta el doble de para los complejos con $n = 1$ y en los ligantes de triptófano, cicloleucina, tirosina, el valor es, aproximadamente, hasta tres veces superior. Los valores de las constantes de formación calculadas con ligantes bidentados oscilan entre los valores de 15.44-24.75 para $n = 1$ en contraparte con sus valores reportados que oscilan entre 7.04-10.20. Para $n = 2$ los valores calculados oscilan entre 36.66-50.45 en contraparte con los experimentales que oscilan 14.85-18.10. Lo anterior muestra que las constantes de formación calculadas son aproximadamente tres veces el valor reportado para todos los compuestos de coordinación. En los compuestos de coordinación con dos ligantes ($n = 2$) la configuración más favorecida para los ligantes homoalanina, histidina, fenilalanina, ácido aspártico e IDA, es cis, mientras que para el resto de los ligantes la configuración más favorecida es la configuración trans. Por otra parte, para las moléculas con geometría octaédrica con $n = 1$ la molécula con menor energía libre de formación corresponde a la estructura de EDTA, con $-80.16 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, seguida del complejo de MIDA con $-50.35 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ y del complejo de prolina con $-33.77 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, los complejos de ácido aspártico y de ácido glutámico con valores de -33.63 y de $-31.43 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, respectivamente. Lo anterior se explica por qué los compuestos de EDTA y MIDA son tridentados a diferencia de la mayoría de las moléculas de este estudio, por otra parte los ligantes ácidos posteriores son de mayor energía de formación dado el grupo ácido doble en su estructura. Las demás estructuras octaédricas con $n = 1$ se clasifican de acuerdo con la longitud su grupo unido a la estructura básica de glicinia. Esta misma tendencia aplica para las moléculas en configuración de pirámide de base cuadrada, siendo la de menor energía de formación el complejo de MIDA y el de mayor energía el complejo con el péptido de glicina con valores de $-50.35 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ y $-14.42 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ respectivamente. La molécula con ligante de cicloleucina es la de menor energía para las estructuras cuadradas planas con $n = 1$ con un valor de $-23.79 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ en contraparte de la molécula con histidina, que es la de mayor energía para este tipo de compuestos con un valor de $-21.06 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Para los complejos de tipo octaédrico en configuración cis, la estructura con menor energía de formación calculada es la que contiene al ligante de IDA seguida de la

estructura que contiene a los ligantes de MIDA, ácido glutámico y prolina. De esta forma, esta configuración sigue las tendencias de estabilidad similares de las estructuras con $n = 1$. Para la geometría de pirámide de base cuadrada en configuración cis, la estructura de menor energía de formación es la que contiene al ligante de ácido aspártico con un valor de $-62.08 \frac{kcal}{mol}$, seguido de la estructura con el ligante de tirosina. Para las estructuras en forma de cuadro planos con configuración cis, sigue la misma tendencia que para su contraparte con un solo ligante, así la estructura de menor energía de formación es la que contiene a la cicloleucina, seguida de la que contiene treonina con valores de -53.71 y $51.94 \frac{kcal}{mol}$. Dada la similitud entre las configuraciones cis y trans, las tendencias presentadas anteriormente también aplican para las moléculas en configuración trans.

Tabla 4.6: Errores Promedio del Cálculo de $Log\beta$

Geometría	n	Conf	$ Log\beta_{exp} - Log\beta_{cal} _{prom}$
Oct	1.0		16.51
Oct	2.0	cis	28.14
Oct	2.0	trans	28.95
P.C	1.0		12.67
P.C	2.0	cis	25.04
P.C	2.0	trans	25.04
C.P	1.0		7.37
C.P	2.0	cis	22.87
C.P	2.0	trans	24.40

Oct=Octaédrica, P.C=Pirámide de Base Cuadrada

C.P=Cuadrada Plana

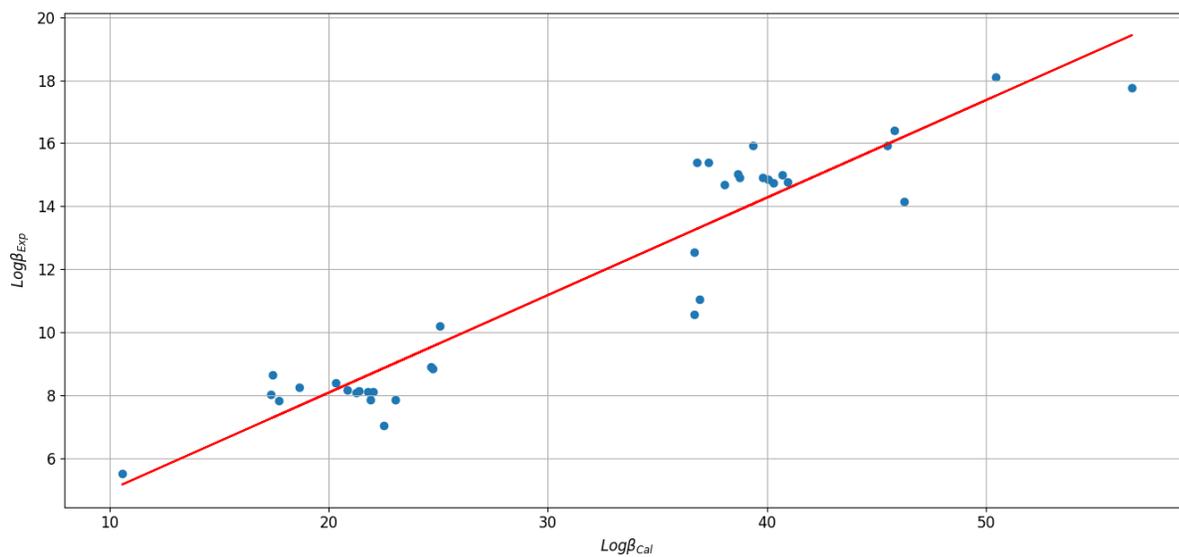
En la Tabla 4.6 es notable que el valor de error para el $Log\beta_{cal}$ es menor cuando el número de ligantes distintos de agua en la molécula es de $n = 1$ y a su vez este error va descendiendo conforme el número de coordinación de la estructura. Así el error promedio máximo de los complejos con $n = 1$ se encuentra en las configuraciones octaédricas con un valor de 16.51 y disminuye para las estructuras de pirámides de base cuadradas y cuadrada plana (12.67 y 7.37, respectivamente). Por otro lado, para los compuestos de

coordinación con $n = 2$, en las tres geometrías estudiadas el error asociado a $Log\beta_{cal}$ es mayor para las configuraciones de tipo trans que para las de tipo cis, a excepción de las geometrías de pirámides de bases cuadrada, en donde el error asociado es el mismo para ambas geometrías. Al igual que en los compuestos con $n = 1$, cuando hay un más de un ligante, el error va disminuyendo conforme el número de coordinación de la molécula, para ambas configuraciones el error es mayor en las estructuras octaédricas con un valor de 28.14 y 28.95 para cis y trans, respectivamente. Mientras que el error promedio más pequeño de las tres geometrías son las cuadradas planas en donde el error es de 22.87 y 24.40 para las configuraciones cis y trans, respectivamente. Lo descrito anteriormente muestra que el error en el cálculo de la constante de formación en compuestos de coordinación se propaga de acuerdo con el número de ligantes que se encuentren en la molécula así como en la geometría que adquiera esa molécula.

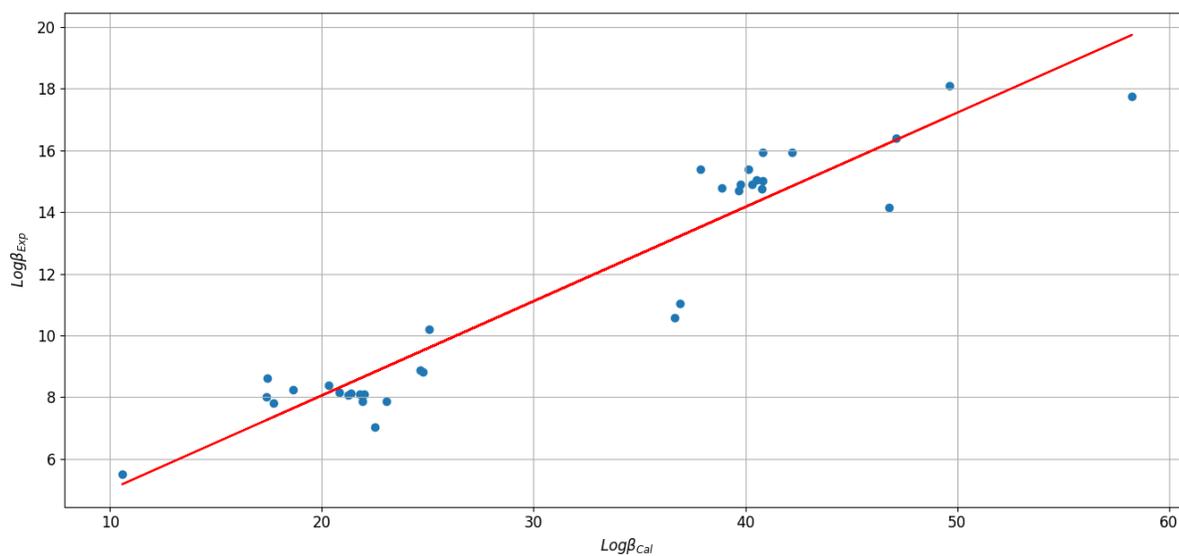
Tabla 4.7: Parámetros Estadísticos de las Correlaciones entre $Log\beta_{exp}$ y $Log\beta_{cal}$

Figura	4.2a	4.2b
Conf:	$n = 1$ y $n = 2$ (Cis)	$n = 1$ y $n = 2$ (Trans)
R^2	0.9027	0.9100
CV_{R^2}	0.8913	0.8970
F	314.9457	323.9050
E.E	1.1452	1.1186
E.M	2.672	2.5790
Moléculas	36	36
Coef: $Log\beta_{cal}$	0.3098	0.3054
Intersección	1.8821	1.9478

Se encuentra reportado que el uso de DFT para el cálculo de energías libres de formación de compuestos de coordinación es insuficiente por si sólo para reproducir de manera exacta valores experimentales [20, 18]. Para esta sección, se utilizarán correlaciones entre los valores calculados y experimentales. Las mejores correlaciones obtenidas se reportan de manera gráfica en la Figura 4.2 y sus parámetros estadísticos en la Tabla 4.7. En estas



(a) Correlación de $\text{Log}\beta_{cal}$ y $\text{Log}\beta_{exp}$ para $n = 1$ y $n = 2$ con configuración Cis ($R^2 = 0,9027$, con 36 compuestos)



(b) Correlación de $\text{Log}\beta_{cal}$ y $\text{Log}\beta_{exp}$ para $n = 1$ y $n = 2$ con configuración Trans ($R^2 = 0,9100$, con 36 compuestos)

Figura 4.2: Correlaciones entre $\text{Log}\beta_{cal}$ y $\text{Log}\beta_{exp}$

se puede observar que el coeficiente de correlación lineal de los dos modelos propuestos es superior a un valor de 0.90, mostrando que el error presente en las constantes de formación calculadas es sistemático y por tanto hay una relación estadística con las experimentales. Como se discutió anteriormente las constantes de formación calculadas eran aproximadamente tres veces mayor a las reportadas, implicando que las constantes calculadas son aproximadamente el 30 % de las experimentales. En la Tabla 4.7 se confirma esta tendencia al observar que la pendiente entre las relaciones entre $\text{Log}\beta_{exp}$ y $\text{Log}\beta_{exp}$ es igual a un valor de 0.3098 y 0.3054, respectivamente para las configuraciones de cis y trans. En la misma tabla se puede apreciar que la prueba de significancia de la regresión lineal es de un valor alto y por consiguiente, el descriptor si tiene una relación clara entre los datos calculados y los reportados experimentalmente. De igual manera este valor es superior por 9 unidades para las configuraciones trans que para la configuración cis. Lo anterior, junto con un valor de correlación para las configuraciones trans ligeramente mayor, muestra que estas configuraciones correlacionan ligeramente mejor que con las cis. En esta misma tabla se puede observar que el valor de validación cruzada es ligeramente inferior al factor de correlación, indicando que el modelo servirá para predecir nuevos datos no reportados. El error estándar que presenta estos modelos es de 1.1452 y 1.1186 para cis y trans, respectivamente, implica que el error en el cálculo de la energía libre de formación con este modelo es de aproximadamente $-1.54 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ con configuración cis y de $-1.50 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ con configuración trans.

A pesar de que el modelo propuesto en la Tabla 4.7 tiene un error relativamente bajo, resulta poco explicativo respecto a los factores de estructura y reactividad de cada uno de los compuestos de coordinación que influye en el valor de la constante. Por ello en este trabajo se busca correlacionar propiedades atómicas referidas al átomo central de cobre de cada molécula.

4.3. Propiedades Atómicas

En la Tabla 4.8 se presentan las seis propiedades atómicas que se utilizaron. Todas estas propiedades están referidas respecto al átomo central de cobre. Al realizar una inspección visual del eigenvector correspondiente al valor del cuadrupolo reportado en la Tabla 4.8 (Figura 4.3), se observó que éste apunta hacia los enlaces axiales en todos los compuestos de coordinación. En la Figura 4.3 se muestra la dirección en la que apunta el vector propio para las estructuras octaédricas (Fig 4.3a), las estructuras cuadradas planas (Fig 4.3b), y para las geometrías de pirámides de base cuadrada. En esta última geometría el vector propio puede apuntar hacia la dirección del enlace axial de la pirámide o contrario a éste (Figura 4.3c y 4.3d, respectivamente). Los complejos con geometría de pirámide cuadrada cuyo eigenvector apunta a un enlace son: triptófano ($n = 2$, cis), tirosina ($n = 2$, cis y trans), histidina ($n = 1$, configuración: histidina) y la estructura de glicina-glicina. Por otro lado las estructuras que apuntan hacia el sentido contrario de un enlace son: triptófano ($n = 1$), triptófano ($n = 2$, trans), cicloleucina (todas las configuraciones), tirosina ($n = 2$, cis y trans), histidina ($n = 1$, glicina e $n = 2$, glicina), ácido aspártico ($n = 2$, todas las configuraciones), treonina (todas las configuraciones) y MIDA ($n = 1$). En la Tabla 4.8 se puede observar que los valores asociados al primer valor propio del cuadrupolo de todos los compuestos de coordinación son menores a cero. Lo anterior implica una concentración de la densidad electrónica hacia los enlaces axiales y un cambio de la esfericidad en ese eje a una estructura similar a lo presentado en la Figura 2.1a (Prolato). En esta misma tabla se observa que el valor del primer eigenvalor del cuadrupolo del átomo central de cobre es mayor con $n = 1$ en comparación al mismo valor cuando $n = 2$. Esta tendencia aplica para la mayoría de los ligantes a excepción de histidina, IDA y MIDA, esto implica que estos ligantes concentran en menor medida la densidad electrónica que la molécula de agua coordinada. Esto se puede comprobar con los valores de ΔQ_1 de estos compuestos, dado que en el resto de las moléculas este valor es inferior a -0.4 u. a y en estos compuestos es superior a este valor. Para las configuraciones con $n = 2$ se observa que la configuración trans es la de menor valor del eigenvalor del cuadrupolo a excepción de las moléculas con los ligantes de valina, leucina y β -alanina en configuración cis que no cumplen la tendencia anterior. Para las

estructuras con geometría octaédrica y $n = 1$ se sigue el siguiente patrón (en términos del valor del cuadrupolo): IDA < ácido aspártico < homoalanina < β -alanina < glicina < ácido glutámico < fenilalanina < prolina < leucina < alanina < valina < isoleucina < EDTA. De esta forma, esta tendencia es dependiente en el volumen de las cadenas laterales, así grupos voluminosos aumentan el valor de Q_1 . Para $n = 1$ en geometría de pirámide de base cuadrada se sigue la siguiente tendencia respecto al valor del valor propio del cuadrupolo: MIDA < tirosina < triptófano < glicina-glicina < histidina. Las primeras tres moléculas de la secuencia anterior tienen un eigenvector que apunta contrario a un enlace axial, mientras que las últimas dos su eigenvector apunta hacia el enlace axial de la pirámide. Lo anterior muestra que los ligantes de histidina y el péptido de glicina modifican en menor medida la densidad electrónica en el eje de los enlaces axiales, así como también muestra que cuando los vectores propios del cuadrupolo apuntan hacia un enlace son de mayor tamaño que cuando apuntan contrario a un enlace. Para la estructura cuadra plana con $n = 1$ la secuencia es cicloleucina < treonina < histidina (glicina), mostrando cierta tendencia a valores más negativos con estructuras con menos insaturaciones. Para los complejos con más de un ligante y con geometría octaédrica, se sigue una tendencia inversa siendo el complejo con el ligante de leucina el que tiene el menor valor con -1.5060 u. a y -1.4743 u. a para las configuraciones cis y trans respectivamente y con el mayor valor de IDA con -1.2319 u. a y -1.3310 u. a. Para las moléculas con geometría de pirámide de base cuadrada la tendencia también es inversa dado que sigue la secuencia tanto para cis como para trans de : ácido aspártico < triptófano < tirosina. La misma tendencia aplica para las moléculas cuadradas planas con una secuencia de valores de: treonina < cicloleucina. De esta forma entre más larga o insaturada se encuentre la cadena del aminoácido, mayor será el valor que tenga para el valor propio del cuadrupolo en complejos con más de un ligante. En la misma tabla se puede observar que las diferencias entre el valor propio del cuadrupolo del complejo correspondiente y el valor del complejo $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ son negativas para todos los casos, implicando que la concentración de la densidad electrónica incrementa del complejo hexahidratado al resto de los compuestos de coordinación. De igual manera, en la mayoría de los compuestos de coordinación el valor de ΔQ_1 son mayores de -0.9 u. a con excepción de los ligantes cicloleucina y treonina, que son menor a -1.0 u. a y por lo

tanto estos son los compuestos de mayor cambio respecto al complejo hexahidratado.

Las poblaciones electrónicas totales del átomo central de cobre presentadas en la Tabla 4.8 son superiores a los 27 electrones para todos los compuestos estudiados, de igual manera la población α electrónica es superior a los 14 electrones mientras que la población β es superior a los 13 electrones, pero inferiores a 13.45 electrones. En esta tabla se puede observar que la población total del átomo de cobre es mayor en las estructuras donde $n = 2$ que en $n = 1$, a excepción del ligante de MIDA. Por otro lado, el valor de población electrónica total con respecto al complejo de $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ indica que el cobre con todos los ligantes de la Tabla 4.8 tiene un mayor número de electrones que su contraparte hexahidratada. De igual manera se puede observar que la diferencia aumenta conforme va aumentando el número de ligantes en la estructura. Dado que el cambio de población electrónica total de cada compuesto de coordinación cuando $n = 1$ se encuentra en el rango de 0.1067 electrones a 0.1917 electrones; el cambio entre el primero y el segundo equilibrio es considerablemente menor que entre el complejo hexahidratado y el primer equilibrio. Lo anterior implica que el átomo central de cobre va ganando población electrónica de los ligantes conforme el número de éstos aumenta, pero el mayor cambio de población electrónica se presenta del complejo $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ al complejo $[CuL(H_2O)_m]$. Para los equilibrios con más de un ligante, la configuración que tiene la mayor población electrónica es la cis para los compuestos con los ligantes: glicina, alanina, valina, isoleucina, prolina, triptófano, β -alanina, histidina, ácido glutámico e IDA. Para los ligantes: leucina, cicloleucina, tirosina, homoalanina, fenilalanina, ácido aspártico y treonina la población electrónica es mayor para la configuración trans. Las tendencias anteriores muestran que no hay una configuración en particular que favorezca la donación electrónica de los ligantes al átomo central de cobre.

Al comparar los valores de ΔN_α y ΔN_β se puede observar que el cambio de la población β es mayor que el cambio α en todos los complejos estudiados, estos valores también incrementan con el número de ligantes en todos los casos estudiados. La tendencia anterior implica que la mayor contribución al aumento de la población electrónica total del átomo de cobre es de electrones de tipo β , con menores contribuciones en electrones de tipo α . Pa-

ra los compuestos de coordinación con geometría octaédrica e $n = 1$, la tendencia de menor a mayor población electrónica total es: valina <IDA <alanina <homoalanina <fenilalanina <isoleucina <leucina <ácido glutámico < β -alanina <glicina <prolina <ácido aspártico <EDTA. Para las moléculas con geometría de pirámide de base cuadrada la tendencia sigue: triptófano <tirosina <histidina (configuración histidina) <MIDA <glicina-glicina. Mientras que la tendencia para la estructura cuadrada plana es: treonina <histidina (conf:glicina) <cicloleucina. Para los compuestos de coordinación con más de un ligante no hay tendencia general entre las configuraciones cis y trans para la geometría octaédrica. Para las estructuras de tipo de pirámides de base cuadrada, la tendencia general respecto al valor de la población electrónica total es: tirosina <triptófano <ácido aspártico, mostrando así una tendencia similar a los equilibrios con $n = 1$. Para los complejos en estructura cuadrada plana se sigue la tendencia: histidina (conf: histidina) <treonina <cicloleucina que es una tendencia inversa respecto a su contraparte con $n = 1$. Las tendencias anteriores son dispersas, por lo que una explicación de que aspectos estructurales en los ligantes favorecen el aumento de la población electrónica es incierta.

En la Tabla 4.9 se puede observar que el valor asociado al primer valor propio del tensor de cuadrupolo disminuye conforme aumenta el número de ligantes (n). Así, en todas las geometrías de la tabla, el valor es menor cuando $n = 2$ que cuando $n = 1$. Este valor, también, disminuye conforme la geometría, así las estructuras octaédricas serán de mayor valor propio del cuadrupolo en los enlaces axiales. Por otro lado, las moléculas que presentan el menor valor son las estructuras cuadradas planas. Cuando se comparan estas tendencias con los datos con la referencia de $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (Tabla 4.10) se puede observar que en todos los casos, el valor de la diferencia promedio es negativo, implicando que el cambio estructural del complejo $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ al complejo con la estructura correspondiente, conlleva una concentración de la densidad electrónica en las posiciones axiales. De igual manera, dado que la diferencia implica el cambio respecto al complejo hexahidratado, los valores correspondientes al cuadrupolo de la Tabla 4.10 disminuirán conforme la geometría que presenta. Así las estructuras de tipo de cuadrado plano serán las que tengan el mayor cambio.

Tabla 4.8: Propiedades Atómicas del Átomo Central de Cobre (II)

Ligante	n	Conf	Q_1	N_T	N_α	N_β	ΔQ_1	ΔN_T	ΔN_α	ΔN_β
	1.0		-1.2289	27.6030	14.2238	13.3792	-0.2436	0.0926	0.0237	0.0689
Glicina	2.0	cis	-1.3391	27.6529	14.2398	13.4130	-0.3537	0.1425	0.0398	0.1027
	2.0	trans	-1.3659	27.6513	14.2389	13.4124	-0.3806	0.1410	0.0389	0.1021
	1.0		-1.1914	27.5980	14.2220	13.3760	-0.2060	0.0877	0.0220	0.0657
Alanina	2.0	cis	-1.3917	27.6542	14.2381	13.4161	-0.4064	0.1439	0.0380	0.1058
	2.0	trans	-1.4148	27.6532	14.2385	13.4147	-0.4295	0.1428	0.0384	0.1044
	1.0		-1.1808	27.5916	14.2195	13.3721	-0.1954	0.0812	0.0195	0.0618
Valina	2.0	cis	-1.4205	27.6559	14.2389	13.4171	-0.4351	0.1456	0.0388	0.1067
	2.0	trans	-1.4107	27.6541	14.2376	13.4166	-0.4254	0.1438	0.0375	0.1062
	1.0		-1.2015	27.6002	14.2213	13.3789	-0.2161	0.0898	0.0213	0.0685
Leucina	2.0	cis	-1.5060	27.6555	14.2388	13.4167	-0.5207	0.1451	0.0387	0.1064
	2.0	trans	-1.4743	27.6569	14.2387	13.4182	-0.4889	0.1466	0.0387	0.1079
	1.0		-1.1806	27.6001	14.2215	13.3786	-0.1953	0.0897	0.0215	0.0683
Isoleucina	2.0	cis	-1.4070	27.6572	14.2385	13.4187	-0.4217	0.1468	0.0384	0.1084
	2.0	trans	-1.4292	27.6546	14.2374	13.4172	-0.4439	0.1442	0.0373	0.1069
	1.0		-1.2044	27.6041	14.2221	13.3819	-0.2190	0.0937	0.0221	0.0716
Prolina	2.0	cis	-1.4041	27.6619	14.2408	13.4211	-0.4187	0.1515	0.0408	0.1107

Continúa en la página siguiente

Tabla 4.8 – *Continuación*

Ligante	n	Conf	Q_1	N_T	N_α	N_β	ΔQ_1	ΔN_T	ΔN_α	ΔN_β
Prolina	2.0	trans	-1.4045	27.6553	14.2371	13.4182	-0.4192	0.1449	0.0370	0.1079
	1.0		-1.7009	27.6127	14.2208	13.3918	-0.7155	0.1023	0.0208	0.0815
	2.0	cis	-1.8850	27.6713	14.2407	13.4306	-0.8996	0.1609	0.0406	0.1203
Triptófano	2.0	trans	-1.9022	27.6713	14.2408	13.4305	-0.9169	0.1609	0.0408	0.1202
	1.0		-2.2367	27.6160	14.2136	13.4025	-1.2514	0.1057	0.0135	0.0922
Cicloleucina	2.0	cis	-2.4541	27.6872	14.2402	13.4470	-1.4688	0.1768	0.0401	0.1367
	2.0	trans	-2.4913	27.6895	14.2407	13.4488	-1.5059	0.1792	0.0407	0.1385
Tirosina	1.0		-1.7043	27.6137	14.2216	13.3921	-0.7190	0.1033	0.0216	0.0818
	2.0	cis	-1.8212	27.6661	14.2390	13.4271	-0.8359	0.1557	0.0389	0.1168
	2.0	trans	-1.8518	27.6681	14.2396	13.4285	-0.8665	0.1577	0.0396	0.1181
β -alanina	1.0		-1.2382	27.6004	14.2217	13.3787	-0.2529	0.0900	0.0216	0.0684
	2.0	cis	-1.4411	27.6507	14.2352	13.4155	-0.4558	0.1403	0.0352	0.1052
	2.0	trans	-1.4348	27.6462	14.2347	13.4114	-0.4494	0.1358	0.0347	0.1011
Homoalanina	1.0		-1.2397	27.5981	14.2205	13.3775	-0.2543	0.0877	0.0205	0.0672
	2.0	cis	-1.3693	27.6509	14.2369	13.4141	-0.3840	0.1405	0.0368	0.1037
	2.0	trans	-1.3893	27.6515	14.2369	13.4146	-0.4039	0.1411	0.0369	0.1043
Histidina	1.0	glicina*	-2.2208	27.6144	14.2127	13.4018	-1.2355	0.1040	0.0126	0.0914
	1.0	histidina*	-1.5766	27.6210	14.2295	13.3915	-0.5913	0.1106	0.0294	0.0812

Continúa en la página siguiente

Tabla 4.8 – *Continuación*

Ligante	n	Conf	Q_1	N_T	N_α	N_β	ΔQ_1	ΔN_T	ΔN_α	ΔN_β
Histidina	2.0	glicina*	-2.3825	27.7021	14.2438	13.4583	-1.3972	0.1917	0.0438	0.1480
	2.0	histidina* & cis	-1.2569	27.6668	14.2501	13.4166	-0.2716	0.1564	0.0501	0.1063
	2.0	histidina* & trans	-1.3260	27.6570	14.2479	13.4091	-0.3407	0.1466	0.0478	0.0988
	1.0		-1.2078	27.5986	14.2230	13.3756	-0.2224	0.0883	0.0230	0.0653
Fenilalanina	2.0	cis	-1.3771	27.6484	14.2378	13.4106	-0.3917	0.1380	0.0377	0.1003
	2.0	trans	-1.4629	27.6528	14.2373	13.4155	-0.4776	0.1424	0.0372	0.1052
	1.0		-1.2416	27.6054	14.2236	13.3818	-0.2563	0.0950	0.0235	0.0715
Ácido Aspártico	2.0	cis	-1.8964	27.6738	14.2433	13.4305	-0.9110	0.1634	0.0433	0.1202
	2.0	trans	-1.9248	27.6749	14.2417	13.4332	-0.9395	0.1646	0.0417	0.1229
	1.0		-1.2078	27.6002	14.2221	13.3781	-0.2225	0.0898	0.0220	0.0678
Ácido Glutámico	2.0	cis	-1.4072	27.6585	14.2415	13.4170	-0.4219	0.1481	0.0414	0.1067
	2.0	trans	-1.4693	27.6561	14.2404	13.4157	-0.4840	0.1458	0.0404	0.1054
	1.0		-2.2290	27.6139	14.2132	13.4007	-1.2437	0.1036	0.0132	0.0904
Treonina	2.0	cis	-2.4082	27.6868	14.2419	13.4449	-1.4229	0.1765	0.0419	0.1346
	2.0	trans	-2.4699	27.6881	14.2415	13.4466	-1.4845	0.1777	0.0414	0.1363
	1.0		-1.3340	27.5934	14.2259	13.3676	-0.3487	0.0831	0.0258	0.0573
IDA	2.0	cis	-1.2319	27.6473	14.2436	13.4037	-0.2465	0.1369	0.0435	0.0934
	2.0	trans	-1.3310	27.6171	14.2369	13.3801	-0.3457	0.1067	0.0369	0.0698

Continúa en la página siguiente

Tabla 4.8 – *Continuación*

Ligante	n	Conf	Q_1	N_T	N_α	N_β	ΔQ_1	ΔN_T	ΔN_α	ΔN_β
	1.0		-1.7253	27.6400	14.2266	13.4134	-0.7399	0.1296	0.0266	0.1030
MIDA	2.0	cis	-1.2161	27.6280	14.2402	13.3878	-0.2307	0.1176	0.0401	0.0775
	2.0	trans	-1.4159	27.6584	14.2431	13.4153	-0.4306	0.1480	0.0431	0.1049
EDTA	1.0		-1.0635	27.6564	14.2437	13.4127	-0.0782	0.1460	0.0436	0.1024
Glicina-Glicina	1.0		-1.6211	27.6431	14.2322	13.4109	-0.6358	0.1328	0.0322	0.1006

Todos los valores se encuentran en unidades atómicas

* Coordinación Predominante

Los valores de Referencia de $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ son:

$$Q_1 = -0,9853, N_T = 27,5103, N_\alpha = 14,2000, N_\beta = 13,3103$$

El Símbolo Δ representa la operación: $Propiedad_{Comp1} - Propiedad_{[Cu(H_2O_6)]^{2+}}$

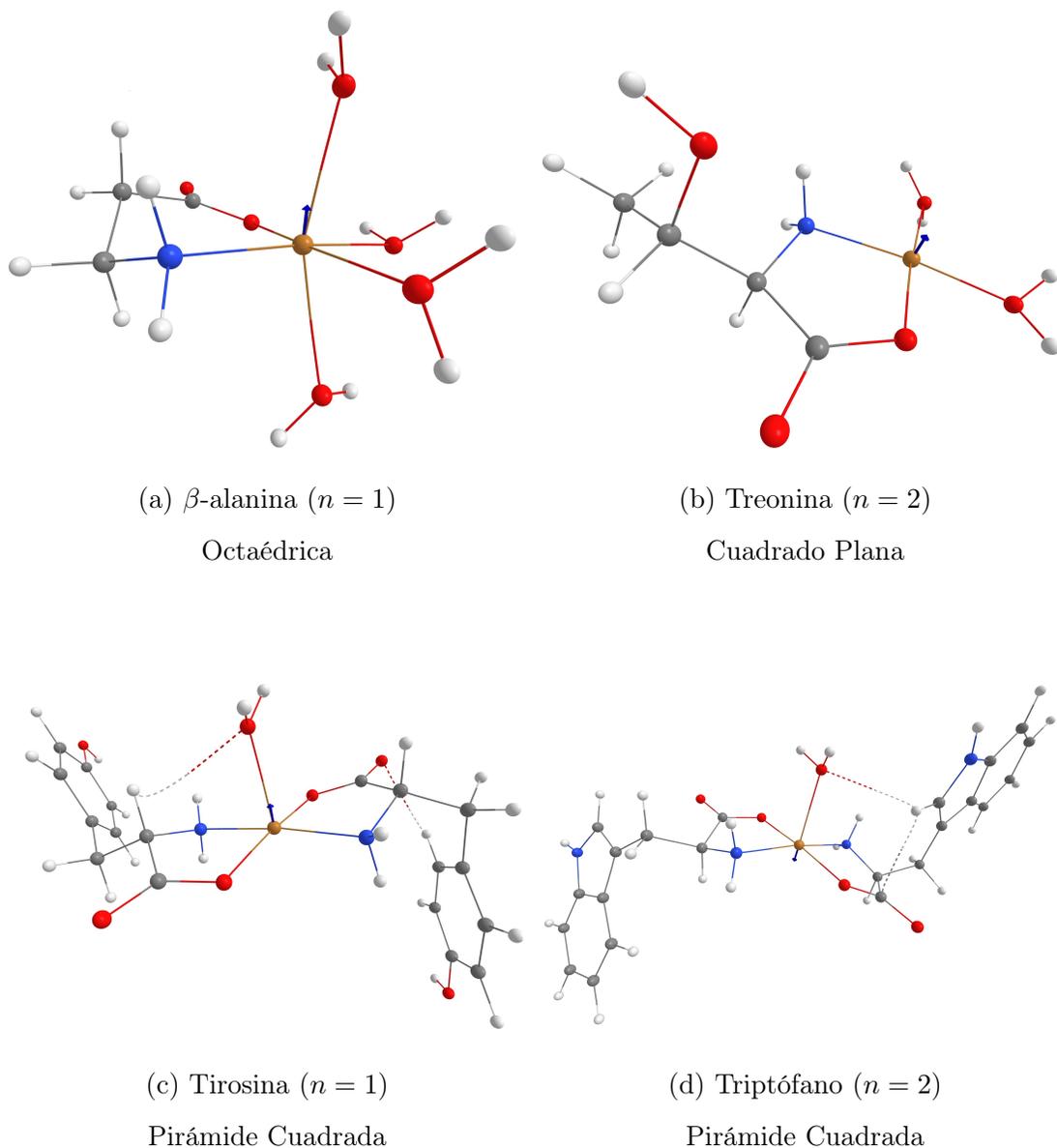


Figura 4.3: Las Cuatro Direcciones del Eigenvector: Q_1

Respecto a las poblaciones electrónicas del átomo de cobre, se puede observar en la Tabla 4.9 que conforme aumenta el número de ligantes en la estructura, aumenta la cantidad de electrones presentes en el cobre. Así, la estructuras con $n = 2$ será mayores que aquella con $n = 1$, lo anterior aplica para todas las geometrías de la tabla. Lo anterior se debe al aumento de átomos donadores de densidad electrónica de los átomos de los ligantes

al átomo de cobre. Por otro lado, al comparar las configuraciones cis y trans se observa que en las geometrías, el valor para las configuraciones trans es mayor en las geometrías octaédricas y cuadradas planas, mientras que para la geometría de pirámide de base cuadrada la configuración cis tiene una mayor cantidad de población electrónica. En esta misma tabla, se puede ver que la geometría que presenta el menor valor de población electrónica es la octaédrica seguida de la geometría de pirámide de base cuadrada y así la geometría con la mayor cantidad de población electrónica es la de cuadrada plana. Estas tendencias se confirman con la información de la Tabla 4.10 en donde la mayor diferencia promedio entre los compuestos de coordinación y el compuesto hexahidratado de cobre, se da en la geometría cuadrada plana con un valor de 0.1784 electrones y la menor diferencia con la geometría octaédrica con un valor de 0.0934 electrones. Al observar los valores de población electrónica α se puede observar que siempre es de mayor valor que los β . Para los compuestos con un solo ligante la cantidad de población, tanto α y β , son de menor valor que sus contrapartes con más de un ligante. Para las estructuras con $n = 2$ la configuración cis es mayor para la población α y β en las estructuras octaédricas y pirámides de base cuadrada, mientras que en las geometrías cuadradas planas, la diferencia entre cis y trans es nula. De igual manera se puede observar que de acuerdo con la geometría también cambia la población electrónica α y β , así la geometría octaédrica es la de menor valor, seguido de la geometría de pirámide de base cuadrada y los compuestos de coordinación cuadrados planos son los que tienen la mayor cantidad de población α y β . En la Tabla 4.10 la diferencia de las poblaciones también aumenta de acuerdo de a la geometría, así en las estructuras cuadradas planas habrá mayor contribución de la población β y α dado el cambio de $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ a cada compuesto que en el resto de las geometrías. Las tendencias anteriores muestran que en la geometría de cuadrado plano será en la que el átomo de cobre tenga la mayor cantidad de población electrónica, lo que implica que el cobre estará más reducido en estas configuraciones, que en el resto. De igual manera, dada la ausencia de los enlaces axiales en este tipo de geometría, los compuestos de coordinación cuadrados planos fueron los que presentaron el mayor cambio en comparación al cobre hexahidratado.

Tabla 4.9: Características Promedio de las Propiedades Atómicas del Cobre (II)

Geometría	n	Conf	Q_1	N_T	N_α	N_β
Oct	1.0		-1.2092	27.6038	14.2239	13.3799
Oct	2.0	cis	-1.3712	27.6524	14.2396	13.4128
Oct	2.0	trans	-1.4133	27.6509	14.2385	13.4124
P.C	1.0		-1.6656	27.6261	14.2262	13.3999
P.C	2.0	cis	-1.8675	27.6704	14.2410	13.4294
P.C	2.0	trans	-1.8930	27.6715	14.2407	13.4307
C.P	1.0		-2.2289	27.6148	14.2131	13.4017
C.P	2.0	cis	-2.4312	27.6870	14.2411	13.4460
C.P	2.0	trans	-2.4806	27.6888	14.2411	13.4477

Oct=Octaédrica, P.C=Pirámide de Base Cuadrada

C.P=Cuadrada Plana

Tabla 4.10: Características Promedio de las Diferencias de las Propiedades Atómicas del Cobre (II)

Geometría	n	Conf	ΔQ_1	ΔN_T	ΔN_α	ΔN_β
Oct	1.0		-0.2239	0.0934	0.0238	0.0696
Oct	2.0	cis	-0.3858	0.1420	0.0395	0.1025
Oct	2.0	trans	-0.4279	0.1405	0.0385	0.1020
P.C	1.0		-0.6803	0.1157	0.0261	0.0896
P.C	2.0	cis	-0.8822	0.1600	0.0409	0.1191
P.C	2.0	trans	-0.9076	0.1611	0.0407	0.1204
C.P	1.0		-1.2435	0.1044	0.0131	0.0913
C.P	2.0	cis	-1.4458	0.1766	0.0410	0.1356
C.P	2.0	trans	-1.4952	0.1784	0.0410	0.1374

Oct=Octaédrica, P.C=Pirámide de Base Cuadrada

C.P=Cuadrada Plana

4.4. AGD y $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$

En la Tabla 4.11 se presentan los valores de concentración del laplaciano de la densidad electrónica para los átomos enlazados de los ligantes al centro metálico de cobre (II). En la Tabla 4.12 se presenta los valores de concentración y dilución del átomo de cobre (II), así como los datos del descriptor AGD para cada uno de los compuestos de coordinación.

Tabla 4.11: Valores de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ Para los Átomos del Ligante Unidos al Cobre

Ligante	n	Conf	$\sum \nabla^2\rho(\mathbf{r})_{cc}(O)$	$\sum \nabla^2\rho(\mathbf{r})_{cc}(N)$	$\sum \nabla^2\rho(\mathbf{r})_{cc}(NO)$
Glicina	1.0		-3.9674	-2.3197	-6.2871
	2.0	cis	-8.1225	-4.7234	-12.8459
	2.0	trans	-8.1301	-4.7534	-12.8835
Alanina	1.0		-3.9694	-2.2982	-6.2676
	2.0	cis	-8.1336	-4.7450	-12.8786
	2.0	trans	-8.1363	-4.7413	-12.8775
Valina	1.0		-3.9903	-2.3126	-6.3028
	2.0	cis	-8.1622	-4.7155	-12.8777
	2.0	trans	-8.1301	-4.7567	-12.8868
Leucina	1.0		-3.9816	-2.3374	-6.3190
	2.0	cis	-8.0505	-4.6394	-12.6900
	2.0	trans	-8.1055	-4.7192	-12.8247
Isoleucina	1.0		-3.9618	-2.3369	-6.2987
	2.0	cis	-8.0952	-4.7426	-12.8378
	2.0	trans	-8.0919	-4.7817	-12.8736
Prolina	1.0		-3.9893	-2.3575	-6.3468
	2.0	cis	-8.1639	-4.7869	-12.9508
	2.0	trans	-8.1588	-8.1588	-13.0013
Triptófano	1.0		-3.8881	-2.2955	-6.1836
	2.0	cis	-7.9960	-4.6891	-12.6851

Continúa en la página siguiente

Tabla 4.11 – *Continuación*

Ligante	n	Conf	$\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(O)$	$\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(N)$	$\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(NO)$
Triptófano	2.0	trans	-8.0217	-4.6838	-12.7055
	1.0		-3.8626	-2.2607	-6.1232
Cicloleucina	2.0	cis	-7.9590	-4.5900	-12.5490
	2.0	trans	-7.9649	-4.6114	-12.5763
Tirosina	1.0		-3.8928	-2.3014	-6.1942
	2.0	cis	-8.0317	-4.6945	-12.7262
	2.0	trans	-8.0528	-4.6984	-12.7512
β -alanina	1.0		-3.9192	-2.3410	-6.2602
	2.0	cis	-8.0567	-4.6993	-12.7560
	2.0	trans	-8.1153	-4.7885	-12.9039
Homoalanina	1.0		-3.9743	-2.3166	-6.2908
	2.0	cis	-8.1393	-4.7314	-12.8707
	2.0	trans	-8.1370	-4.7744	-12.9114
Histidina	1.0	glicina	-3.8484	-2.2775	-6.1258
	1.0	histidina	0.0000	-4.6543	-4.6543
	2.0	glicina*	-3.9545	-6.9044	-10.8590
	2.0	histidina* & cis	-8.5727	-9.6750	-18.2477
	2.0	histidina & trans	-8.5681	-9.6618	-18.2299
Fenilalanina	1.0		-4.0079	-2.2954	-6.3033
	2.0	cis	-8.1890	-4.6814	-12.8704
	2.0	trans	-8.0729	-4.7141	-12.7870
Ácido Aspártico	1.0		-3.9691	-2.2268	-6.1960
	2.0	cis	-8.0351	-4.6613	-12.6964
	2.0	trans	-8.0389	-4.6917	-12.7305
Ácido Glutámico	1.0		-3.9879	-2.3085	-6.2965
	2.0	cis	-8.1951	-4.6677	-12.8628
	2.0	trans	-8.5697	-4.6566	-13.2263

Continúa en la página siguiente

Tabla 4.11 – *Continuación*

Ligante	n	Conf	$\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(O)$	$\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(N)$	$\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(NO)$
	1.0		-3.8712	-2.2407	-6.1120
Treonina	2.0	cis	-7.9513	-4.5681	-12.5194
	2.0	trans	-7.9509	-4.5849	-12.5358
	1.0		-8.0408	-2.4365	-9.3228
IDA	2.0	cis	-17.0947	-4.9283	-22.0230
	2.0	trans	-16.6355	-4.9647	-21.6002
	1.0		-7.9212	-2.4847	-10.4059
MIDA	2.0	cis	-16.7154	-5.1686	-21.8841
	2.0	trans	-17.1360	-5.0661	-22.2021
EDTA	1.0		-16.9872	-5.0728	-22.0600
Glicina-Glicina	1.0		-3.9042	-4.4192	-8.3234

Todos los valores se encuentran en unidades atómicas

* Coordinación Predominante

En la tabla anterior se observa que los datos para los primeros equilibrios, los puntos de concentración del átomo de oxígeno rondan alrededor de valores de -3.9 u. a y -3.8 u. a., con excepción de los equilibrios que involucran a la IDA, MIDA e EDTA, esto es debido a que el número de enlaces Cu-O de estas moléculas es mayor que la del resto. Por otro lado para los equilibrios con $n = 2$ estos valores rondan entre -7.9 u. a y -8.5 u. a., para la mayoría de los compuestos con excepción de los compuestos de coordinación con los ligantes antes mencionados. También se puede observar que la contribución de los puntos de concentración es menor en los equilibrios $n = 2$ que en los equilibrios con un solo ligante (más del doble). Lo anterior implica una mayor concentración electrónica en el átomo de oxígeno. Por otro lado se observa que la configuración trans es la de mayor concentración para los puntos críticos del enlace Cu-O en los compuestos de glicina, alanina, leucina, isoleucina, triptófano, cicloleucina, tirosina, ácido aspártico, ácido glutámico, treonina y MIDA. Mientras que para los compuestos de coordinación con los ligantes: va-

lina, isoleucina, prolina, β -alanina, homoalanina, histidina y fenilalanina, la configuración con mayor concentración son las configuraciones cis. Respecto a la suma de los puntos de concentración de los átomos de nitrógeno, se puede observar que los valores son inferiores a los presentados para los enlaces Cu-O, implicando que los enlaces Cu-N tiene una menor concentración. El valor para los puntos de concentración para los compuestos de coordinación con un solo ligante, los valores rondan alrededor de -2.2 u. a y -2.4 u. a, a excepción de los ligantes que se enlazan al átomo de carbono a través de más de un nitrógeno, como es el caso de la histidina en configuración histidina, del péptido de glicina y del EDTA que cuentan con 2 nitrógenos enlazados al cobre.

En la Tabla 4.11, el valor de $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(NO)$, para los primeros equilibrios, se encuentra entre los valores de -6.35 a -6.11 u. a, con excepción de los ligantes de histidina (conf: histidina), IDA, MIDA, EDTA y glicina-glicina que tiene valores de -4.6543 u. a, -10.4772 u. a, -10.4059 u. a, -22.0600 u. a y -8.3234 u. a, respectivamente. Por otro lado para los compuestos de coordinación con $n = 2$, los valores de $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(NO)$ se encuentran en el rango de -13.22 a -12.52 u. a., con excepción de los ligantes de histidina (todas las configuraciones), IDA (todas las configuraciones) y MIDA (todas las configuraciones). Para los compuestos con más de una configuración, el valor de $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(NO)$ es menor en las configuraciones trans, con excepción de los compuestos que incluyen a los ligantes de alanina, prolina, histidina (conf: histidina), fenilalanina e IDA. Las tendencias anteriores muestran que los átomos enlazados en la configuración trans tienen una mayor concentración de la densidad electrónica en los puntos de concentración que apuntan hacia la dirección del enlace con cobre. Por otra parte, se puede observar que los valores de $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(NO)$ que corresponden a los segundos equilibrios son más de dos veces menores que con que su correspondiente con $n = 1$; esto implica que conforme se van agregando ligantes, la densidad electrónica tiende a concentrarse más en la zona de los enlaces de los átomos unidos al cobre. Para la geometría octaédrica con $n = 1$ la tendencia de menor a mayor valor de la suma de los puntos de concentración de todos los átomos enlazados es : EDTA < IDA < prolina < leucina < fenilalanina < valina < isoleucina < ácido glutámico < homoalanina < glicinia < alanina < β -alanina < ácido aspártico. Por otro lado para las estruc-

turas pirámides de base cuadrada se observa la siguiente tendencia: MIDA < glicina-glicina < tirosina < triptófano < histidina. Para las estructuras con geometría cuadrada plana se observa la siguiente tendencia: histidina (glicina) < cicloleucina < treonina. Las tendencias anteriores son dispersas, por lo que una explicación de que aspectos estructurales en los ligantes favorecen el aumento de la concentración en los enlaces es incierta.

Tabla 4.12: Valores de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ Para el Átomo Central de Cobre (II)

Ligante	n	Conf	$\sum \nabla^2\rho(\mathbf{r})_{cc}(Cu)$	$\sum \nabla^2\rho(\mathbf{r})_{cd}(Cu)$	AGD
Agua	6.0		-359.9361	-218.1387	-141.7974
Glicina	1.0		-355.1921	-221.0026	-134.1895
	2.0	cis	-353.9127	-222.0114	-131.9013
	2.0	trans	-353.9285	-222.0787	-131.8499
Alanina	1.0		-354.8455	-221.0184	-133.8272
	2.0	cis	-353.2177	-222.1910	-131.0267
	2.0	trans	-353.5036	-221.9475	-131.5560
Valina	1.0		-355.4268	-221.5118	-133.9149
	2.0	cis	-353.1894	-222.0166	-131.1728
	2.0	trans	-353.1613	-222.1946	-130.9667
Leucina	1.0		-354.6806	-221.8865	-132.7941
	2.0	cis	-353.1515	-219.9555	-133.1960
	2.0	trans	-353.0657	-221.2821	-131.7836
Isoleucina	1.0		-354.5769	-221.9018	-132.6751
	2.0	cis	-353.0098	-222.4622	-130.5476
	2.0	trans	-353.0866	-222.2733	-130.8133
Prolina	1.0		-354.6167	-222.1207	-132.4959
	2.0	cis	-353.2088	-222.6052	-130.6036
	2.0	trans	-353.1648	-222.4242	-130.7406
Triptófano	1.0		-352.5223	-215.3716	-137.1507
	2.0	cis	-351.2711	-217.7912	-133.4799

Continúa en la página siguiente

Tabla 4.12 – *Continuación*

Ligante	n	Conf	$\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(Cu)$	$\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cd}(Cu)$	AGD
Triptófano	2.0	trans	-351.2430	-217.8031	-133.4399
	1.0		-350.3121	-211.6803	-138.6318
Cicloleucina	2.0	cis	-349.0386	-213.2165	-135.8221
	2.0	trans	-348.7306	-213.1672	-135.5634
Tirosina	1.0		-352.8031	-215.9578	-136.8453
	2.0	cis	-351.6841	-218.0069	-133.6771
	2.0	trans	-351.5544	-218.1758	-133.3786
β -alanina	1.0		-355.2850	-221.0552	-134.2298
	2.0	cis	-353.5256	-221.1458	-132.3798
	2.0	trans	-353.7530	-222.0281	-131.7249
Homoalanina	1.0		-354.9292	-220.8736	-134.0556
	2.0	cis	-353.3666	-222.0733	-131.2932
	2.0	trans	-353.3297	-222.4651	-130.8646
Histidina	1.0	glicina*	-351.4284	-211.6426	-139.7858
	1.0	histidina*	-353.1635	-217.2472	-135.9163
	2.0	glicina*	-347.5657	-215.5536	-132.0121
	2.0	histidina* & cis	-353.1505	-224.0694	-129.0811
	2.0	histidina* & trans	-353.7225	-221.0180	-132.7045
Fenilalanina	1.0		-355.1116	-221.3330	-133.7786
	2.0	cis	-353.7808	-221.9933	-131.7876
	2.0	trans	-353.2017	-221.0944	-132.1072
Ácido Aspártico	1.0		-354.6752	-220.9486	-133.7266
	2.0	cis	-351.3983	-217.7589	-133.6394
	2.0	trans	-351.1194	-217.9301	-133.1894
Ácido Glutámico	1.0		-354.8171	-221.6665	-133.1507
	2.0	cis	-353.2760	-222.3501	-130.9259
	2.0	trans	-353.0942	-220.0719	-133.0222

Continúa en la página siguiente

Tabla 4.12 – *Continuación*

Ligante	n	Conf	$\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(Cu)$	$\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cd}(Cu)$	AGD
	1.0		-351.0831	-211.3841	-139.6990
Treonina	2.0	cis	-349.5890	-212.6527	-136.9363
	2.0	trans	-349.1453	-212.7776	-136.3678
	1.0		-357.6518	-217.7080	-139.9438
IDA	2.0	cis	-353.6153	-221.5205	-132.0948
	2.0	trans	-357.7579	-217.7271	-140.0308
	1.0		-351.0110	-217.8609	-133.1501
MIDA	2.0	cis	-355.6032	-218.0585	-137.5448
	2.0	trans	-352.5376	-220.5199	-132.0177
EDTA	1.0		-353.0362	-221.7009	-131.3353
Glicina-Glicina	1.0		-350.6607	-217.6222	-133.0384

Todos los valores se encuentran en unidades atómicas

* Coordinación Predominante

Se puede notar en la Tabla 4.12 que los valores de la suma de puntos de concentración del átomo de cobre se encuentran entre los valores de -357.6517 y -350.3121 u. a. Para los segundos equilibrios, los valores se encuentran entre las -357.7579 y -347.5657 u. a. En los valores anteriores, así como en los sistemas reportados en la Tabla 4.12 se puede notar que conforme va aumentando n , el valor de $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(Cu)$ aumenta, esta tendencia aplica para todos los compuestos de coordinación estudiados con excepción del ligante de IDA y MIDA. Para los compuestos de coordinación que tienen más de una configuración, se puede observar que la configuración que tiene el menor valor de $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(Cu)$ es la configuración trans para los ligantes de glicina, alanina, isoleucina, β -alanina, histidina(conf : histidina) e IDA. En contraparte, para los compuestos que contienen a los ligantes de alanina, leucina, prolina, triptófano, cicloleucina, tirosina, homoalanina, fenilalanina, ácido aspártico, ácido glutámico, treonina e MIDA tienen un menor valor de $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(Cu)$ en las configuraciones cis. Al comparar los datos de los puntos de concentración de los ligantes

estudiados con el complejo $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, se puede observar que los valores aumentan en todos los complejos de este estudio. Las tendencias anteriores implican que conforme se van agregando ligantes al complejo de coordinación, el átomo de cobre va perdiendo concentración de la densidad electrónica, que a su vez implica, que el átomo se va haciendo menos susceptible a la polarización. De igual manera es notable que en los compuestos estudiados no hay una sola configuración que favorezca la concentración de la densidad electrónica en el átomo de cobre.

Para los puntos de dilución del átomo de cobre se puede notar que los valores para los primeros equilibrios se encuentran entre -357.6518 u. a y -350.312 u. a. Para todos los compuestos de coordinación con $n = 2$ los valores de la suma de puntos de dilución del átomo de cobre oscilan entre -357.7579 u. a y -347.5657 u. a. De igual manera se observa que el valor de $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cd}(Cu)$ disminuye conforme n en la mayoría de los compuestos de la Tabla 4.12, a excepción de los ligantes de leucina, fenilalanina, ácido aspártico y ácido glutámico, cuyos valores con más de un ligante aumenta ligeramente en la configuración trans. Para los compuestos de coordinación con más de un ligante, los complejos que contienen a los ligantes de glicina, alanina, valina, leucina, triptófano, tirosina, β -alanina, homoalanina, ácido aspártico, treonina, e MIDA, las configuraciones cis tienen un menor valor de dilución. Para los compuestos con los ligantes de isoleucina, prolina, cicloleucina, histidina(conf: histidina), fenilalanina, ácido glutámico e IDA las configuraciones trans tienen un menor valor de dilución. Al comparar los datos de los puntos de dilución de los ligantes estudiados con el complejo $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ se puede observar que los valores disminuyen en la mayoría de los casos, con excepción de los complejos de triptófano (todas las moléculas), cicloleucina (todas las moléculas), tirosina ($n = 1$ y $n = 2$ conf: trans), histidina ($n = 1$ conf: glicina e histidina y $n = 2$ conf: glicina), ácido aspártico ($n = 2$ conf: cis y trans), treonina (todas las moléculas), IDA ($n = 1$ y $n = 2$ conf: trans), MIDA ($n = 1$ y $n = 2$ conf: cis) y glicina-glicina. Las tendencias anteriores son concordantes con las tendencias observadas para la suma de los puntos de concentración, dado que conforme se va perdiendo concentración de densidad electrónica, en el átomo de cobre, ésta se va dispersando y por lo tanto los valores de la suma de los puntos de concentración aumenta.

De igual manera que en los puntos de concentración, no hay configuración en particular que favorezca la dilución de densidad electrónica en el átomo de cobre.

Para el descriptor AGD, los valores asociados a los primeros equilibrios se encuentran en un rango de -139.3353 u. a y -131.3353 u. a. Para los compuestos con más un ligante, los valores del descriptor están en el rango comprendido entre los valores de: -140.03 a -129.0810 u. a . Dado lo anterior, así como lo mostrado en los datos de la Tabla 4.12, el valor del AGD va aumentando conforme el incremento del número de ligantes distintos a agua. Esto es debido a que la tendencia general de los compuestos de coordinación estudiados es que la suma de los puntos de concentración del átomo central de cobre aumenta y, a su vez, la suma de los puntos de dilución disminuye con el aumento de n . Esto es lo que ocasiona que el valor del descriptor aumente. Esta tendencia aplica para la mayoría de los compuestos. La única excepción a la tendencia anterior son los compuestos que contienen al ligante de leucina. Para los compuestos de coordinación que tienen más de una configuración; los ligantes de glicina, alanina, valina, leucina, triptófano, cicloleucina, tirosina, β -alanina, homoalanina, ácido aspártico, treonina e MIDA tienen el menor valor del descriptor en configuración *cis*. Para los ligantes de alanina, isoleucina, prolina, histidina (conf: histidina), fenilalanina, ácido glutámico e IDA la configuración *trans* es la de menor valor del descriptor AGD. Al comparar el valor de AGD del complejo $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ con los reportados en este estudio, se puede notar que el valor del descriptor aumenta para todos los compuestos de coordinación, éste se propuso en [45] como una medida de la polarización de un átomo metálico dentro de un compuesto de coordinación, por lo tanto, las tendencias aquí descritas muestran que conforme aumenta el número de ligantes, disminuye la polarización del átomo central de cobre. De igual manera con los valores del descriptor, se puede afirmar que no hay una configuración en los compuestos de coordinación analizadas que favorezca o desfavorezca la polarización en el átomo central de cobre.

Tabla 4.13: Características Promedio de $\nabla^2\rho(r)$ de los Átomos Enlazados a Cobre (II)

Geometría	n	Conf	$\sum \nabla^2\rho(\mathbf{r})_{cc}(O)$	$\sum \nabla^2\rho(\mathbf{r})_{cc}(N)$	$\sum \nabla^2\rho(\mathbf{r})_{cc}(NO)$
Oct	1		-5.2882	-2.5354	-7.8235
Oct	2	cis	-9.5524	-4.9654	-14.5177
Oct	2	trans	-9.5763	-4.9912	-14.5675
P.C	1		-3.9212	-3.2310	-7.1523
P.C	2	cis	-8.0209	-4.6816	-12.7026
P.C	2	trans	-8.0378	-4.6913	-12.7291
C.P	1		-3.8607	-2.2596	-6.1203
C.P	2	cis	-7.9552	-4.5791	-12.5342
C.P	2	trans	-7.9579	-4.5982	-12.5561

Oct=Octaédrica, P.C=Pirámide de Base Cuadrada

C.P=Cuadrada Plana

Tabla 4.14: Características Promedio de $\nabla^2\rho(r)$ del Átomo de Cobre (II)

Geometría	n	Conf	$\sum \nabla^2\rho(\mathbf{r})_{cc}(Cu)$	$\sum \nabla^2\rho(\mathbf{r})_{cd}(Cu)$	AGD
Oct	1.0		-354.9881	-221.1329	-133.8552
Oct	2.0	cis	-353.5546	-221.6334	-131.9212
Oct	2.0	trans	-353.6357	-221.3293	-132.3064
P.C	1.0		-352.0321	-216.8120	-135.2202
P.C	2.0	cis	-351.4512	-217.8523	-133.5988
P.C	2.0	trans	-351.3056	-217.9697	-133.3359
C.P	1.0		-350.9412	-211.5690	-139.3722
C.P	2.0	cis	-349.3138	-212.9346	-136.3792
C.P	2.0	trans	-348.9380	-212.9724	-135.9656

Oct=Octaédrica, P.C=Pirámide de Base Cuadrada

C.P=Cuadrada Plana

Para todas las geometrías de la Tabla 4.13 se puede observar que el valor de la suma de los puntos de concentración de los átomos de oxígeno cambian conforme la geometría, así las estructuras tipo cuadrada plana presentan la menor cantidad de concentración en el átomo de oxígeno con valores de -3.8607 u.a., -7.9552 u. y -7.9579 u.a., para los compuestos con $n = 1$, $n = 2$ y conf: cis y $n = 2$ en configuración trans, respectivamente. En el caso contrario, la geometría que presenta la mayor concentración de densidad electrónica en el oxígeno enlazado al cobre es la octaédrica con valores de -5.2882 u.a., -9.5524 u.a, y -9.5763 u.a para los compuestos con $n = 1$, $n = 2$ y conf: cis y $n = 2$ en configuración trans, respectivamente. Para el átomo de nitrógeno se observa una tendencia similar. Por otro lado, para los compuestos con $n = 1$ se sigue una tendencia ligeramente anómala a la anterior, ya que para estos compuestos la geometría que presenta la mayor concentración de la densidad electrónica es la pirámide de base cuadrada, seguida de la geometría octaédrica y la que presenta la menor concentración de la densidad electrónica es la geometría cuadrada plana. Para la suma de los puntos de concentración de los átomos de nitrógeno y de oxígeno, se sigue la misma tendencia que para el átomo de oxígeno. Así la geometría que presenta la mayor cantidad de densidad electrónica concentrada en los átomos enlazados al cobre es la octaédrica, seguida de la geometría de pirámide de base cuadrada y la geometría con la menor concentración es la cuadrada plana.

Se puede notar en la Tabla 4.14 que el átomo de cobre concentrará más densidad electrónica de acuerdo a la geometría a la que se encuentre, así para los compuestos con un solo ligante ($n = 1$) la geometría octaédrica es la que tiene la concentración de densidad electrónica con un valor de -354.9881 u.a, seguida de la geometría pirámide de base cuadrada con un valor de -352.0321 u.a y los compuestos cuadrados planos con un valor de -350.9412 u.a. Esta misma tendencia, se observa para los compuestos de coordinación con más de un ligante. En esta misma tabla se observa una tendencia similar para la suma de los puntos de dilución del átomo central de cobre, así la geometría con mayor dilución es la octaédrica con un valor de -221.1329 u.a , -221.334 u.a y -221.3293 u.a para los compuestos con $n = 1$, $n = 2$ (cis) y $n = 2$ trans, respectivamente. Dado los datos anteriores se puede observar que el valor del descriptor AGD va disminuyendo de acuerdo con la geometría,

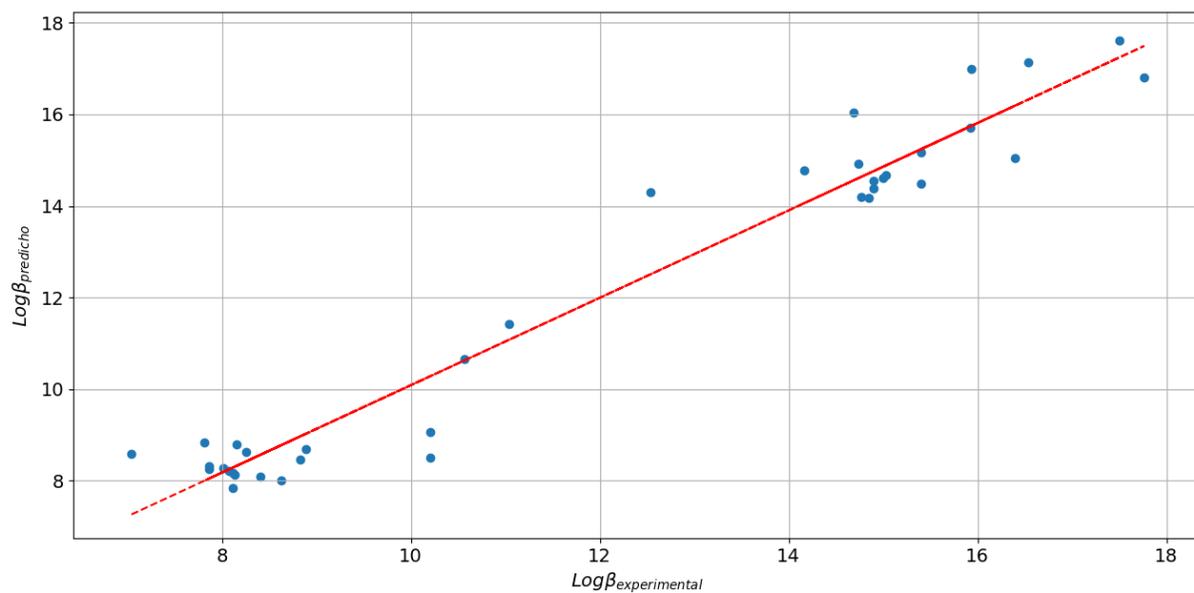
así el cobre en una estructura cuadrada plana será la que tenga la mayor polarización, mientras que un cobre en un octaedro será el que tenga la menor polarización.

4.5. Correlaciones

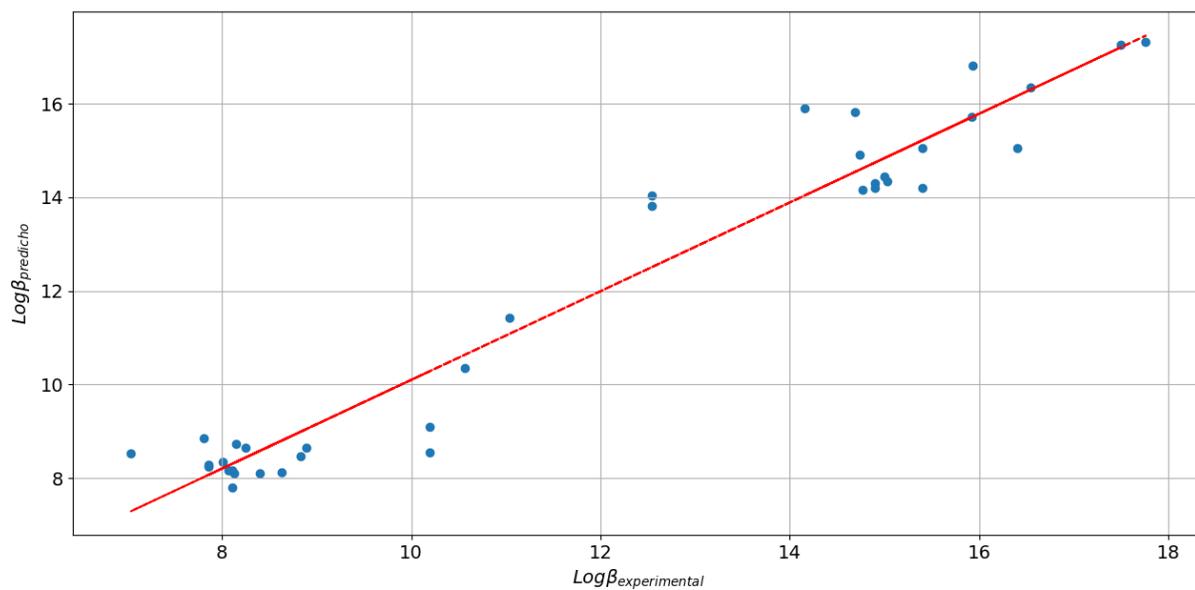
En esta sección se presentará las relaciones estadísticas que se encontraron entre las propiedades atómicas y las dos variables centrales de este trabajo ($Log\beta_{exp}$ y AGD). Para ambas propiedades se utilizaron dos grupos de moléculas para describir a cada una de las propiedades. El primer grupo de moléculas está compuesto por todos los compuestos de coordinación con $n = 1$ y por los compuestos de coordinación con configuración cis (Con la excepción de los compuestos de coordinación que contiene a los ligantes del péptido de glicina, EDTA, y la histidina ($n = 2$) en configuración histidina y glicina) y el segundo grupo está constituido por los mismos compuestos de coordinación con $n = 1$ que en el grupo anterior y con compuestos de coordinación con $n = 2$ con configuración trans (con la excepción de los compuestos de los ligantes del péptido de glicina, EDTA, y la histidina ($n = 2$) en configuración histidina y glicina). Los compuestos no incluidos en ninguno de los dos grupos moleculares anteriores no tienen las tendencias generales del resto de los compuestos. Por otra parte, un tercer grupo de compuestos de coordinación se encuentra constituido por la unión de los dos grupos anteriores.

En la Figura 4.4, 4.5 y 4.6 se presentan las gráficas de las correlaciones de $Log\beta_{exp}$ y AGD, respectivamente, con los descriptores que se presentan en las Tablas 4.15 y 4.16 .

Los modelos de la Tabla 4.15 muestran tener parámetros estadísticos aceptables ya que ambos tienen un coeficiente de correlación superior a 0.94 con valores de correlación cruzada de 0.9347 y 0.9333 para la configuración cis y trans, respectivamente. De igual manera el valor de la prueba de significancia es de 164.3385 y 144.9535 para los grupos moleculares de cis y trans, respectivamente, lo que implica que hay una relación clara entre los descriptores y el logaritmo de la constante de formación. Como se discutió en el capítulo 4.2, el error estándar asociado a los modelos propuestos para el modelo de $Log\beta_{exp}$



(a) Correlación de $\text{Log}\beta_{exp}$ y Descriptores para $n = 1$ y $n = 2$ con configuración Cis ($R^2 = 0,9536$, con 37 compuestos)



(b) Correlación de $\text{Log}\beta_{exp}$ y Descriptores para $n = 1$ y $n = 2$ con configuración Trans ($R^2 = 0,9477$, con 37 compuestos)

Figura 4.4: Correlaciones entre $\text{Log}\beta_{exp}$ y Descriptores Atómicos

Tabla 4.15: Parámetros Estadísticos de las Correlaciones entre el $Log\beta_{exp}$ y Descriptores Atómicos

Figura	4.4a	4.4b
Conf:	$n = 1$ y $n = 2$ (Cis)	$n = 1$ y $n = 2$ (Trans)
R^2	0.9536	0.9477
CV_{R^2}	0.9347	0.9333
F	164.3385	144.9535
E.E	0.7621	0.8016
E.M	1.7611	1.7377
Moléculas	37	37
Coef: $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(NO)$	-0.3368	-0.3142
Coef: $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(Cu)$	-0.5667	-0.5070
Coef: $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cd}(Cu)$	0.0935	0.0814
Coef: $N(Cu)$	89.8412	88.3687
Intersección	-2656.5898	-2594.5972

vs $Log\beta_{cal}$) tiene errores estándar de $-1.54 \frac{kcal}{mol}$ y $-1.50 \frac{kcal}{mol}$ (para las configuraciones cis y trans respectivamente), en contraparte con el modelo presentado en este capítulo, el error es de $-1.02 \frac{kcal}{mol}$ y $-1.08 \frac{kcal}{mol}$ con un error máximo de 1.7611 y 1.7377 equivalentes a errores sobre la energía libre de formación de $-2.36 \frac{kcal}{mol}$. En la Tabla 4.15 se puede notar que los valores asociados a las correlaciones con el grupo molecular trans tiene valores muy similares a la correlación realizada con el grupo molecular cis.

El modelo propuesto por el cual se puede calcular la constante de formación de un compuesto de coordinación tiene dependencia en cuatro descriptores; la suma de los puntos de concentración en la zona del enlace entre el cobre y el átomo enlazado, la suma de los puntos de concentración del átomo de cobre, la suma de los puntos de dilución del átomo de cobre y la población electrónica del átomo central. Dado los valores de los coeficientes y la naturaleza de las propiedades calculadas, se tienen contribuciones positivas y contribuciones negativas a la constante de formación. Las contribuciones positivas corresponden

a los descriptores de $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(NO)$, $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(Cu)$, y $N(Cu)$, mientras que las contribuciones negativas corresponden al descriptor de $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cd}(Cu)$ y a la intersección de la regresión lineal. Dado que los valores de la población electrónica del átomo de cobre es superior a los 27; el valor de este descriptor y de su coeficiente correspondiente de 89.8412 y 88.3687 (para las configuraciones cis y trans respectivamente) es el de mayor contribución positiva para la constante de formación con un valor aproximado de 2485, mientras que la intersección de la regresión es la que tiene la mayor contribución negativa a la constante con un valor de -2656.5898 y 2594.5972 (para las configuraciones cis y trans respectivamente) . Por otro lado, el descriptor que tiene la segunda mayor contribución positiva a la constante de formación, es el descriptor la suma de los puntos de concentración del átomo de cobre con valores para el descriptor inferiores a -347 u.a y con coeficientes de -0.5667 y -0.5070 (para la configuración cis y trans, respectivamente) y contribuciones a la constante de formación de 200, mientras que la contribución negativa más grande es la suma de los puntos de dilución del cobre con valores inferiores a -160 u.a y coeficientes de 0.0935 y 0.0814 (para las configuraciones cis y trans, respectivamente) y contribuciones a la constante de formación de -20. El descriptor de $\sum \nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{cc}(NO)$ es el que tiene la menor contribución numérica a la constante, con valores aproximados del descriptor que se encuentran entre los valores de -6 a -12 u.a y un coeficiente de -0.3368. Esto implica que este descriptor está dentro del modelo para acercarse de manera más fina al valor experimental y por lo tanto es el que tiene la mayor relación con la constante de formación del cobre. Dado que el valor de todos los coeficientes de la correlación son menores a la unidad, con excepción del coeficiente de la población electrónica total, se puede asumir que la constante de formación está constituida por determinadas fracciones de los descriptores. Así la constante de formación $Log\beta$ está constituida por aproximadamente un 30 % de la contribución total de la forma en que los átomos enlazados la centro metálico son capaces de concentrar la densidad electrónica en dirección al metal, por un 50 % de la capacidad del átomo de cobre de concentrar la densidad electrónica, de una contribución pequeña de aproximadamente 9 % de la capacidad del átomo de cobre de recibir densidad electrónica y de un factor dependiente de la población electrónica del átomo de cobre. Las observaciones anteriores implican que la concentración de la densidad electrónica de los átomos

enlazados y del átomo de cobre, incrementa el valor de la constante formación. Por otro lado, un mayor número de población electrónica en el átomo central se traduce en mayor estabilidad termodinámica.

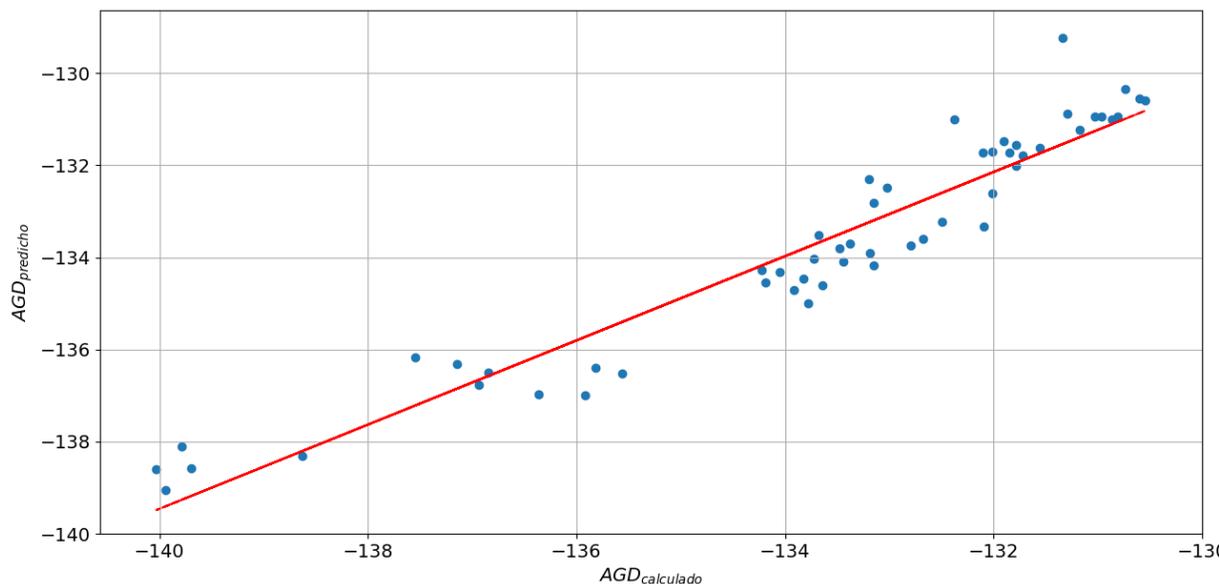
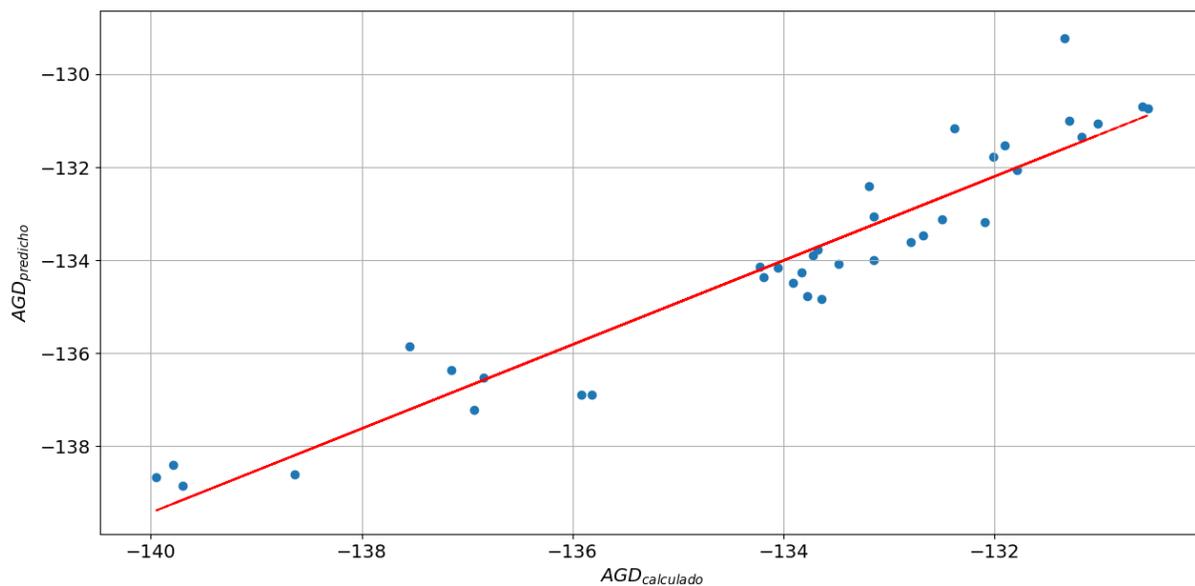
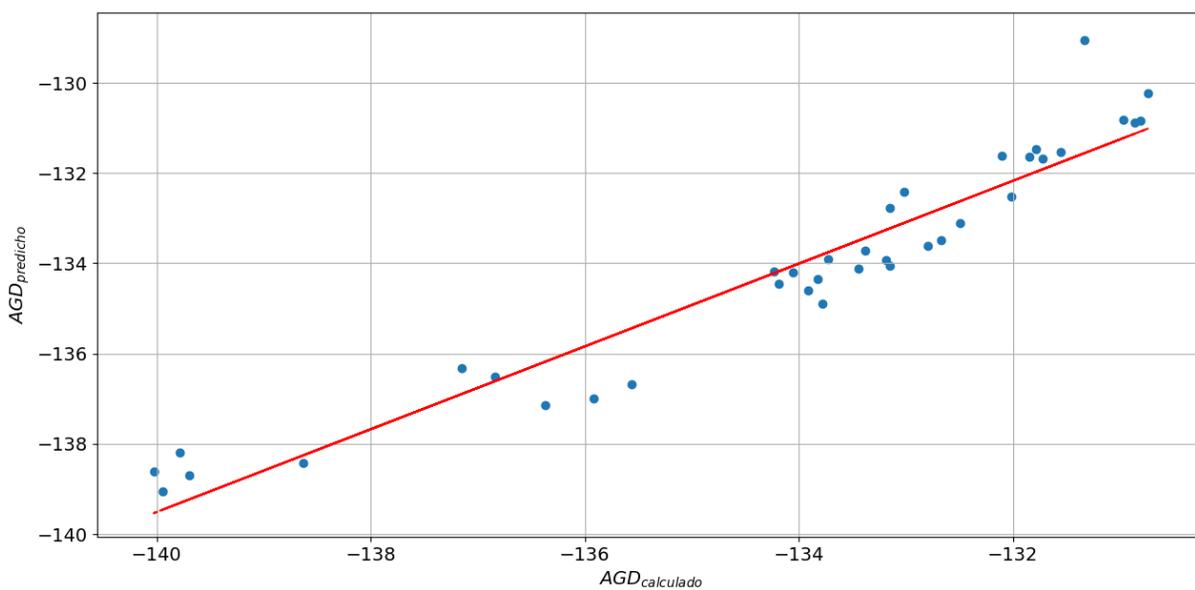


Figura 4.6: Correlación de AGD y Descriptores para $n = 1$ y $n = 2$ con Todas las Configuraciones ($R^2 = 0,9140$, con 54 Compuestos)

Para los tres modelos desarrollados para el descriptor AGD se tiene parámetros estadísticos aceptables de acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 4.16. El modelo realizado con el grupo molecular que contiene a las configuraciones cis es la que tiene el menor valor de R^2 con un valor de 0.9045, en contraparte el grupo molecular que contiene a todas las moléculas es el que tiene el mayor valor con 0.9140. Para estos modelos, la validación cruzada es superior a 0.80, lo que indica que la regresión lineal dará buenos resultados para nuevos compuestos. La prueba de significancia corresponde a valores de 104.1554, 121.7522 y 177.0880 para los modelos con las configuraciones cis, trans y la combinación de ambas, respectivamente. Lo anterior muestra que los tres descriptores de las correlaciones están relacionados estadísticamente con la propiedad de AGD . Por otro lado, el error estadístico que se tiene en estos modelos es de 0.8055 0.7587 y 0.7823, que en comparación con el intervalo de valores que tiene el descriptor (entre -129 u.a y -140 u.a), equivale a un error bajo con respecto a los valores calculados del AGD . Por otra parte



(a) Correlación de AGD y Descriptores para $n = 1$ y $n = 2$ con configuración Cis ($R^2 = 0,9045$, con 37 compuestos)



(b) Correlación de AGD y Descriptores para $n = 1$ y $n = 2$ con configuración Trans ($R^2 = 0,9171$, con 37 compuestos)

Figura 4.5: Correlaciones entre AGD y Descriptores atómicos

Tabla 4.16: Parámetros Estadísticos de las Correlaciones Entre el *AGD* y Descriptores Atómicos

Figura	4.5a	4.5b	4.6
Conf:	$n = 1$ y $n = 2$ (Cis)	$n = 1$ y $n = 2$ (Trans)	Todas
R^2	0.9045	0.9171	0.9140
CV_{R^2}	0.8614	0.8742	0.8886
F	104.1554	121.7522	177.0880
E.E	0.8055	0.7587	0.7823
E.M	2.108	2.2889	2.0955
Moléculas	37	37	54
Coef: $\Delta N_\alpha(Cu)$	-217.5816	-239.7604	-234.1130
Coef: $\Delta N_\beta(Cu)$	225.3909	244.2714	239.9908
Coef: $\Delta Q_1(Cu)$	11.6172	12.0241	11.6534
Intersección	-141.9096	-142.6630	-142.6931

su puede observar que los parámetros estadísticos de las correlaciones son muy similares entre sí, con la excepción de la regresión que contiene a todas las moléculas que tiene los mejores parámetros estadísticos.

La regresión lineal que permite obtener valores del descriptor *AGD* tiene dependencia en tres descriptores; el cambio de la población electrónica α y β del complejo $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ a cada uno de los compuestos usados y el cambio del primer valor propio de los complejos. Dado que los valores del cambio de la población electrónica α y β son positivos y el del cambio valor propio del cuadrupolo es negativo; hay tres contribuciones negativas al descriptor *AGD* y una contribución positiva. El cambio de la población α contribuye negativamente dado el valor de sus coeficientes negativos de -217.5816, -239.7604 y -234.1130 (para las configuraciones cis, trans y todas, respectivamente), al igual que el cambio del valor propio del cuadrupolo con coeficientes positivos en la correlación, pero valores negativos. Por otra parte, la población β contribuye positivamente dado el valor de sus coeficientes de 225.3909, 244.2714 y 239.9908. En estos casos los valores de las intersecciones de -141.9096,

-142.6630, - 142.6931 (para las configuraciones cis, trans y todas, respectivamente) representan un valor fijo del descriptor sin significado físico o químico. Dado que el cambio en la población electrónica α contribuye negativamente al valor del AGD y la población β , la suma de estos factores se puede considerar como la ganancia efectiva de la población electrónica del complejo hexahidratado de cobre hacia cada uno de los complejos. Como se discutió en el capítulo 4.3, todos los complejos de este estudio presentaron un valor negativo para el valor propio del cuadrupolo en el eje de los enlaces axiales, y por lo tanto en la correlación contribuye a que el valor del AGD disminuya. Anteriormente, en este trabajo, se discutió que el valor de las poblaciones electrónicas aumentaba de acuerdo con el valor de n y el valor propio del cuadrupolo disminuía conforme al número de ligantes que se iban agregando, así como el valor del AGD aumentaba conforme a n . Dado que los valores de ΔN_β son mayores que los de su contraparte en α , conforme aumentan las poblaciones electrónicas con n , la suma de ambas poblaciones favorecerá a la población β , así la contribución por parte de N_α y N_β será positiva sobre el AGD y por lo tanto este también disminuye con n . Las tendencias anteriores muestran que el valor del descriptor reportado en [45] tiene dependencia en el cambio de población electrónica efectiva que ocasiona que la densidad electrónica del átomo de cobre se vaya concentrando sobre el eje de los enlaces axiales de los compuestos; es decir que esta población electrónica que se va ganando ocasiona que la densidad electrónica del átomo de cobre se vaya redirigiendo hacia las posiciones axiales. Lo anterior indica que el descriptor AGD es, en efecto, una medida de la polarización del átomo metálico central dentro de un compuesto de coordinación.

Capítulo 5

Conclusiones

En este proyecto se buscó relacionar de manera estadística dos variables ($Log\beta$ y AGD) con propiedades atómicas, provenientes, de un esquema de QTAIM, con el propósito de proponer modelos que fueran predictivos y explicativos de las dos variables. Como consecuencia de la investigación realizada se puede mencionar lo siguiente:

- En la construcción de la base de datos necesaria para la búsqueda de correlaciones, se realizaron cálculos de optimización de los complejos. En estos cálculos se pudo concluir que la descripción de los enlaces con cobre de los compuestos, muestran errores mínimos para la mayoría de las posiciones en la molécula, teniendo su máximo error en las posiciones axiales y su error mínimo en las posiciones ecuatoriales. Esto muestra que la base y el método utilizado modelan de manera correcta las interacciones entre el cobre y el átomo enlazado.
- Como resultado del análisis de frecuencias de los compuestos de coordinación se pudo obtener la constante termodinámica de formación de cada complejo. De estos, se puede concluir que el error en las constantes de formación es considerable y aumenta conforme el incremento del número de ligantes en la estructura. Así como a causa de la geometría del átomo de cobre, siendo las moléculas octaédricas las que presentaron el mayor error de cálculo. Debido a que los valores calculados son casi tres veces lo

reportado experimentalmente, es posible realizar correlaciones para obtener valores aceptables de las constantes de formación. Sin embargo esta aproximación revela poca información de los aspectos que influyen en el valor de la constante de formación

- Para la obtención del descriptor AGD se realizaron los cálculos respecto al laplaciano de la densidad electrónica del átomo de cobre y como conclusión de estos se puede afirmar que los puntos de concentración de los átomos unidos al cobre muestran una mayor capacidad de concentrar su densidad electrónica en la zona del enlace conforme el número de ligantes aumenta, de igual manera la geometría del átomo central de cobre favorece que los átomos donadores en un octaedro concentren más la densidad. Por otro lado, en el átomo de cobre se va perdiendo concentración conforme aumenta el número de ligantes y en consecuencia se va ganando dilución con el incremento de n . En las moléculas octaédricas se tiene la mayor concentración de la densidad electrónica y en las moléculas cuadradas planas se tiene la mayor dilución. El valor del descriptor AGD muestra que la polarización disminuye conforme aumenta el número de ligantes de la estructura y, a su vez, que las moléculas más polarizadas son las cuadradas planas.
- Como resultado de establecer las correlaciones entre las propiedades atómicas, la constante de formación de los compuestos de cobre y el descriptor AGD, se puede concluir que las correlaciones entre la constante de formación tienen un menor nivel de error que las correlaciones entre los valores experimentales y los calculados. Las correlaciones muestran que la constante de formación tiene contribuciones del átomo de cobre y de los átomos que se enlazan a éste. Así la constante de formación es mayor con ligantes que concentren la densidad electrónica hacia el cobre y será menor con un cobre que diluya su densidad electrónica. Por otra parte el descriptor AGD tiene dependencia con factores de polarización como el cambio de las poblaciones electrónica α y β y el cambio del valor propio del cuadrupolo, lo que implica que el AGD tiene dependencia de la forma en que la densidad electrónica se mueve conforme se van agregando ligantes a la estructura de una molécula.

Anexos

Estructura de los ligantes

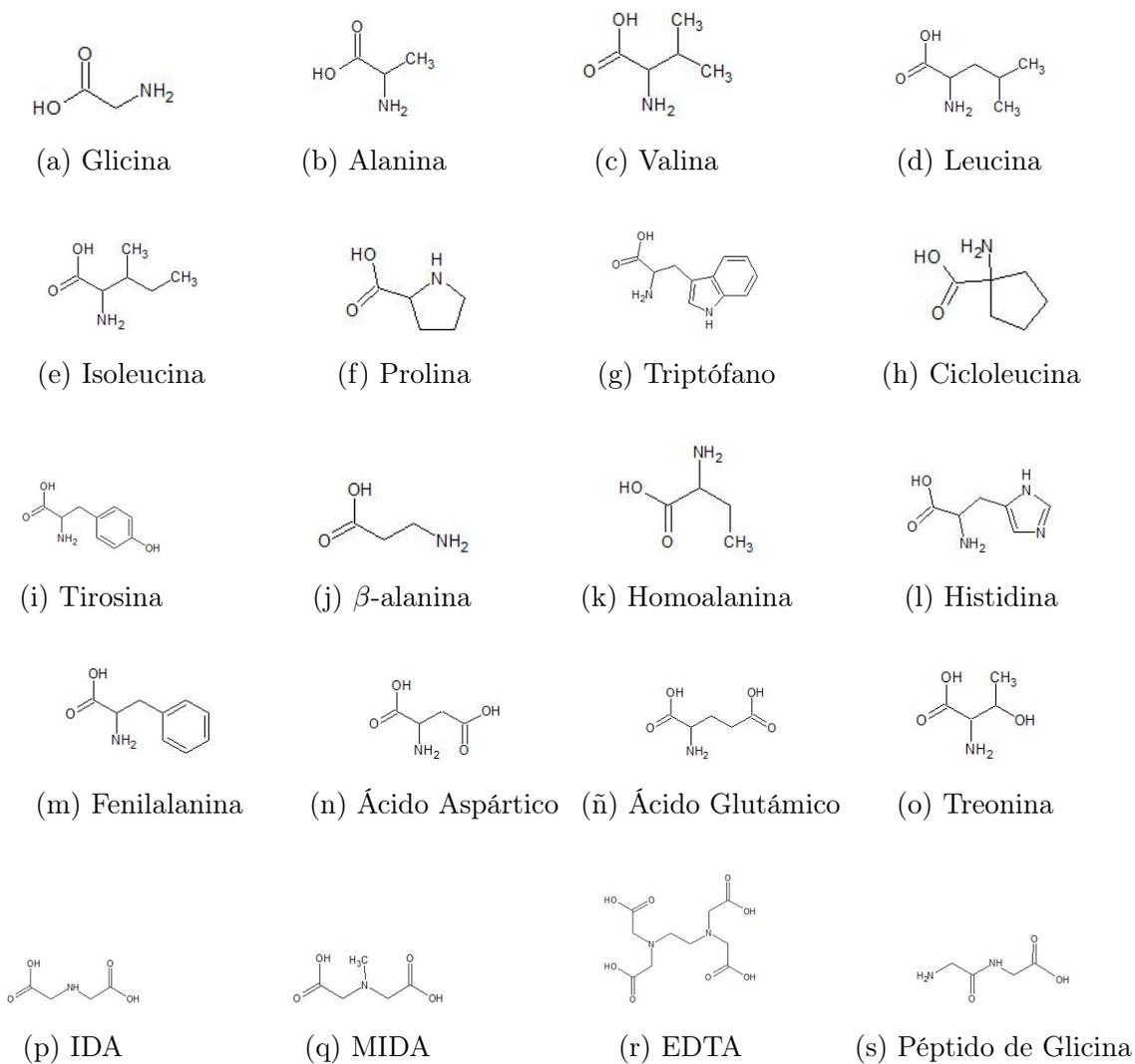
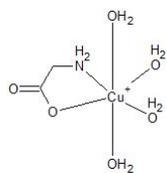
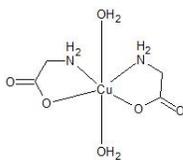


Figura 5.1: Estructuras de los Ligantes

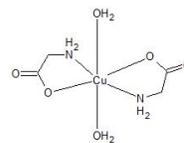
Estructura de los Compuestos de Coordinación



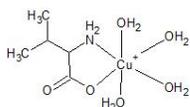
(a) Glicina
n=1.0



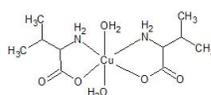
(b) Glicina
n=2.0
cis



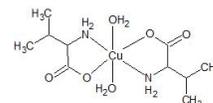
(c) Glicina
n=2.0
trans



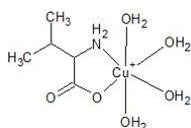
(d) Alanina
n=1.0



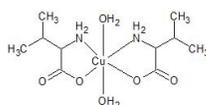
(e) Alanina
n=2.0
cis



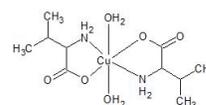
(f) Alanina
n=2.0
trans



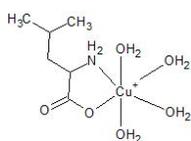
(g) Valina
n=1.0



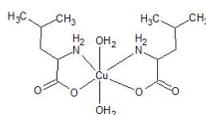
(h) Valina
n=2.0
cis



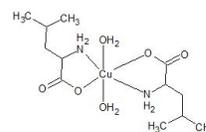
(i) Valina
n=2.0
trans



(j) Leucina
n=1.0

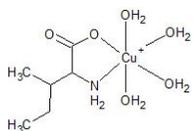


(k) Leucina
n=2.0
cis



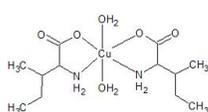
(l) Leucina
n=2.0
trans

Figura 5.2: Estructuras de los Complejos (Parte 1)



(a) Isoleucina

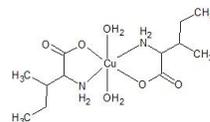
n=1.0



(b) Isoleucina

n=2.0

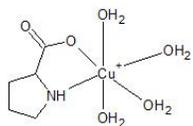
cis



(c) Isoleucina

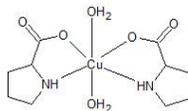
n=2.0

trans



(d) Prolina

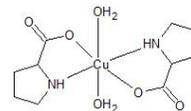
n=1.0



(e) Prolina

n=2.0

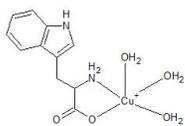
cis



(f) Prolina

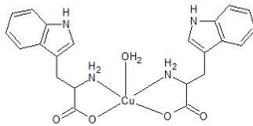
n=2.0

trans



(g) Triptófano

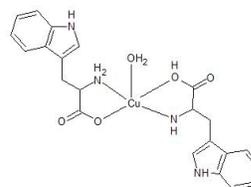
n=1.0



(h) Triptófano

n=2.0

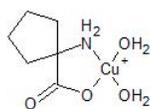
cis



(i) Triptófano

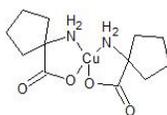
n=2.0

trans



(j) CiclOLEUCINA

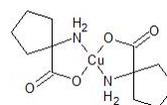
n=1.0



(k) CiclOLEUCINA

n=2.0

cis

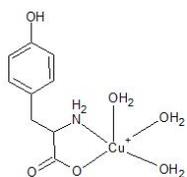


(l) CiclOLEUCINA

n=2.0

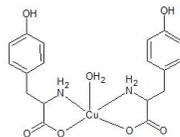
trans

Figura 5.3: Estructuras de los Complejos (Parte 2)



(a) Tirosina

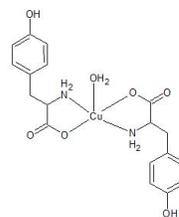
n=1.0



(b) Tirosina

n=2.0

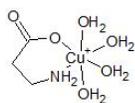
cis



(c) Tirosina

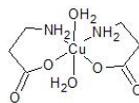
n=2.0

trans



(d) β -alanina

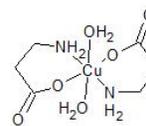
n=1.0



(e) β -alanina

n=2.0

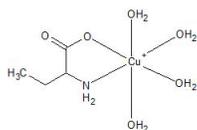
cis



(f) β -alanina

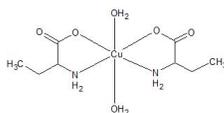
n=2.0

trans



(g) Homoalanina

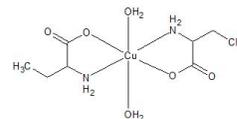
n=1.0



(h) Homoalanina

n=2.0

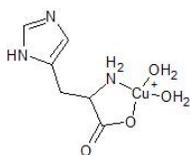
cis



(i) Homoalanina

n=2.0

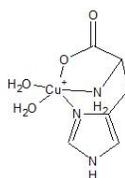
trans



(j) Histidina

n=1.0

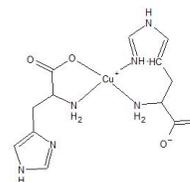
glicina



(k) Histidina

n=1.0

histidina

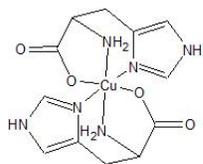


(l) Histidina

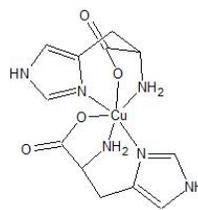
n=2.0

glicina

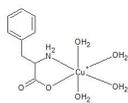
Figura 5.4: Estructuras de los Complejos (Parte 3)



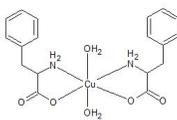
(a) Histidina
n=2.0
histidina& cis



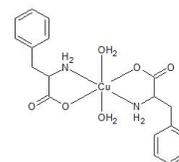
(b) Histidina
n=2.0
histidina& trans



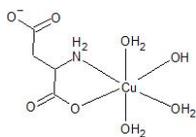
(c) Fenilalanina
n=1.0



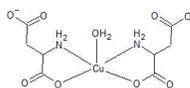
(d) Fenilalanina
n=2.0
cis



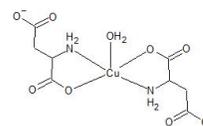
(e) Fenilalanina
n=2.0
trans



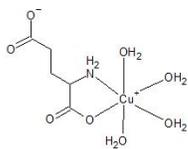
(f) Ácido Aspártico
n=1.0



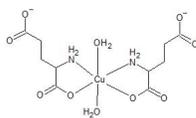
(g) Ácido Aspártico
n=2.0
cis



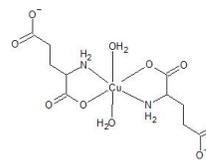
(h) Ácido Aspártico
n=2.0
trans



(i) Ácido Glutámico
n=1.0

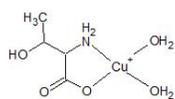


(j) Ácido Glutámico
n=2.0
cis

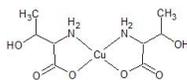


(k) Ácido Glutámico
n=2.0
trans

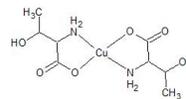
Figura 5.5: Estructuras de los Complejos (Parte 4)



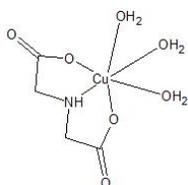
(a) Treonina
n=1.0



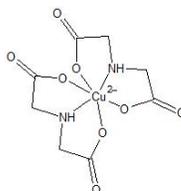
(b) Treonina
n=2.0
cis



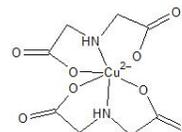
(c) Treonina
n=2.0
trans



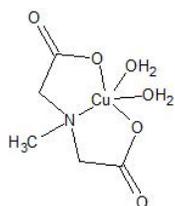
(d) IDA
n=1.0



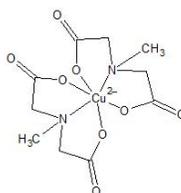
(e) IDA
n=2.0
cis



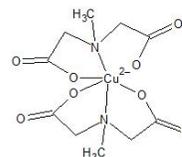
(f) IDA
n=2.0
trans



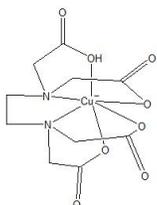
(g) MIDA
n=1.0



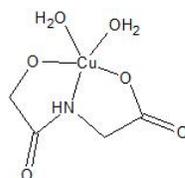
(h) MIDA
n=2.0
cis



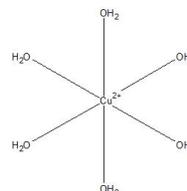
(i) MIDA
n=2.0
trans



(j) EDTA
n=1.0



(k) Péptido de Glicina
n=1.0



(l) Agua
n=6.0

Figura 5.6: Estructuras de los Complejos (Parte 5)

Bibliografía

- [1] A. Amine, Z. Atmani, A.E. Hallaoui, M. Giorgi, M. Pierrot, M. Réglie. Copper(II)/ H_2O_2 -mediated DNA cleavage: involvement of a Copper(III) species in H-atom abstraction of deoxyribose units. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 12(1):57 – 60, 2002.
- [2] S. Awasthi, N.T. Saraswathi. Crystal structure of Alanine-Copper(II) complex to understand the mechanism of salt induced prebiotic oligomerization of amino acids. *Crystal Research and Technology*, 50(4):304–311, 2015.
- [3] R.F. W Bader. *Atoms in molecules : a quantum theory*. Clarendon Press, Oxford, 1. publ. in paperback (with corr.) edition, 1994.
- [4] G.A. Barclay, F.S. Stephens. The crystal structure of bis-1-aminocyclopentanecarboxylatocopper(II). *J. Chem. Soc.*, pages 2027–2031, 1963.
- [5] P. Bhushanavathi, G.N Rao. Speciation studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of L-valine in acetonitrile-water mixtures. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 25(4):258 – 264, 2013.
- [6] R. Calvo, H. Isern, M.A. Mesa. EPR Study of $Cu(L-ILE)_2$, a copper-amino acid salt. *Chemical Physics*, 100(1):89 – 99, 1985.
- [7] R. Calvo, M.C.G. Passeggi, N.O. Moreno, G.E. Barberis, A.B Chaves, B.C.M. Torres, L. Lezama, T. Rojo. Magnetic properties of $Cu(L-aspartato)(H_2O)_2$: A linear chain antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 60:1197–1203, Jul 1999.

- [8] R. Calvo, C.A. Steren, O.E. Piro, T. Rojo, F. J. Zuniga, E. E. Castellano. Crystal structure and magnetic properties of diaqua(L-aspartato)copper(II). *Inorganic Chemistry*, 32(26):6016–6022, 1993.
- [9] R. Casanovas, J. Ortega-Castro, J. Donoso, J. Frau, F. Muñoz. Theoretical calculations of stability constants and pKa values of metal complexes in solution: Application to pyridoxamine-copper(II) complexes and their biological implications in AGE inhibition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(38):16303–16313, 2013.
- [10] C.J Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Wiley Chichester, UK, 2nd ed edition, 2006.
- [11] J.E.W. Cull, F. Habib, I. Korobkov, M. Murugesu, J. Scott. Self-assembly of square-lattice copper sheets displaying intra-ferromagnetism. *Inorganica Chimica Acta*, 370(1):98 – 101, 2011.
- [12] P. D’Angelo, E. Bottari, M. R. Festa, H.-F. Nolting, N. V. Pavel. X ray Absorption Study of Copper(II) Glycinate Complexes in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(17):3114–3122, 1998.
- [13] H. C. Freeman, M. R. Snow, I. Nitta, K. Tomita. A refinement of the structure of bisglycinocopper(II) monohydrate, $Cu(NH_2CH_2COO)_2.H_2O$. *Acta Crystallographica*, 17(11):1463–1470, Nov 1964.
- [14] M. J. Frisch, 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. V. 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. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A.

- Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. 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, D. J. Fox. Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [15] L. Gala, M. Lawson, K. Jomova, L. Zelenicky, A. Congradyova, M. Mazur, M. Valko. EPR Spectroscopy of a Clinically Active (1:2) Copper(II)-Histidine Complex Used in the Treatment of Menkes Disease: A Fourier Transform Analysis of a Fluid CW-EPR Spectrum. *Molecules*, 19(1):980–991, 2014.
- [16] J. Guajardo, E. Morales, López F., C. Quintero, M. Compean, M.E Noriega, J. González, F. Ruiz. A Comparative Study of the Chelating Effect Between Textured Soya Aqueous Extract and EDTA on Fe^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} Ions. In Hany A. El-Shemy, editor, *Soybean*, chapter 16. IntechOpen, Rijeka, 2011.
- [17] O. Gutten, I. Bešševová, L. Rulíšek. Interaction of metal ions with biomolecular ligands: How accurate are calculated free energies associated with metal ion complexation?. *Journal of Physical Chemistry A*, 115(41):11394–11402, 2011.
- [18] O. Gutten, L. Rulíšek. Predicting the stability constants of metal-ion complexes from first principles. *Inorganic Chemistry*, 52(18):10347–10355, 2013.
- [19] T. Głowiak, I Podgórska. X-ray, spectroscopic and magnetic studies of hexaaquacopper(II) di(diphenylphosphate) diglycine. *Inorganica Chimica Acta*, 125(2):83 – 88, 1986.
- [20] R.D. Hancock, L.J. Bartolotti. Density functional theory-based prediction of the formation constants of complexes of ammonia in aqueous solution: Indications of the role of relativistic effects in the solution chemistry of gold(I). *Inorganic Chemistry*, 44(20):7175–7183, 2005.
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.

- [22] M. Hong, Q. Shi, R. Cao, J Weng, A.S.C. Chan. Chiral supramolecular assemblies derived from the insertion of a segmental ligand into a copper-tyrosine framework. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2002(10):2553–2556, 2002.
- [23] IUPAC. The IUPAC Stability Constants Database. En desuso.
- [24] L. Jianmin, X. Min, G. Cunwang. Studies on N-protected Amino Acid Complexes (I). Electronic Structure of [Cu(N-AcGly)₂·2H₂O]·2H₂O Crystals. *Crystal Research and Technology*, 26(4):K82–K86, 1991.
- [25] Karelson-M. Katritzky, A.R., P Petrukhin. The CODESSA PRO Project, 2005. University of Florida.
- [26] T.A. Keith. AIMAll (Version 19.02.13), 2019. TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA.
- [27] M. K. Kim, A. E. Martell. Copper(II) Complexes of Glycylglycine. *Biochemistry*, 3(8):1169–1174, 1964. PMID: 14220685.
- [28] W. Koch, M.C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, FRG, 2001.
- [29] N. P. Kryukova, V. Yu. Frolov, F. A. Kolokolov, S. N. Bolotin, V. T. Panyushkin. Synthesis and Study of Copper(II) Complexes with Aspartic Acid, Serine, and Valine. *Russian Journal of General Chemistry*, 75(4):503, 2005.
- [30] A.R. Leach, V.J. Gillet. *An introduction to chemoinformatics*. Springer, 2007.
- [31] M.L. Low, Chan.C.W, P.Y Ng, I.H Ooi, M.J. Maah, S.M Chye, K.W Tan, S.W Ng, C.H Ng. Ternary and binary copper(II) complexes: synthesis, characterization, ROS-inductive, proteasome inhibitory, and anticancer properties. *Journal of Coordination Chemistry*, 70(2):223–241, 2017.
- [32] J.K Maclaren, C. Janiak. Amino-acid based coordination polymers. *Inorganica Chimica Acta*, 389:183 – 190, 2012. Special Volume: Protagonists in Chemistry Dedicated to Professor Jon Zubieta.

- [33] E. Mallaret-Gout, M. Zador. Kinetics of ligand-exchange of $\text{Cu}(\text{dien})_2^+$ with EDTA. *Inorganica Chimica Acta*, 26:25 – 28, 1978.
- [34] S. Mandal, G. Das, H. Askari. Physicochemical investigations of the metal complexes of l-valine with doubly charged ions of nickel, copper and zinc: A combined experimental and computational approach. *RSC Advances*, 4(47):24796–24809, 2014.
- [35] D.M. Martino, C.A. Steren, R. Calvo, O.E. Piro. Magnetic and structural properties of trans-bis (d,l-isoleucine) copper(II). *Journal of Solid State Chemistry*, 90(2):211 – 215, 1991.
- [36] McL A. Mathieson, H. K. Welsh. The crystal structure of copper proline dihydrate. *Acta Crystallographica*, 5(5):599–604, Sep 1952.
- [37] C.F Matta, R.J Boyd, editors. *Atoms in molecules : an introduction; From Solid State to DNA and Drug Design*. Wiley-VCH, Harlow [u.a.], 1. publ. edition, 2007.
- [38] M. Melník, M Kabešová, M. Dunaj-Jurčo, C.E. Holloway. Copper (II) coordination compounds: classification and analysis of crystallographic and structural data. *Journal of Coordination Chemistry*, 41(1-2):35–182, 1997.
- [39] M. Melník, M. Kabešová, L. Macášková, C.E. Holloway. Copper(II) coordination compounds: classification and analysis of Crystallographic and structural data II. Mononuclear-, Hexa-, Hepta- and octacoordinate compounds . *Journal of Coordination Chemistry*, 45(1-4):31–145, 1998.
- [40] M. Mizutani, N. Maejima, K Jitsukawa, H Masuda, H Einaga. An infinite chiral single-helical structure formed in $\text{Cu}(\text{II})$ -l-/d-glutamic acid system. *Inorganica Chimica Acta*, 283(1):105 – 110, 1998.
- [41] P. O'Brien. The preparation and characterization of the geometric isomers of a coordination complex: cis- and trans-bis-glycinato copper(II) monohydrates. *Journal of Chemical Education*, 59(12):1052, 1982.

- [42] E. Papavinasam, S. Natarajan. Crystal structure of bis-(μ - β -alanine-O-O)dicopper tetrachloride [(C₃H₇NO₂)₂Cu₂Cl₄]. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 172:251–256, 1985.
- [43] A. Podder, J. K. Dattagupta, N. N. Saha, W. Saenger. Crystal and molecular structure of copper iminodiacetate dihydrate. *Acta Crystallographica Section B*, 35(1):53–56, Jan 1979.
- [44] P.L. A Popelier. *Atoms in molecules : an introduction*. Prentice Hall, Harlow [u.a.], 1. publ. edition, 2000.
- [45] D.I Ramírez-Palma, F. Cortes-Guzman. Tendencia periódica en las propiedades del laplaciano de la densidad electrónica de complejos de metales de la primera serie del bloque “d”. Tesis Digital de UAEM: <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/14246>, 2013.
- [46] H.W. Richardson, J.R. Wasson, W.E. Estes, W.E. Hatfield. Spectral and magnetic properties of linear-chain aminoacid complexes of copper(II), bis(d,l- α -aminobutyrate)- and bis(1-asparaginato)copper(II). *Inorganica Chimica Acta*, 23:205 – 209, 1977.
- [47] A.C Rizzi, O.E. Piro, E.E Castellano, O.R Nascimento, C.D Brondino. Structure and single crystal EPR study of Cu(II)(1-threonine)₂·H₂O. *Inorganica Chimica Acta*, 305(1):19 – 25, 2000.
- [48] L. Rulíšek, Z. Havlas. Theoretical studies of metal ion selectivity. 2. DFT calculations of complexation energies of selected transition metal ions (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Hg²⁺) in metal-binding sites of metalloproteins. *Journal of Physical Chemistry A*, 106(15):3855–3866, 2002.
- [49] B.D. Sarma. The Structure of Copper Monoglutamate. *Journal of the American Chemical Society*, 78(5):892–894, 1956.
- [50] H. Sigel, D.B. McCormick. The Structure of the Copper(II)-L-Histidine 1:2 Complex in Solution. *Journal of the American Chemical Society*, 93(8):2041–2044, 1971.

- [51] R.M. Smith, R.D Hancock. *Metal Complexes in Aqueous Solutions*. Springer Science+ Business Media, LLC, 1996.
- [52] R.M. Smith, A.E Martell. *Critical Stability Constants, Aminoacids*, volume 1. Plenum Press, New York and London, 1984.
- [53] O. V. Statsenko, S. N. Bolotin, V. T. Panyushkin. Complexation of Cu(II) with L- and DL-threonine: An ESR study. *Russian Journal of General Chemistry*, 74(8):1286–1288, Aug 2004.
- [54] B. Strandberg, I. Lindqvist, R. Rosenstein. The crystal structure of copper(II)monoglycylglycine trihydrate $Cu(NH_2CH_2CONCH_2COO) \cdot 3H_2O$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 116(3-6):266–289, 2010.
- [55] A. Szabo, Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Minola, New York, 1982.
- [56] T. Szabó-Plánka, A Rockenbauer, L. Korecz, D. Nagy. An electron spin resonance study of coordination modes in the copper(II)–histamine and copper(II)–l-histidine systems in fluid aqueous solution. *Polyhedron*, 19(9):1123 – 1131, 2000.
- [57] G. Tabbì, A. Giuffrida, R.P Bonomo. Determination of formal redox potentials in aqueous solution of copper(II) complexes with ligands having nitrogen and oxygen donor atoms and comparison with their EPR and UV–Vis spectral features. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 128:137 – 145, 2013.
- [58] S. Usefi, K. Akhbari, J. White. Sonochemical synthesis, structural characterizations and antibacterial activities of biocompatible Copper(II) coordination polymer nanostructures. *Journal of Solid State Chemistry*, 276:61 – 67, 2019.
- [59] S. Vukovic, B.P. Hay, V.S Bryantsev. Predicting stability constants for uranyl complexes using density functional theory. *Inorganic chemistry*, 54(8):3995–4001, 2015.
- [60] C. M. Weeks, A. Cooper, D. A. Norton. The crystal structure of the copper(II) complex of L-isoleucine. *Acta Crystallographica Section B*, 25(3):443–450, Mar 1969.

- [61] D.R. Williams. Thermodynamic considerations in co-ordination. Part X. A potentiometric and calorimetric investigation of copper(II) histidine complexes in solution. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 790–797, 1972.
- [62] A. Wojciechowska, M. Daszkiewicz, A. Bieńko. Polymeric Zn(II) and Cu(II) complexes with exobidentate bridging l-tyrosine: Synthesis, structural and spectroscopic properties. *Polyhedron*, 28(8):1481 – 1489, 2009.
- [63] M. Zabel, A. L. Poznyak, V. I. Pawlowski. Crystal structures of copper(II) complexes with methyliminodiacetate ions and 1,10-phenanthroline or imidazole [$Cu(Phen)H_2O$][$Cu(Mida)_2$] $\cdot 2H_2O$ and $[Cu(Mida)Im]$. *Journal of Structural Chemistry*, 46(3):551–555, May 2005.