

**UNIVERSIDAD DE LA HABANA
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA**



**MODELOS TEÓRICOS DE LA ESTRUCTURA
MOLECULAR Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE
COMPUESTOS PARA LA SEPARACIÓN TECNOLÓGICA
DE NÍQUEL Y COBALTO CON ÁCIDOS FOSFÍNICOS**

**Tesis presentada en opción al grado científico de
Doctor en Ciencias Químicas**

Autor: MSc. Alexis R. Otero Calvi

Tutor: Dr. C. Luis A. Montero Cabrera

Ciudad de la Habana, 2008

**A MIS PADRES,
FAMILIARES Y AMIGOS**

AGRADECIMIENTOS

A mis profesores de Química en la Universidad de Oriente, en especial, a la Dra. Magaly Casals, la Dra. América García y la Dra. Raquel Acosta,

a la Universidad de La Habana, es especial a la Facultad de Química,

a los miembros del Laboratorio de Química Computacional y Teórica mis compañeros y amigos en La Habana,

a mis compañeros de trabajo en el Departamento de Química en el ISMM,

a mi tutor, no sólo por haberme aceptado como su estudiante sin apenas conocerme y arriesgarse a comenzar un tema poco explorado, sino por su confianza y comprensión durante estos años, para usted un agradecimiento especial,

a mi familia, que se sacrificó tanto como yo para poder terminar este trabajo

SÍNTESIS

En el trabajo se aborda el desarrollo de modelos teóricos de complejos de níquel y cobalto para explicar los aspectos de la estructura molecular que podrían influir en el proceso de separación de estos metales con ácidos ditiofosfínicos mediante el empleo de los métodos de la química computacional.

En particular, se presentan modelos de complejos de níquel y de cobalto para analizar la influencia de sustituyentes en el ligando y así establecer una relación entre éstos y la estabilidad de los complejos, por tanto, se propone un orden de afinidad teórico de los ligandos por estos metales. Igualmente, se estudian complejos octaédricos de estos elementos para estimar la termoquímica de la reacción. Se hace una caracterización de la estructura molecular de estos compuestos que contribuyen a explicar la evidencia experimental relacionada con la afinidad de estos ligandos por el cobalto y el níquel. Además, se analizan los principales aspectos a tener en cuenta para el cálculo de metales de transición empleando estos métodos que sirve de base para el estudio de sistemas complejos donde participan metales pesados. Finalmente, se demuestra la aplicabilidad de las herramientas de la química computacional para la mejor comprensión de los resultados experimentales y se avanza en un campo de aplicación de estas herramientas de modelación teórica con pocos antecedentes en nuestro país.

INDICE

	Pág
INTRODUCCIÓN	5
I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	13
1.1. Los procesos de separación por solventes. Generalidades	13
1.1.1. Principales resultados obtenidos en la separación de níquel y cobalto	15
1.2. Aplicación de los métodos de cálculo de la química teórica y computacional al estudio de complejos de metales de transición	17
1.2.1. La correlación electrónica	18
1.2.2.2. Teoría del funcional de la densidad.....	19
1.2.3. Los pseudopotenciales.....	24
1.2.4. Los efectos relativistas	26
1.2.5. La DFT y los complejos de metales de transición	27
1.2.6. Métodos para el análisis de la estructura electrónica	30
1.2.6.2. El método NBO.....	31
1.2.6.2.1. Análisis de la población natural	34
1.2.6.3. Análisis de Bader: La información de la densidad electrónica.....	34
1.2.7. Aspectos a tener en cuenta para el cálculo en metales de transición.....	36
1.3. Sistema en estudio	37
1.3.1. Estructura de los ligandos	37
1.3.2. Evidencias espectroscópicas disponibles de compuestos con enlaces P-S	39
1.3.3. Antecedentes en el estudio teórico de los compuestos de fósforo.....	41
1.3.4. Antecedentes en el estudio teórico de complejos de metales de transición ...	42
1.4. Conclusiones parciales.....	45
II. METODOS Y MODELOS UTILIZADOS	47
2.1. Influencia de los métodos de cálculos en los parámetros estructurales	47
2.2. Análisis de la influencia del sustituyente en la estructura de los ligandos.....	49

2.3. Análisis de la influencia del sustituyente en la estructura de los complejos.....	50
2.4. Complejos de níquel y cobalto del tipo $[M(S_2PH_2)_2(H_2O)_2]$	51
III. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	55
3.1. El tetracarbonilo de níquel(0).	55
3.2. Influencia de los sustituyentes en la estructura de los ligandos	61
3.3. Análisis de la influencia del sustituyente en complejos del tipo $[M(S_2PR_2)_2]$	64
3.3.1. Complejos de níquel.....	64
3.3.1.1. Parámetros geométricos.	64
3.3.1.2. Influencia del sustituyente en la distribución de cargas	66
3.3.1.3. Análisis de Orbitales Naturales de Enlace.....	69
3.3.2. Complejos del cobalto.	72
3.3.2.1. Parámetros geométricos.	72
3.3.2.2. Influencia del sustituyente en la distribución de cargas.....	74
3.3.2.3. Análisis de Orbitales Naturales de Enlace	75
3.4. Complejos de níquel y cobalto que participan en el proceso de extracción	78
3.4.1. Parámetros geométricos y distribución de cargas.....	79
3.4.2. Interpretación termoquímica del proceso.....	87
3.5. Algunas consideraciones prácticas	88
CONCLUSIONES	92
RECOMENDACIONES	94
BIBLIOGRAFÍA	96

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El estudio y aprovechamiento racional de los recursos naturales constituye una de las principales estrategias de desarrollo de Cuba. Dentro de estos recursos, los yacimientos de minerales, específicamente las reservas de níquel, cobalto y otros metales son muy importantes para el país, aportando la industria niquelífera grandes recursos a la economía nacional. Por este motivo, se está llevando a cabo un proceso de ampliación y modernización de la industria con el objetivo de diversificar e incrementar sus producciones así como implementar nuevas tecnologías.

A nivel internacional las principales compañías productoras de níquel han implementado la tecnología de extracción por solventes para la separación ^[1-5] y/o purificación de metales ^[6-9] y en el caso de Cuba se han realizado estudios a nivel de planta piloto para separar níquel y cobalto cuyos resultados son satisfactorios ^[10,11] y que podrían contribuir de forma positiva en la economía nacional.

De la variedad de extraentes que existen, los compuestos de fósforo son de los más usados. De esta forma, en el caso de las familias de compuestos de metales de transición, aquéllos formados con ligandos organofosforados son de gran aplicación en las extracciones líquido-líquido para la separación de iones en solución acuosa. Resultados experimentales ^[12-17] demuestran la factibilidad de la separación de níquel y cobalto por estas vías con buenos rendimientos y en general el factor de separación utilizando ácidos organofosforados se incrementa en el orden ácido fosfórico < fosfónico < fosfínico y se logra mayor selectividad en la separación utilizando ácidos ditiofosfínicos.

Industrialmente se utilizan los solventes *Cyanex* que son derivados de ácidos fosfínicos con grandes cadenas carbonadas así como sus derivados tiosustituidos y son los que han resultado de mayor eficiencia en el proceso de separación. Estos compuestos tienen

como característica principal la presencia del grupo fosfinico (POO^-) o ditiofosfinico (PSS^-), lo cual brinda la posibilidad de enlace por medio de los átomos de azufre u oxígeno con el metal.

No se han estudiado suficientemente los aspectos que a nivel molecular juegan un papel importante, aunque existe una gran variedad de resultados experimentales reportados, destacando los principales factores que desde el punto de vista macroscópico tienen participación en este fenómeno.

El conocimiento de las principales especies que participan en el proceso y su estructura molecular permiten estudiarlos de forma tal que se puedan mejorar sus propiedades y modelar o diseñar nuevos compuestos a partir de estudios teóricos profundos. Es precisamente en este último aspecto en el que pretendemos profundizar con este trabajo mediante la aplicación de la química computacional.

Estudios teóricos sobre estos compuestos muestran que la afinidad de los mismos por los metales (M) no sólo está determinada por el enlace del metal con el azufre u oxígeno (M-S/M-O) sino también por la interacción con el fósforo (M-P) ^[18]. De ahí la importancia de evaluar la influencia de diferentes sustituyentes (R) en el átomo de fósforo (P) para estimar la reactividad del grupo frente a diferentes metales en solución, permitiendo establecer patrones de selectividad.

Por el desarrollo que han alcanzado los métodos de la química cuántica en las últimas décadas constituyen hoy día una herramienta fundamental para cualquier investigación en el campo de la química. Los valores calculados pueden ser utilizados para interpretar observaciones experimentales y/o diseñar nuevos experimentos y por tanto constituyen una útil herramienta para los experimentalistas.

El empleo de *pseudopotenciales* (también expresados según sus características como *potenciales modelo* ^[19]) para simular las funciones de onda de los electrones de las

capas internas de átomos pesados como los metales de transición, de forma simplificada y rigurosa, en combinación con los métodos basados en la *teoría de los funcionales de la densidad* (DFT) en la aproximación de Kohn – Sham, ^[20] como alternativa a los métodos basados en la bien conocida teoría de Hartree – Fock *ab initio* ^[21] ha permitido extender estas técnicas a la mayoría de los elementos de la tabla periódica, incluidos los metales de transición, para el estudio de sus estructuras y propiedades ^[22-25]. Así, las barreras históricas, para estudios teóricos confiables, dadas por la complejidad electrónica de los átomos metálicos han sido superadas con procedimientos avanzados. Tales avances han permitido el desarrollo de investigaciones a un alto nivel relacionados con cálculos de reactividad, energías de enlace, mecanismos de reacción en sistemas biológicos y otros ^[26-29] utilizando métodos mecánico cuánticos, independientemente de los altos requerimientos de potencia computacional comunes a este tipo de modelaciones.

Teniendo en cuenta la actualidad de la temática de investigación y el impacto científico que conlleva el estudio de estos compuestos, el presente trabajo tiene como **objeto de investigación** a *las estructuras químicas aisladas de las especies que participan en procesos de separación de níquel y cobalto con derivados de ácidos alquilditiofosfínicos de aplicación en la industria*. Con base en lo anterior, el **problema científico** que aborda este trabajo es *la descripción teórica de la influencia que ejercen las estructuras moleculares y propiedades electrónicas de compuestos para el proceso de separación de níquel y cobalto con ácidos alquilditiofosfínicos*.

Como vía para el estudio de estos compuestos al nivel molecular utilizaremos las herramientas de la química teórica y computacional, la cual tiene prestigio dentro de esta ciencia por sus excelentes y confiables resultados.

Podemos plantearnos como **hipótesis** de este trabajo que *“con la aplicación de las herramientas de la química teórica y computacional es posible construir modelos que permiten explicar la influencia de la estructura molecular y las propiedades electrónicas de compuestos que pueden ser útiles para la separación de níquel y cobalto con ácidos alquilditiofosfínicos que así podrían facilitar el diseño de nuevos reactivos extraentes”*.

Por lo expuesto anteriormente es que el **objetivo general** de este trabajo consiste en *“construir modelos teóricos de la estructura molecular y propiedades electrónicas de compuestos para la separación de níquel y cobalto, con ácidos alquilditiofosfínicos que contribuyan a explicar la influencia de estas propiedades en dicho proceso”*.

Como objetivos específicos tenemos:

1. Determinar un método de cálculo que ofrezca buenos resultados estructurales con un bajo costo computacional a partir del estudio de complejos sencillos ampliamente conocidos.
2. Con el método de cálculo seleccionado, evaluar la influencia de diferentes sustituyentes en la estructura electrónica de los ligandos y complejos formados, con derivados de ácidos alquilditiofosfínicos.
3. Crear modelos teóricos de las especies que participan en el proceso basados en los resultados experimentales para modelar la termoquímica de la reacción a partir de estos modelos.

Para cumplir con los objetivos propuestos se utilizan herramientas de la química teórica y computacional en el estudio de las estructuras de los extraentes y los complejos formados, independientemente de que se conoce de las exigencias teóricas para el estudio de los metales de transición.

El primer objetivo responde a un paso imprescindible para la obtención de los modelos teóricos de complejos de níquel y cobalto con estos ácidos al estudiar la influencia en la elección del pseudopotencial para el metal en función de las bases y el método utilizado, dada la complejidad en la modelación de estos compuestos y la necesidad de poder representar las principales interacciones que tienen lugar. Para ello, se utilizará el tetracarbonilo de níquel(0) del cual se conocen con exactitud los parámetros geométricos que nos permiten establecer las comparaciones necesarias para escoger una determinada forma de modelar.

El segundo objetivo está enmarcado en la necesidad de conocer las variaciones en la estructura electrónica durante el proceso de coordinación y la influencia del cambio del sustituyente en el átomo de fósforo y por tanto en la estabilidad de los complejos formados, para lo cual modelaremos complejos cuadrados planos de níquel y tetraédricos de cobalto de los cuales se conoce la estructura molecular.

El tercer objetivo constituye una parte fundamental de este trabajo como contraparte de resultados experimentales reportados en la literatura en la que se proponen la naturaleza de los complejos extraídos a partir de establecer las constantes de equilibrio del sistema y las extracciones alcanzadas y que nos permite evaluar la termoquímica de la reacción. Como modelos utilizaremos compuestos sencillos similares en estructura a los solventes comerciales *Cyanex*, los cuales tienen un amplio uso en la industria en procesos de separación de metales, fundamentalmente níquel y cobalto. [4,6,30-34]

Aporte y novedad científica

La novedad científica de este trabajo consiste en la creación de modelos computacionales teóricos y confiables que permiten explicar la estructura molecular de los complejos formados con algunos solventes extraentes de importancia para el proceso de separación de níquel y cobalto. De esta forma se puede establecer una

sistemática para la comprensión de estas estructuras y procesos que no había sido reportada anteriormente y se contribuye a la explicación de resultados experimentales que apuntan a la existencia de determinados compuestos en las mezclas en cuestión.

Adicionalmente, este trabajo representa una de las primeras experiencias cubanas en el cálculo sistemático de alto nivel de metales, y particularmente, de metales de transición, y por lo tanto significa un paso de avance para el desarrollo de esta ciencia de la química computacional en nuestro país.

Específicamente:

1. Los resultados propuestos aportan nuevas experiencias en el campo de los complejos de metales de transición, particularmente en el estudio por métodos computacionales de complejos de níquel y cobalto que permiten establecer un patrón de cálculos para el estudio de sistemas donde participan estos metales que ofrece resultados satisfactorios con un nivel de teoría y costo computacional accesibles.
2. Se propone un orden de afinidad teórico de los ligandos por los metales en cuestión el cual sirve de base para el estudio posterior de la interacción de estos con otros metales.
3. Se crean modelos teóricos que caracterizan las estructuras de posibles complejos formados durante el proceso de extracción y sus isómeros que permiten estimar la termoquímica de la reacción.
4. La exposición de los métodos y resultados del trabajo constituyen, desde el punto de vista didáctico, una fuente de referencia para futuros trabajos relacionados con el tema, pues por primera vez se presenta una tesis en nuestro país que aborde el tema de los metales de transición según la química computacional.

La tesis está estructurada en tres capítulos, el primero de ellos aborda brevemente los

aspectos teóricos necesarios para comprender los métodos empleados en este trabajo, así como un análisis de los resultados obtenidos en los procesos de separación de níquel y cobalto por extracción con solventes, específicamente con ácidos fosfínicos o tiofosfínicos y por último las principales consideraciones a tener en cuenta para llevar a cabo el estudio de metales de transición por métodos mecánico cuánticos de este nivel. En el segundo capítulo se exponen los métodos y modelos utilizados para realizar esta investigación, describiendo en detalle las condiciones que se emplearon para establecer las propiedades electrónicas y geométricas de cada una de las estructuras de mínima energía de cada modelo calculado. El tercer y último capítulo está dedicado a presentar y analizar los resultados obtenidos para cada compuesto estudiado. Finalmente, se presentan las conclusiones, recomendaciones y bibliografía consultada.

Los resultados de la presente investigación han sido publicados en revistas de impacto internacional en la temática ^[35-37]. De igual forma, han sido presentados desde el año 2000 en varios eventos internacionales en Cuba en las ramas de la metalurgia extractiva y la química.

CAPÍTULO I

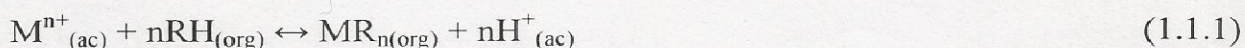
REVISION BIBLIOGRAFICA

I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se tratarán aspectos teóricos relacionados con la separación de níquel y cobalto por métodos de extracción con solventes y su aplicación en la industria, así como las estructuras, patrones de coordinación y métodos de cálculo que se utilizan para el estudio de esta familia de compuestos del fósforo y los metales de transición. Además, se tratarán los principales métodos de la química computacional y teórica que se emplean para llevar a cabo este estudio.

1.1. Los procesos de separación por solventes. Generalidades

La extracción por solventes es un proceso de equilibrio que puede describirse por la siguiente ecuación de reacción:



donde M^{n+} es el metal en solución en la fase acuosa, RH el extraente en la fase orgánica y MR_n es el complejo formado en la fase orgánica.

El proceso consta de tres etapas. En la primera, el metal es transferido de la fase acuosa a la fase orgánica; en la segunda, se eliminan las impurezas co-extraídas y en una última etapa el metal extraído en la fase orgánica es liberado a la fase acuosa y se regenera el extraente.

La gran similitud entre el níquel y el cobalto hacen la separación de estos elementos un proceso difícil. Sin embargo, los reactivos de extracción utilizados son generalmente selectivos al cobalto sobre el níquel y como resultado se obtienen productos de alta pureza de ambos metales por separado.^[38]

Los productos comerciales disponibles para la separación de níquel y cobalto son los siguientes:

Tabla 1.1 Series de selectividad para diferentes solventes.

<i>Extraente</i>	<i>Selectividad</i>
D2EHPA	Fe > Cu > Zn > Ca > Mg > Co > Mn > Ni
PC88A, P507, Ionquest 80	Fe > Cu > Zn > Ca > Co, Mn > Mg > Ni
Cyanex 272	Fe > Cu > Zn > Co, Mn > Mg > Ca > Ni
Cyanex 301, 302	Fe > Cu > Co > Mn > Ni > Ca, Mg
Versatic 10	Fe > Cu > Zn > Ni > Co > Mn > Ca > Mg
Aminas	Zn > Fe > Cu > Co > Mn > Ni
TBP	Fe > Zn > Cu > Co > Ni

Luego de eliminar los elementos que anteceden al cobalto en esta serie se procede al proceso de separación de níquel y cobalto. De los extraentes en la tabla, los productos *Cyanex* son los que con mayor eficiencia separan el níquel del cobalto ^[13,39-43].

El *Cyanex 272* es el ácido bis(2,4,4-trimetilpentilfosfínico) producido por *Cytec*, cuya estructura química se muestra en la figura 1.1, y es selectivo para separar níquel de cobalto. Este producto se utiliza en plantas como la Murrin Murrin y Bulong en Australia y se ha probado a nivel de planta piloto en Cuba como parte del esfuerzo para diversificar las producciones de esta industria. ^[44-46]

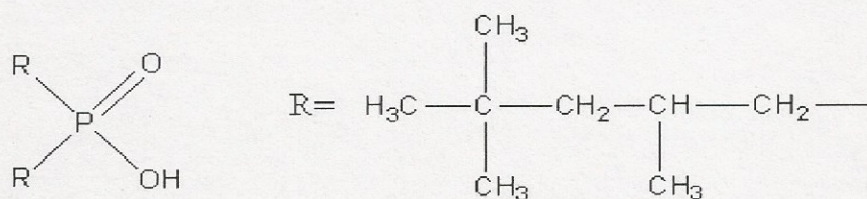


Figura 1.1. Estructura del *Cyanex 272*, R = (2,2,4)-trimetilpentil

El correspondiente ditioderivado constituye el componente principal del producto *Cyanex 301*, el cual puede utilizarse para separar níquel y cobalto de soluciones fuertemente ácidas. El fundamento teórico de estos procesos está en la formación de compuestos complejos de los metales en solución los cuales son extraídos en la fase orgánica teniendo en cuenta la selectividad del solvente por uno u otro metal.

1.1.1. Principales resultados obtenidos en la separación de níquel y cobalto

La extracción de níquel y cobalto y su separación a partir de soluciones amoniacaes y ácidas (sulfatos y cloruros) ha sido de interés para la metalurgia por mucho tiempo.

Debido a la similitud en el comportamiento químico de estos dos metales en solución acuosa se hace difícil el desarrollo de métodos de separación. Muchos trabajos en el campo de la extracción por solventes están dirigidos a la búsqueda de extraentes selectivos a uno u otro metal. Aunque varios de estos reactivos han sido desarrollados para la extracción selectiva de níquel sobre el cobalto ^[47,48], lo más usual es extraer el cobalto dejando el níquel en la solución acuosa, lo cual ha encontrado aplicación en las refineras de níquel de las compañías INCO y Outokumpu.

La separación de níquel y cobalto depende de la concentración del solvente, ^[13,49] el contenido del modificador en la fase orgánica, ^[12,39,50] la aromaticidad del diluyente orgánico, ^[12,50] la fortaleza iónica de la solución acuosa, ^[13] el tipo y cantidad de impurezas en la solución alimentada ^[51] y la temperatura ^[12,52,53], entre otros.

De acuerdo con Danesi ^[49], la selectividad del *Cyanex* por el cobalto y el níquel es debido a las diferentes estructuras de los complejos metálicos en la fase orgánica.

La estequiometría de los complejos de níquel y cobalto para diferentes extraentes organofosforados es análoga ^[12]. La estructura del complejo de cobalto con ésteres del ácido fosfórico es, sin embargo, tetraédrica u octaédrica dependiendo de la temperatura y el

tamaño del grupo alquílico ^[54]. Para el ácido fosfínico el principal complejo de cobalto es tetraédrico, del tipo $\text{Co}(\text{HA}_2)_2$, mientras que el de níquel es octaédrico del tipo $\text{Ni}(\text{HA}_2)_2(\text{HA})_2$ ^[12,49].

De igual forma Tsakiridis ^[15] ha propuesto que las estructuras para el complejo de cobalto y de níquel extraído son CoA_2 y $\text{NiA}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ y que es posible extraer hasta un 99% de estos elementos a partir de soluciones ácidas. Otros autores también han reportado la eficiencia en la separación de estos metales a partir de soluciones ácidas, tanto cloruros como sulfatos. ^[4,6,16,34,55,56]

Esta técnica también se utiliza en la recuperación de cobalto y otros metales de los residuos procedentes de la fabricación de baterías de litio ^[57] así como de las baterías consumidas de Li ^[9] y Ni-Cd ^[7,58] las cuales son disueltas en medio ácido y luego de tratamiento se someten las soluciones de cloruros o sulfatos al proceso de separación.

Del análisis de estos resultados, es necesario destacar la complejidad del sistema, lo cual hace difícil su estudio desde el punto de vista teórico al no poder utilizar todas las posibles variables que influyen en este proceso.

También es importante señalar que aunque se han propuesto estructuras para los complejos formados durante el proceso de separación basados en cálculos estequiométricos, en la bibliografía consultada, que ha sido bastante exhaustiva, no hay reportadas evidencias espectroscópicas sobre las mismas.

Esta breve introducción a los procesos de separación con solventes cuyos resultados en la separación de níquel y cobalto son satisfactorios, nos permite definir el sistema en estudio.

1.2. Aplicación de los métodos de cálculo de la química teórica y computacional al estudio de complejos de metales de transición

El principio de la teoría *ab initio* ^[59-61] es predecir las propiedades de los átomos y moléculas basado en las leyes fundamentales de la mecánica cuántica usando para ello una variedad de transformaciones matemáticas y técnicas de aproximación para resolver la ecuación fundamental de dicha teoría. Para lograr comentar e interpretar sus resultados es necesario revisar sus bases teóricas. En general, los métodos que utiliza la química teórica se pueden dividir en dos grupos: los métodos clásicos y los cuánticos.

Los métodos clásicos, como su nombre lo indica, se basan en utilizar ecuaciones de la mecánica clásica para representar las interacciones entre los átomos y no tienen en cuenta el comportamiento de los electrones. Los métodos de Monte Carlo, de Mecánica Molecular y casi todos los de Dinámica Molecular se basan en este enfoque.

Los métodos cuánticos, por su parte, utilizan las ecuaciones de la física cuántica. Dependiendo del nivel de teoría utilizado se clasifican en métodos semiempíricos y métodos *ab initio*; estos últimos buscan una solución aproximada consistente a la ecuación de Schrödinger sobre la base de la teoría de Hartree – Fock (HF), independientemente de que la solución exacta sólo es posible para sistemas de un electrón. Los llamados métodos semiempíricos hacen parametrizaciones de los hamiltonianos de Hartree – Fock basados en resultados experimentales y tienen como ventaja la rapidez en comparación con los métodos *ab initio*.

Dentro de los métodos cuánticos se encuentran también los métodos basados en la DFT, los cuales utilizan la densidad electrónica como propiedad fundamental y se basan en el hecho de que la energía del estado electrónico base se corresponde con la distribución de la densidad electrónica en ese estado. De ellos aún se discute su clasificación debido a los procedimientos para obtener los funcionales, algunos de los cuales son obtenidos

directamente por métodos *ab initio* y otros a partir de parametrizaciones para reproducir resultados experimentales. Los métodos DFT que más se utilizan actualmente y que han demostrado una buena capacidad de modelación de las propiedades químicas y físicas de las moléculas son los que se basan en las consideraciones de Kohn – Sham ^[20] que implican la creación de funcionales para modificar y optimizar cálculos de Hartree – Fock, y son los que utilizamos en este trabajo.

Dada la amplitud de los métodos mecánico cuánticos solo desarrollaremos los aspectos teóricos necesarios de interés para este trabajo, específicamente, los relacionados con la DFT, así como los principales aspectos a tener en cuenta para desarrollar estudios de sistemas donde participan metales de transición considerando que existen suficientes trabajos donde se han descrito los fundamentos básicos de la teoría de Hartree-Fock-Roothaan. También expondremos aspectos relacionados con los efectos relativistas y como enfocar su tratamiento.

El campo de los complejos de metales de transición es un área de éxito para la DFT ^[62-64] lo cual está originado por las dificultades asociadas con la naturaleza de estos complejos, entre ellas, las diferentes situaciones de enlace presentes entre el metal y los ligandos lo cual conlleva al uso de la correlación electrónica ^[65]. Los efectos relativistas y el uso de los potenciales efectivos del corión (ECP, siglas en inglés) para su tratamiento es otro de los aspectos necesarios a tener en cuenta para el cálculo en sistemas donde participan metales de transición. El enorme progreso en los métodos de cálculos para estos elementos se debe fundamentalmente a su uso sistemático creciente.

1.2.1. La correlación electrónica

Para el estudio de sistemas donde participan metales de transición un aspecto importante a tener en cuenta lo es sin dudas la correlación electrónica. Como es sabido, el método de Hartree-Fock genera soluciones de la ecuación de Schrödinger donde la

interacción real electrón-electrón es reemplazada por una interacción promedio. Entre otras simplificaciones, se considera que la probabilidad de encontrar un electrón alrededor de un átomo está determinada por la distancia de éste con respecto al núcleo y no con respecto a otro electrón, lo que implica una consideración parcial de las interacciones o correlaciones entre el movimiento de un electrón y sus vecinos. Sin embargo, el método es capaz de determinar aproximadamente el 99 % de la energía total del sistema, de ahí que los procedimientos que corrigen el defecto de la correlación electrónica comienzan con un cálculo HF. Entre estos, también conocidos como post-HF, se encuentran el perturbativo de Møller-Plesset (MPn donde n es el orden de desarrollo de la serie de determinantes de Slater), el multiconfiguracional del campo autoconsistente (MCSCF), la teoría de interacción de configuraciones (CI) y la teoría de los cúmulos acoplados (CC). El cálculo de la correlación, a pesar de significar una corrección menor de la energía, si mejora las energías calculadas para propiedades que dependan críticamente de ella y las geometrías moleculares. Estos métodos son, generalmente, muy costosos computacionalmente para estudiar sistemas grandes. Una alternativa a ellos y que también incluye el efecto de la correlación electrónica es la DFT, la cual, además, es ampliamente utilizada para estudiar sistemas donde participan metales de transición. Como ya hemos planteado, el llamado DFT de Kohn – Sham está basado en consideraciones básicas de HF y funciona de hecho como un cálculo *ab initio* con correcciones de la correlación electrónica.

1.2.2.2. Teoría del funcional de la densidad.

Esta teoría tiene sus raíces en los trabajos de Thomas y Fermi en 1927 ^[66,67] y se convierte en una teoría completa luego de las publicaciones de Hohenberg, Kohn y Sham en 1964-65 ^[20,68] donde Hohenberg y Kohn demuestran en su primer teorema que

la energía del estado base y todas sus propiedades asociadas son un funcional de la densidad electrónica

$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi_0 \Rightarrow E_0$ y en su segundo teorema que es posible aplicar el principio variacional al funcional $E_0 \leq E[\tilde{\rho}]$.

Kohn y Sham en 1965 ^[20] facilitaron el uso práctico de la teoría, la cual conlleva a cambiar la complicada función de onda de los electrones ψ y la ecuación de Schrödinger asociada a esta por la densidad electrónica $\rho(r)$ y su esquema de cálculo, es decir, su principal premisa consiste en que la energía de las moléculas puede ser determinada a partir de la densidad electrónica en lugar de la función de onda.

La densidad electrónica de una partícula está definida por la integral múltiple de las coordenadas de spin de todos los electrones y para todas excepto una de las coordenadas espaciales:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N \quad (1)$$

Para lo cual deben satisfacerse las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} \rho(r \rightarrow \infty) &= 0 \\ \int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 &= N \end{aligned} \quad (2)$$

$\rho(\vec{r})$, determina la probabilidad de encontrar cualesquiera de los electrones en un elemento de volumen $d(\vec{r})$ con un spin determinado mientras que el resto de los N-1 electrones tienen posición y spin arbitrarios en el estado representado por ψ . La densidad electrónica es un observable y puede ser medida experimentalmente.

Si extendemos el concepto de la densidad electrónica a un par de electrones, y por tanto, la probabilidad de encontrar no uno, sino dos electrones con spin σ_1 y σ_2

simultáneamente en los elementos de volumen $d\vec{r}_1$ y $d\vec{r}_2$ mientras los N-2 electrones restantes tienen posiciones y spin arbitrarios llegamos al concepto de la densidad del par definida como:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3, \dots, d\vec{x}_N \quad (3)$$

La cual contiene toda la información relacionada con la correlación electrónica.

La densidad electrónica se expresa como una combinación lineal de funciones de base similares en forma matemática a los orbitales de Hartree-Fock, y de hecho emparentada con este procedimiento. Al determinante formado a partir de estas funciones se le conoce como orbitales de Kohn-Sham, los cuales son solo matemáticamente equivalentes a los orbitales de HF pero describen, por esta misma razón, el comportamiento de los electrones en la molécula al igual que los anteriores.

Un funcional es una función de una función, que en este caso es la densidad electrónica. Desafortunadamente, el teorema de Hohenberg-Kohn ^[68] no ofrece la dependencia del funcional de la energía sobre la densidad $E[\rho(r)]$. Sin embargo, aunque se presupone que tal funcional existe, no se ha encontrado. Por consiguiente, se ha desarrollado una amplia lista de funcionales diferentes con sus ventajas y desventajas. Varios de estos fueron obtenidos a partir de los fundamentos de la mecánica cuántica y otros a partir de parametrizaciones.

Los funcionales pueden dividirse en varias clases, el más simple es el llamado X α o de Hartree-Fock-Slater, el cual contiene el término de intercambio electrónico pero no la correlación y ofrece resultados similares a los obtenidos empleando el método Hartree-Fock. Existen otros más complejos que utilizan la densidad electrónica y su gradiente y los llamados híbridos que incorporan partes de los cálculos de Hartree Fock, normalmente las integrales de intercambio.

Entre los más conocidos están: VWN (Vosko, Wilks, Nusair) ^[69], LYP (Lee, Yang, Parr) ^[70], P86 (Perdew 1986) ^[71] y otros. Así, por ejemplo, el funcional B3LYP surge de la combinación de los funcionales de intercambio de Becke (B3) ^[72] con el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr ^[70] y el funcional BP86 surge de la combinación del funcional de correlación de Perdew (P) de 1986 ^[71] conjuntamente con el funcional de intercambio de Becke (B) del 1988. ^[73]

Los funcionales empleados normalmente por los métodos DFT actuales dividen o particionan la energía electrónica en varios términos según:

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (4)$$

Donde, E_T es la energía cinética relacionada con el movimiento de los electrones, E_V incluye los términos que describen la atracción electrón-núcleo y la repulsión entre los núcleos, E_J es el término de la repulsión interelectrónica y E_{XC} es el término de intercambio-correlación que incluye la parte remanente de la interacción interelectrónica que es (1) la energía de intercambio proveniente de la antisimetría de la función de onda de la mecánica cuántica y (2) la corrección dinámica del movimiento de los electrones individuales. Todos los términos, excepto la repulsión internuclear, pueden considerarse como funcionales de la densidad electrónica.

E_{XC} se divide en funcionales de correlación y de intercambio:

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) \quad (5)$$

Los dos términos de la derecha pueden ser funcionales que dependen solamente de la densidad (ρ) o que dependen de la densidad (ρ) y de su gradiente ($\nabla\rho$).

El funcional de intercambio, el cual representa la energía de intercambio de un electrón en un gas electrónico uniforme, es similar al encontrado por Slater en la aproximación

de Hartree-Fock. Sustituyendo el término de intercambio en la teoría de Hartree-Fock por una expresión que depende solamente de la densidad electrónica se llega a:

$$Ex_{\alpha}[\rho] = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int \rho(r_1)^{4/3} dr_1 \quad (6)$$

En esta ecuación el parámetro semiempírico α conduce al funcional de Hartree-Fock-Slater o $X\alpha$.

Para el funcional de correlación no existe una expresión explícita como la anterior, sin embargo, sobre la base de los trabajos de Ceperly y Alder en 1980 ^[74], varios autores han presentado expresiones analíticas basadas en métodos de interpolación. Los más usados son los desarrollados por Vosko, Wilk y Nusair en 1980 ^[69] y los de Perdew y Wang de 1992 ^[75], probablemente los más exactos.

En la práctica los cálculos DFT son desarrollados de manera similar a los cálculos HF.

La densidad electrónica se escribe entonces, como ya hemos adelantado, como un conjunto de funciones monoelectrónicas, llamadas orbitales de Kohn-Sham.

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i|^2 \quad (7)$$

Así, las ecuaciones de Kohn-Sham tienen la forma:

$$\hat{f}^{KS} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (8)$$

A diferencia del operador de Fock en el esquema de Hartree-Fock; el operador de Kohn-Sham ($\hat{f}^{KS}$) incluye el potencial de intercambio y de correlación, que está dado por la derivada de la energía con respecto a la densidad electrónica.

$$v_{IC}(1) = \frac{\partial E_{IC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (9)$$

Casi todas las aplicaciones de la DFT, según este desarrollo, utilizan el esquema de Roothaan introducido en el método Hartree-Fock, de ahí que podamos escribir las ecuaciones de Kohn-Sham en forma similar.

$$F^{KS}C = SCE \quad (10)$$

En este procedimiento, la energía se determina por integración numérica y no analítica, por lo que si se desea comparar resultados obtenidos con un mismo funcional es necesario tener en cuenta el número de puntos utilizados en la integración.

El éxito de la DFT en los últimos años se ha debido a dos hechos fundamentales. Primero, la consideración explícita de la correlación electrónica en los funcionales de intercambio-correlación y segundo, el moderado costo computacional. El método de Hartree-Fock tiene dependencia del orden N^4 donde N es el número de funciones de base utilizadas, para el caso de DFT la dependencia es del orden N^3 . Cuando se considera la correlación electrónica (métodos post-HF) la dependencia se incrementa en el orden de N^5 para el caso de la teoría Møller-Plesset y hasta N^7 para la interacción de configuraciones. Estos últimos son los métodos más exactos pero demandan muchos recursos computacionales, por tanto, solo son factibles para sistemas pequeños.

1.2.3. Los pseudopotenciales

Una alternativa para tener en cuenta átomos que tienen muchos electrones además de los de valencia y que incluye de forma explícita el problema de la correlación electrónica es la utilización de los llamados pseudopotenciales.

La idea básica de esta aproximación fue introducida en 1935 por Hellmann ^[76] que propuso que los electrones internos químicamente inertes podían ser reemplazados por una función que llamó *pseudopotencial*.

Existen dos tipos diferentes de potenciales, los llamados *potenciales modelos ab initio* (AIMP por sus siglas en inglés) y los llamados simplemente como *pseudopotenciales*. Ambos métodos tienen en común la sustitución de los electrones del corión o de las capas internas por una combinación lineal de funciones gaussianas, llamadas *funciones potenciales* las cuales son parametrizadas tomando como referencia los resultados de cálculos que han utilizado todos los electrones del átomo. Todos los métodos de pseudopotenciales utilizan el llamado operador de Phillips-Kleinman ^[77]. Los potenciales modelo utilizan procedimientos de ajuste para lograr “imitar” el comportamiento nodal de las funciones de onda de los electrones internos que aparecen más cercanos en energía a los electrones de valencia.

No existen diferencias entre los resultados obtenidos a partir del uso de los potenciales modelos o los pseudopotenciales en las geometrías y energías de enlace utilizando bases de calidad similar. Klobukowski estudiando haluros e hidruros llegó a la conclusión de que los parámetros espectroscópicos obtenidos por ambos métodos son similares ^[78].

Frenking y col. ^[79] concluyeron que los parámetros más importantes para el cálculo de geometrías y energías de enlace de las moléculas en su estado base usando pseudopotenciales son el número de funciones de base para los orbitales de valencia y el número de electrones que serán reemplazados por el potencial y no el tipo o el procedimiento para derivar sus parámetros.

Al sustituir los electrones de las capas internas, los cuales no tienen participación en la formación de enlaces, se corrige el problema de la correlación electrónica dado el hecho de que los pseudopotenciales se obtienen a partir de cálculos en los que se ha tenido en cuenta todos los electrones del átomo. Para el caso de los metales de transición su utilización es muy importante pues se resuelve el problema de la correlación electrónica y los problemas relacionados con los efectos relativistas, independientemente de las

ventajas computacionales que ofrecen al disminuir considerablemente el número de integrales a calcular.

1.2.4. Los efectos relativistas

Los llamados “efectos relativistas” son desviaciones de la capacidad predictiva de la teoría de HF y DFT debido a que éstas están planteadas y limitadas al formalismo de la mecánica cuántica no relativista. Está comúnmente aceptado que la corrección de los efectos relativistas es importante para cualquier elemento con un número atómico superior a 18. Esto quiere decir, que más del 80 % de los elementos de la tabla periódica requieren de una descripción que tenga en cuenta los efectos relativistas para obtener resultados verdaderamente confiables. Sin embargo, tales efectos sólo se manifiestan de forma apreciable por encima de $Z=36$.

Procesos tan importantes como los de coordinación y catálisis son afectados por estos efectos.^[80] De acuerdo con el sistema en estudio y las propiedades a investigar se pueden incluir o no en los cálculos los efectos relativistas. Si tenemos en cuenta que tales efectos son característicos de los electrones internos, entonces debemos considerarlos para el cálculo de propiedades que dependan de estos electrones. Tal es el caso de los parámetros de resonancia magnética nuclear. Cuando comparamos una función de onda que incluye efectos relativistas con una que no los incluye encontramos que los orbitales de valencia “s” tienden a contraerse, los orbitales “p” tienden a contraerse o expandirse dependiendo del número atómico y los orbitales “d” tienden a expandirse. Como en el caso de la correlación electrónica, el tratamiento explícito de los efectos relativistas en los cálculos incrementa de forma considerable el costo computacional. Algunas de las propiedades que a nivel atómico están afectadas por los efectos relativistas son: el potencial de ionización, la afinidad electrónica, la configuración electrónica y el radio atómico^[81].

Existen vías para incluir el tratamiento de los efectos relativistas de forma explícita en los cálculos. Algunas, utilizan todos los electrones del sistema. Entre estas, la aproximación de Douglas-Kroll ^[82] y la aproximación regular de orden cero ^[83] (ZORA, siglas en inglés) son de las más empleadas, independientemente de que al incluir todos los electrones del sistema incrementan el costo computacional.

Los métodos semiempíricos son todos relativistas, pues todos son parametrizados a partir de resultados experimentales los cuales como es lógico incluyen estos efectos. Existen versiones de los métodos PM3, CNDO e INDO que incluyen los efectos relativistas, ya que fueron parametrizados a partir de resultados de cálculos *ab initio* donde se tuvieron en cuenta dichos efectos.^[84,85]

Como alternativa para incluir los efectos relativistas los potenciales efectivos del corión o pseudopotenciales son muy atractivos. Su utilización reduce el número de electrones y orbitales en los cálculos e indirectamente resuelven el problema de la correlación electrónica y enfocan el problema de la relatividad de dos formas. Primero, porque sustituyen a los electrones de las capas internas los cuales son los más afectados por los efectos relativistas y segundo porque es posible partir de un cálculo atómico en el que estos efectos estén tratados explícitamente para la derivación del pseudopotencial. Por tanto, es posible obtener pseudopotenciales relativistas y no relativistas. Es decir, los pseudopotenciales pueden contribuir a resolver al mismo tiempo el problema de la correlación electrónica y los efectos relativistas en la predicción de propiedades.

1.2.5. La DFT y los complejos de metales de transición

Los primeros trabajos en el desarrollo y aplicación de los métodos DFT al estudio de los metales de transición fueron los de Ziegler ^[62]. Además de los trabajos de Hall ^[86] y Morokuma ^[87], así como Bauschlicher ^[88] sobre la exactitud en el cálculo de las energías de enlace. Siegbahn ^[89-91] también tiene trabajos relevantes en el estudio de los

mecanismos de reacción y energías de enlace en metales de transición. Otros trabajos importantes son los realizados por Cundari, ^[24,92-98] Gordon, ^[99] y Frenking ^[100-104] entre otros.

En general el criterio de la comunidad científica es que los métodos DFT son en muchos casos superiores a los métodos *ab initio* clásicos para el estudio de los metales de transición con resultados similares o aún mejores que los MP2 a un costo computacional inferior, aunque es necesario aclarar que son inferiores a los resultados obtenidos con métodos como los CCSD(T) para cálculos más exactos de la energía.

En los métodos basados en la DFT el principal aspecto es la selección del funcional.

El funcional más usado para el estudio de metales de transición es el B3LYP, el cual puede escribirse de la siguiente forma según Becke en 1993 ^[72].

$$B3LYP = A * E_X^{Slater} + (1 - A) * E_X^{HF} + B * \Delta E_X^{Becke} + C * E_C^{LYP} + (1 - C) * E_C^{VWN} \quad (11)$$

Los términos E_X representan los términos de intercambio y las E_C los de correlación, los parámetros A, B y C fueron determinados ^[72] a partir de valores de energías de atomización, potenciales de ionización, afinidades protónicas y energía atómica total de un conjunto de moléculas para los cuales se conocen valores muy precisos de estas propiedades. ^[105]

Este funcional es superior a otros funcionales existentes, con una desviación promedio de 2,2 kcal/mol con respecto a los resultados experimentales para el cálculo de las energías de atomización y un error máximo de 8,4 kcal/mol lo cual es bastante bueno si lo comparamos con 1,16 y 5,1 kcal/mol obtenido por la metodología Gaussian-2 (G2) ^[106] que es uno de los métodos *ab initio* (aunque también con componentes parametrizadas a posteriori) disponibles más exactos para el cálculo de las energías y

que consiste en una combinación de técnicas o secuencia de cálculos por métodos *ab initio* para obtener la energía total del sistema.

El funcional híbrido B3LYP ofrece en muchos casos mejores resultados comparados con otros. Así, por ejemplo, la desviación promedio alcanzada por el funcional BLYP es de 4,95 kcal/mol con un máximo de 15,8 kcal/mol para el cálculo de las energías de atomización, duplicando el error con respecto al B3LYP. Los funcionales BP y BP86 que son utilizados con regularidad tienen errores aún superiores con una desviación promedio de 11,81 y 10,32 kcal/mol respectivamente. Estos valores están determinados para moléculas formadas por átomos de la primera y segunda fila. Con respecto a las geometrías tanto el B3LYP como los demás dan resultados con buena exactitud al compararlos con los resultados obtenidos por el método G2 ^[106] utilizando como referencia este conjunto de moléculas.

Para el caso de los metales de transición no hay pruebas de referencia como la anterior, sin embargo, la exactitud del funcional B3LYP es normalmente de 3-5 kcal/mol según trabajos de Per Siegbahn. ^[107]

En estudios realizados para sistemas del tipo MR^+ donde M corresponde a metales de la primera serie de transición y $R=(H, CH_3, CH_2, OH)$, se obtuvo un error absoluto para las energía de enlace M-R de 3,5-5,5 kcal/mol con el funcional B3LYP ^[108,109]. En los complejos carbonilos el funcional B3LYP ofrece buenos resultados comparados con los experimentales para las energías de enlace con un error de 2,6 kcal/mol ^[108,110]. Con los funcionales puros el error es en muchos casos considerablemente alto. Hay algunos complejos de manganeso ^[111] donde los funcionales puros ofrecen resultados con 20 kcal/mol menos con respecto al B3LYP.

Un segundo aspecto importante para los cálculos DFT en metales de transición lo es la selección de los conjuntos de bases. Las capas de valencia de los metales de transición

tienen orbitales s y d . Como requerimiento mínimo es necesario tener al menos una base de calidad doble-zeta para los orbitales de valencia $n(s)$ y $(n-1)d$. Con respecto a los orbitales $n(p)$ vacíos se ha demostrado que es necesario tener en el conjunto de bases al menos una función que describa estos orbitales para los metales de transición ^[79,112,113]. La utilización de funciones de polarización tipo- f mejora los resultados, fundamentalmente en el cálculo de las energías, pero parece que ellas son menos importantes en los metales de transición que las funciones de polarización tipo- d para los elementos de los grupos principales ^[114]. En general, la calidad de las bases con el incremento de la exactitud debe ser: DZ+p; DZ+p+f; TZ+p+f.

Por su parte, los efectos relativistas son menores en los metales de transición de la primera serie, pero no deben ser obviados para cálculos exactos de moléculas donde participen metales de la segunda y tercera serie de transición. El cobre constituye la excepción en la primera serie ^[22,81,115]. Se ha demostrado que estos efectos conducen a errores de 5 kcal/mol en las energías de disociación ^[116].

En general, podemos decir que para llevar a cabo un cálculo de compuestos de metales de transición se deben considerar los siguientes aspectos: (1) el número de electrones que serán reemplazados por el pseudopotencial, (2) la calidad de las bases a utilizar, (3) la importancia de los efectos relativistas, (4) que métodos utilizar para el cálculo de la energía de correlación y (5) el llenado de los orbitales “ d ”. Por tal motivo, consideramos que se deben realizar los análisis necesarios para cada sistema en cuestión.

1.2.6. Métodos para el análisis de la estructura electrónica

Existen varios métodos para el estudio de las estructuras electrónicas en sentido general. En esta sección, expondremos los principales aspectos de dos métodos que son ampliamente utilizados para analizar el enlace químico. Estos métodos son: la teoría sugerida por Bader ^[117,118] de “átomos en moléculas” conocida como AIM por sus siglas

en inglés y el método desarrollado por Weinhold ^[119] de los “orbitales naturales de enlace” conocido como NBO por sus siglas en inglés. Ambos métodos son ampliamente utilizados para el estudio de sistemas donde participan metales de transición y serán utilizados en este trabajo.

1.2.6.2. El método NBO

El primero en introducir el concepto de “orbitales naturales” fue Löwdin ^[120] que los derivó de las propiedades del operador densidad para una partícula.

$$\hat{\Gamma} = N \int \psi(1,2,\dots,N) \psi^*(1',2',\dots,N') d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (12)$$

y su matriz asociada Γ en los orbitales atómicos (χ_i).

$$(\Gamma)_{ij} = \int \chi_i^*(1) \hat{\Gamma} \chi_j(1') d\tau_1 d\tau_1' \quad (13)$$

Este método desarrollado por Weinhold ^[119,121] consiste en una secuencia de transformaciones de las funciones de base (orbitales atómicos) a varios conjuntos de bases localizados: orbitales atómicos naturales, (NAOs, siglas en inglés), orbitales naturales híbridos (NHOs), orbitales naturales de enlace (NBOs) y orbitales moleculares localizados (NLMOs) que pueden ser transformados a orbitales naturales deslocalizados (NOs) u orbitales moleculares (MOs).



Cada conjunto de orbitales de un centro (NAO, NHO) y dos centros (NBO, NLMO) están en correspondencia con los enlaces localizados y pares electrónicos libres como unidades básicas de la estructura molecular. Ellos son ortonormales y capaces de describir exactamente cualquier propiedad de la función de onda.

Para la construcción de los orbitales atómicos naturales (NAOs), cada orbital atómico natural (NAO, NHO, NBO, etc) ortogonal es asociado con un correspondiente pre-

ortogonal (PNAO) el cual permanece ortogonal a los demás orbitales (PNAOs) en el mismo átomo pero que se solapa con los de otros átomos.

Sobre la base de la ocupación de estos pre-NAOs, se dividen en dos conjuntos: un conjunto correspondiente a todas las subcapas atómicas con ocupación diferente de cero en la configuración electrónica del estado base y un segundo conjunto de orbitales formalmente no ocupados conocidos como orbitales de Rydberg. Como consecuencia del solapamiento entre los orbitales (PNAOs) de diferentes átomos, no es posible utilizar directamente la ocupación de estos orbitales para determinar la carga atómica, por lo que se debe eliminar el solapamiento interatómico.

De acuerdo con la aproximación de Mulliken ^[122-124], la fuerza de interacción $\langle h_A | \hat{f} | h_B \rangle$ de los orbitales híbridos de enlace (NHOs) h_A, h_B puede ser aproximada en términos del solapamiento (pre-NHOs) $\tilde{h}_A, \tilde{h}_B$ como $\langle h_A | \hat{f} | h_B \rangle \cong k \langle \tilde{h}_A | \tilde{h}_B \rangle$ donde $\hat{f}$ es el operador de Fock o de Kohn-Sham y k es una constante de proporcionalidad de orden unitario.

Igualmente, en correspondencia con una imagen simple de los orbitales ^[125] cada orbital NBO σ_{AB} puede ser escrito en términos de dos orbitales híbridos de valencia (NHOs) h_A, h_B sobre los átomo A y B con los correspondientes coeficientes de polarización c_A, c_B de forma tal que:

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (14)$$

Cada orbital NBO (14) debe tener su correspondiente orbital antienlazante (15).

$$\sigma_{AB}^* = c_B h_A - c_A h_B \quad (15)$$

La estabilización energética debido a la interacción donor-aceptor $\sigma \rightarrow \sigma^*$ puede estimarse por la teoría de perturbaciones de segundo orden, para la interacción $\sigma_i \rightarrow \sigma_j^*$ según

$$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = -2 \frac{\langle \sigma_i | \hat{f} | \sigma_j^* \rangle^2}{\xi_{j^*} - \xi_i} \quad (16)$$

donde $\hat{f}$ es el operador de Fock o de Kohn-Sham y $\xi_i = \langle \sigma_i | \hat{f} | \sigma_i \rangle$, $\xi_{j^*} = \langle \sigma_j^* | \hat{f} | \sigma_j^* \rangle$ son las energías orbitálicas.

Los orbitales semilocalizados (NLMOs) se obtienen por modificaciones de los orbitales naturales de enlace NBOs.

Cada NLMO (Ω_i) puede expresarse como una combinación lineal del correspondiente orbital natural NBO tipo-Lewis σ_i (con coeficiente $c_{ii} \cong 1$) y una contribución residual débil del correspondiente orbital antienlazante no-Lewis (NL) σ_j^* (con coeficiente $c_{ji} \cong 0$) que refleja el efecto físico de la deslocalización $\sigma_i \rightarrow \sigma_j^*$.

$$\Omega_i = c_{ii} \sigma_i + \sum_j^{NL} c_{ji} \sigma_j^* \quad (17)$$

A pesar de la forma de los NLMOs y su conexión con el concepto de estructura química, es importante reconocer que el determinante de Slater de NLMOs doblemente ocupados es equivalente a la función de onda de los orbitales moleculares. La ecuación anterior basada en los orbitales naturales (NBO) se logra sin pérdida de exactitud en la descripción de la función de onda.

1.2.6.2.1. Análisis de la población natural

El análisis de la población natural (NPA por sus siglas en inglés) $q_i^{(A)}$ del orbital $\phi_i^{(A)}$ sobre el átomo A es la diagonal de la matriz densidad de elementos en la base de los orbitales atómicos naturales (NAO)

$$q_i^{(A)} = \langle \phi_i^{(A)} | \hat{\Gamma} | \phi_i^{(A)} \rangle \quad (18)$$

la cual puede dar el número total de electrones

$$q^{(A)} = \sum_i q_i^{(A)} \quad (19)$$

y la carga natural $Q^{(A)}$ sobre el átomo A con número atómico $Z^{(A)}$ según

$$Q^{(A)} = Z^{(A)} - q^{(A)} \quad (20)$$

La población natural automáticamente satisface ($0 \leq q_i^{(A)} \leq 2$) y da el número total de electrones.

$$N_{electrones} = \sum_A^{átomos} q^{(A)} \quad (21)$$

1.2.6.3. Análisis de Bader: La información de la densidad electrónica

El análisis de la densidad electrónica realizado por Bader está basado en la teoría de los átomos en moléculas ^[117,118]. Esta teoría ofrece un conjunto de herramientas prácticas para el análisis de la estructura electrónica de una molécula basada en la distribución de la densidad electrónica. De acuerdo con ella los subsistemas cuánticos (átomos o grupos atómicos) son sistemas abiertos definidos en el espacio real cuyas condiciones de frontera están determinadas por una propiedad particular de la densidad de carga electrónica, la cual tiene un valor definido en cada punto del espacio

La idea central de esta teoría es que la topología de la densidad electrónica contiene información acerca de la situación del enlace y que esta puede ser aclarada por medio del análisis de la densidad. Cada rasgo topológico de ρ está asociado con un punto en el espacio denominado punto crítico (r_c) donde la primera derivada es nula, $\nabla\rho(r_c) = 0$ y la segunda derivada $\nabla^2\rho(r_c)$ determina su naturaleza. Los puntos críticos son clasificados de acuerdo con las principales curvaturas (valores propios) de $\nabla^2\rho(r_c)$ en el espacio tridimensional. La posición de los núcleos atómicos está definida como un punto crítico en el cual todas las curvaturas de $\rho(r_c)$ son negativas y que consiste en un máximo de densidad local clasificado como un punto (3,-3). Los puntos críticos de enlace tienen dos curvaturas negativas (máximos) y una positiva (mínimo) y se clasifica como un punto (3,-1). La trayectoria que pertenece a la curvatura positiva es la región que conecta a los átomos enlazados. Según la teoría la condición necesaria y suficiente para que dos átomos estén enlazados es la presencia de un punto crítico de enlace entre ellos. El valor de $\rho(r_c)$ en un punto crítico de enlace puede ser considerado como medida de la fortaleza del enlace.

Las propiedades de la densidad electrónica en un punto crítico de enlace caracteriza la interacción definida por su trayectoria. Donde $\nabla^2\rho(r_c) < 0$ y tiene un valor alto en magnitud, $\rho(r_c)$ también tiene un valor alto y la carga electrónica está concentrada en la región nuclear, el resultado es un compartimiento de la carga por ambos núcleos normalmente caracterizada como covalente o polar. Para el caso de otras interacciones, repulsivas, de enlaces de hidrógeno o de capa cerrada en general, $\rho(r_c)$ tiene valores relativamente bajos y $\nabla^2\rho(r_c)$ es positiva.

Igualmente se utiliza la densidad de energía H_b en el punto crítico para determinar la naturaleza de la interacción. Se ha encontrado que H_b tiene que ser negativo para las

interacciones que resultan de la acumulación de la densidad electrónica en un punto crítico de enlace. La elipticidad del enlace (ϵ), relacionada con las curvaturas negativas en el punto crítico de enlace, da una medida del volumen de carga acumulada con respecto a un plano dado y por tanto del carácter π del enlace.

1.2.7. Aspectos a tener en cuenta para el cálculo en metales de transición

Entre los principales aspectos a tener en cuenta para el estudio de metales de transición se encuentran los siguientes ^[79]:

1. Las geometrías y las energías obtenidas utilizando los ECP son muy similares en exactitud a los resultados obtenidos utilizando funciones de onda sobre todos los electrones del sistema si la calidad de las bases utilizadas en las capas de valencia es similar. El error introducido por la aproximación del ECP es despreciable comparado con los errores debido a la correlación electrónica y el truncamiento de las bases.
2. Los electrones de las capas $(n-1)s^2$, $(n-1)p^6$, $(n-1)d^x$ y $(n)s^y$ de los metales de transición deben ser tratados explícitamente en el ECP. Los cálculos en los que se considere solamente los electrones de valencia $(n-1)d^x$ y $(n)s^y$ en los metales de transición ofrecen resultados inferiores. Los electrones de las capas $(n-1)s^2$, $(n-1)p^6$ no deben ser parte del corión.
3. Los compuestos de elementos de la primera serie transición son más difíciles de calcular que los de la segunda y tercera serie de transición a menos que la configuración sea d^0 o d^{10} .
4. Las geometrías de los complejos de metales de transición en altos estados de oxidación son predichos con buena exactitud a nivel HF si se utilizan conjuntos de base con calidad doble zeta en las capas de valencia. La correlación

electrónica debe ser incluida en la optimización de geometrías de complejos de metales de transición en bajos estados de oxidación.

5. Las energías calculadas al nivel MPn a menudo no son fiables. Frecuentemente, las energías relativas oscilan para diferente orden de perturbación. Un método confiable es el CCSD(T).

Se ha demostrado que estos son los principales aspectos teóricos a tener en cuenta para el estudio de sistemas donde participan metales de transición. Independientemente de esto, es necesario aclarar, que siempre que comencemos a estudiar un sistema en específico es importante probar que se siguen cumpliendo las regularidades predichas para sistemas similares, no debemos asumir de forma absoluta estas consideraciones, es necesario probar que ellas pueden resolver el problema que estemos enfrentando.

1.3. Sistema en estudio

Los compuestos que estudiaremos forman parte de la familia de los compuestos del fósforo, específicamente los ditiofosfinatos y sus complejos con níquel y cobalto los cuales tienen un uso importante en la metalurgia extractiva para la separación de estos metales. [39,55,126-128]

1.3.1. Estructura de los ligandos

Los fosfinatos y tio-fosfinatos son ligandos versátiles, con variedad de patrones de coordinación que conducen a diversas estructuras moleculares. [129] Ellos son aniones provenientes de ácidos mono-próticos con la siguiente estructura:

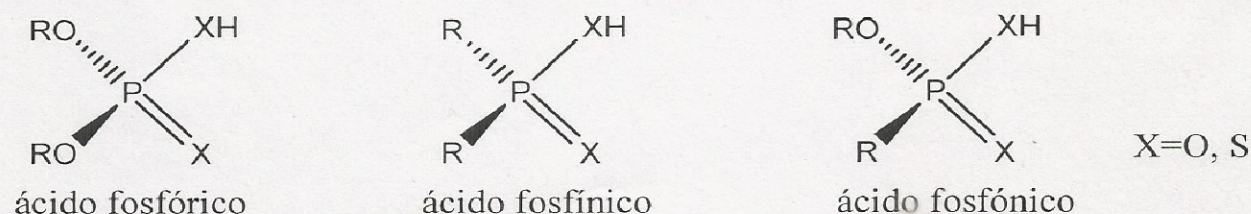


Figura 1.2. Familias de ácidos del fósforo. (R= cadena carbonada)

Los aniones pueden representarse por dos estructuras resonantes, una de las cuales debe predominar en ciertos casos dependiendo de la fortaleza del metal:

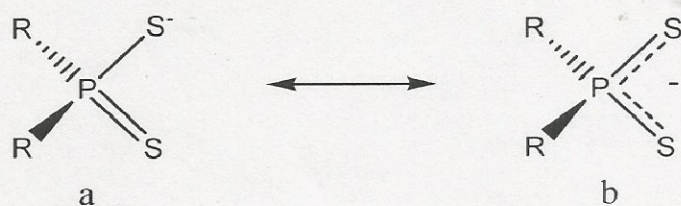


Figura 1.3. Estructuras resonantes del anión ditiofosfinato.

Los metales menos activos tienden a interactuar con la estructura (a) formando enlaces covalentes. En este caso el segundo enlace P-S puede no interactuar con el metal y retiene el carácter de doble enlace o puede participar como interacción secundaria afectándose su carácter de doble enlace. Los más activos interactúan con la estructura (b) produciendo asociaciones con mayor carácter iónico en los cuales los enlaces P-S tienen características iguales correspondiendo a una deslocalización de la nube electrónica en el grupo S-P-S. De este comportamiento se pueden definir diferentes patrones de coordinación que se conocen como monodentado, bidentado y en puente, y que han sido confirmados en varias clases de compuestos por estudios de difracción de Rayos-X^[130,131]. En el caso del bidentado puede ser simétrico o anti-simétrico.

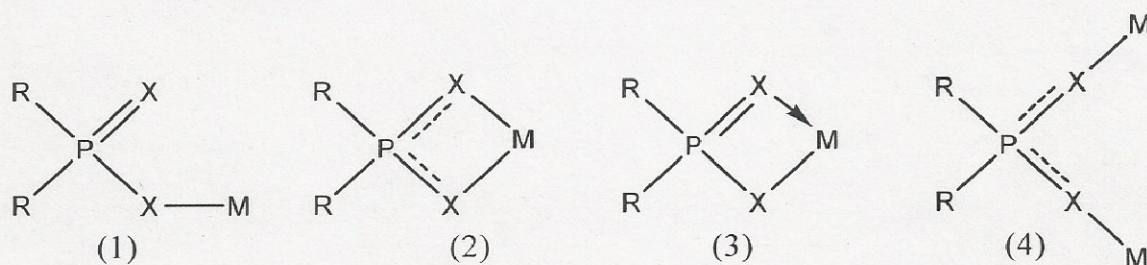


Figura 1.4. Patrones de coordinación del anión fosfinato. (M=metal, R=cadena carbonada, X= S, O)

Dicho comportamiento es similar tanto para los fosfinatos como los ditiofosfinatos y además son capaces de formar compuestos poliméricos por medio de sus enlaces secundarios.

Uno de los primeros trabajos en el campo de la investigación teórica relacionados con estos compuestos fue realizado por Silaghi-Dumitrescu y Haiduc ^[132], ellos hicieron un estudio de orbitales moleculares al nivel CNDO/2 para profundizar en la estructura electrónica de estos ligandos y sus complejos, encontrando bajo grado de covalencia con respecto a los complejos ditiofosfatados así como una fuerte interacción metal-fósforo.

Estudios teóricos más recientes muestran que la reactividad de estos compuestos depende más de la carga efectiva sobre el grupo PXX^- que de la carga efectiva sobre el átomo X, lo cual sugiere que la afinidad de estos compuestos por los metales no solo depende del enlace M-X sino también de la interacción M-P ^[18].

Estas sustancias también pueden formar compuestos complejos con características poliméricas por su capacidad para formar enlaces secundarios con los metales, de ahí que se hayan realizado estudios profundos relacionados con sus patrones de coordinación, estructura molecular y asociaciones supramoleculares ^[133,134].

Estudios de compuestos de coordinación formados por estos ligandos con el níquel, el cobalto y otros metales aparecen recogidos por el profesor Haiduc en la literatura ^[133,134] donde analiza los principales aspectos sobre las estructuras y parámetros geométricos de los mismos.

1.3.2. Evidencias espectroscópicas disponibles de compuestos con enlaces P-S

Basados en una serie de compuestos que contienen enlaces P-S, Chittenden y Thomas ^[135] sugirieron que los rangos de frecuencias a $862-675\text{ cm}^{-1}$ (banda I) y $725-515\text{ cm}^{-1}$

(banda II) eran evidencia de la presencia del grupo. Hay otras asignaciones que restringen la frecuencia del grupo a la banda II ^[136] o incluso a 670-645 cm^{-1} ^[137]. La banda I se debe fundamentalmente a las vibraciones en enlaces P-C, P-O o P-N fuertemente acoplados con el stretching del enlace P-S lo cual ha sido verificado por otros estudios ^[138-140].

Silaghi-Dumitrescu y Haiduc también han estudiado los espectros vibracionales teóricos de estos ligandos y han correlacionado los modos de coordinación con rangos de frecuencias vibracionales para el enlace P-S a partir de compuestos conocidos, estableciendo que el modo de coordinación monodentado se corresponde con frecuencias superiores a los 100 cm^{-1} , el isobidentado con frecuencias entre 50-75 cm^{-1} y el bidentado antisimétrico a 80-95 cm^{-1} ^[141]. Ellos concluyeron que sería posible mediante las frecuencias vibracionales distinguir entre los diferentes modos de coordinación para los ditiofosfinatos y ditiofosfonatos con un razonable grado de confianza.

Igualmente estos autores estudiaron el complejo $\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ demostrando que al variar las frecuencias P-S (ν_{PS}) durante una hipotética transformación de la estructura tipo 2 en 3 (Figura 1.4) mediante cambios sistemáticos en las constantes de fuerza de los enlaces P-S y Ni-S se incrementaba la frecuencia ν_{PS} a medida que se modificaba la densidad electrónica en el grupo PS_2 , y propusieron que diferencias entre las dos frecuencias P-S (ν_{PS}) de 60-70 cm^{-1} en ligandos ditiofosfinatos reflejarían una coordinación bidentada simétrica como en la estructura tipo 2, mientras que de 90-100 cm^{-1} implicaría la presencia de coordinación antisimétrica como en la estructura tipo 3. Para una diferencia de 80 cm^{-1} se tendría una estructura intermedia entre los tipos 2 y 3 de acuerdo con las predicciones de longitudes de enlace encontradas por

determinaciones de rayos X y las constantes de fuerza calculadas para dicho complejo [140,141]

1.3.3. Antecedentes en el estudio teórico de los compuestos de fósforo

Varios autores han estudiado las especies del fósforo por vías computacionales y han utilizado para ello un amplio rango de métodos que incluyen la mecánica molecular, los métodos semiempíricos y *ab initio*. A continuación, presentamos un resumen de diferentes trabajos que modelan moléculas pertenecientes a esta familia de compuestos, fundamentalmente resultados de cálculos *ab initio*.

Gorenstein y col. [142] modelaron ésteres del ácido fosfórico al nivel CNDO/2 incluyendo orbitales “*d*”. Los resultados son comparables a los obtenidos por métodos *ab initio* utilizando bases mínimas tipo Slater sin incluir orbitales “*d*”. Se compararon los resultados geométricos con datos de rayos X y encontraron buena correspondencia. Basados en estas conclusiones, fue reportado un análisis conformacional del dimetilmetilfosfonato a nivel CNDO/2 incluyendo orbitales “*d*” [143].

Ewig y Van Wazer [144] estudiaron las estructuras de los ácidos fosfórico, fosfónico y fosfinico así como sus ésteres utilizando bases STO-3G, 3-21G y 4-31G con funciones “*d*” en el átomo de fósforo y encontraron mejores resultados que los reportados por Hayes [145] al compararlos con estudios por R-X.

En 1990 Denmark y Cramer encontraron buena correspondencia entre los valores de longitudes y ángulos de enlace de la diamida del ácido p-alilfosfónico determinados por el método Hartree Fock (HF) con bases 3-21G* y los valores reportados por RX y recomendaron el uso de funciones de polarización. [146].

Por su parte Thatcher y Campbell [147] recomendaron la utilización del conjunto de base 3-21+G* para modelar fosfatos y fosfonatos basados en la necesidad de la inclusión de funciones difusas y orbitales “*d*” para describir adecuadamente la densidad electrónica

En 1993 Liang y col. ^[148] utilizaron las bases 3-21G*, 6-31G* y 6-31+G* para calcular las geometrías de los aniones dimetilfosfato y metilpropilfosfato, encontrando que la base 3-21G* sobreestimaba las longitudes de enlace pero que existía correspondencia con las frecuencias vibracionales determinadas con bases 6-31G* y 6-31+G*, mientras que entre éstas últimas hay excelente correspondencia en los resultados aunque no compararon los valores obtenidos para las cargas.

Landin y col. ^[149] estudiaron el ión dimetilfosfato a nivel Hartree-Fock utilizando conjuntos de bases 3-21G y 3-21G* para la optimización de las geometrías seguido de un cálculo tipo “single point” con bases 6-31G* y 6-31+G* encontrando diferencias en las cargas calculadas con las bases 6-31G* y 6-31+G* fundamentalmente en el fósforo. Estos mismos autores encontraron que el método PM3 es inadecuado para modelar este anión por la incorrecta estimación de las interacciones dipolo-dipolo. ^[149]

Koch y Anders ^[150] compararon los resultados obtenidos con los métodos MP2/6-31+G*, MNDO y PM3 para fosfonatos de litio concluyendo que el método PM3 reproduce bien desde el punto de vista energético los conformeros producidos por métodos *ab initio* a diferencia del método MNDO. Aunque se confirmó la validez del método PM3 para modelar especies orgánicas de litio, este no reproduce bien las longitudes de enlace alrededor del átomo de fósforo desestimando las mismas.

Por último, Plyamovatyi modeló el anión dimetilfosfato con un esquema de mecánica molecular que enfatizaba en las interacciones entre los pares electrónicos no compartidos. Este esquema reprodujo mejor el mínimo global que el alcanzado por métodos *ab initio* con bases STO-3G ^[151-154].

1.3.4. Antecedentes en el estudio teórico de complejos de metales de transición

El estudio de los metales de transición por los métodos de la química computacional es sin dudas, un área de grandes desafíos para la comunidad científica debido a la

complejidad de su configuración electrónica y su papel en la vida diaria. Tal es el caso de algunas reacciones de importancia industrial y sintética como, por ejemplo, la reacción de Dötz ^[155-157] o el estudio de reacciones en procesos biológicos catalizados por metales de transición como el del citocromo oxidasa y otros ^[26,29,158,159]. Un resumen de algunos de los trabajos realizados en complejos de metales de transición se expone a continuación.

Entre la gran variedad de complejos de metales de transición los complejos carbonilos han sido de interés para la química experimental y teórica por largo tiempo ^[160-164], debido a que los carbonilos pueden actuar como una base σ por medio del par de electrones del orbital 5σ del carbono o como un ácido tipo π a través del orbital $2\pi^*$. Faegri ^[165] y Persson ^[166] han demostrado que la descripción propia del enlace M-C en estos complejos con el metal en el estado de oxidación cero requiere de un tratamiento extensivo de la correlación electrónica.

Baerens y Rozendaal ^[167] reconocen que los cálculos Hartree-Fock en los complejos de metales de transición conducen a una separación energética entre la configuración $d^{n+1}s^1$ y las configuraciones $d^{n+2}s^0$ y $d^n s^2$ la cual es fuertemente sobreestimada, lo que está relacionado con la representación pura de la longitud de enlace metal ligando en los cálculos SCF. Demuyne, Strich y Veillard ^[168] han demostrado ampliamente que esta distancia (M-C) tiende a ser también demasiado grande para los complejos carbonilos que se debe a la incorrecta preferencia del modelo HF por la ocupación $4s$ en lugar de la $3d$ conduciendo a una importante repulsión de Pauli aún a grandes longitudes de enlace. Torrent y col. ^[169] utilizando métodos HF, MP2 y DFT para estudiar la distribución de carga del $\text{Cr}(\text{CO})_6$ concluyeron que los resultados obtenidos por DFT superan a los *ab initio*, aunque solo un tipo particular de funcionales se muestran como muy exactos para

describir estos sistema. De hecho los funcionales BP86, B3LYP y BLYP son los que ofrecen mejores resultados.

Otros resultados significativos son los reportados por Lee, Tan y Wang ^[170] en los dialquilditiocarbamatos de níquel y cobalto. Específicamente, ellos encontraron buena correlación entre los resultados teóricos y los experimentales al estudiar por métodos de difracción de RX y teóricos la densidad de cargas en estos complejos empleando el funcional B3LYP.

Por su parte Snežana ^[171,172] empleó el funcional B3LYP con bases 6-31G* para los elementos no metálicos y la base LANL2DZ para el cobalto en el estudio de la interacción del hexamincobalto(II) con el anillo bencénico demostrando que los cationes complejos de metales de transición pueden interactuar fuertemente con sistemas π .

Creve, Pierloot y Nguyen ^[173] estudiaron el sistema $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-PH}$ por métodos *ab initio* y DFT, demostrando que los resultados obtenidos por HF y MP2 no ofrecen una imagen cualitativa correcta de la interacción entre el ligando (PH) y el fragmento del metal de transición y que los resultados obtenidos por DFT (B3LYP) ofrecen buenos resultados al compararlos con resultados obtenidos por CASPT2.

Van der Maelen estudiando carbenos demostró que al igual que en otros compuestos de metales de transición es necesario la utilización de métodos que incluyan la correlación electrónica así como el uso de funciones de polarización para una buena descripción de las propiedades geométricas de estos compuestos. ^[174]

Al analizar estos trabajos se observa que, en general, los basados en métodos de teoría del funcional de la densidad (DFT) ofrecen mejores resultados que los tradicionales métodos *ab initio* y constituyen, en este momento, la principal vía para estudiar estos elementos. Las distancias de enlace pueden ser estimadas con una exactitud de 0,05 Å y en algunos casos la correspondencia con los valores experimentales es aún mejor ^[79,94],

al igual sucede con las energías de disociación de enlace las cuales deben ser corregidas por sólo 5 kcal/mol ^[175].

En la actualidad la principal herramienta para el estudio de compuestos de metales de transición lo constituye la DFT dentro de la aproximación de Kohn y Sham. Aspectos tales como las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas, vibracionales entre otras son estudiadas con fiabilidad utilizando estos métodos. ^[28,96,158,176-182] Un campo importante en el cual ha encontrado espacio dicha teoría lo es el estudio de procesos enzimáticos relacionados con tales metales de transición. ^[29,90,91,159,183]

1.4. Conclusiones parciales

De la revisión bibliográfica es posible concluir que:

1. La separación de níquel y cobalto por métodos de extracción con solventes utilizando derivados de ácidos fosfóricos es más eficiente con el empleo de ácidos fosfinicos y dentro de esta familia los alquilditiofosfinicos tienen la mayor selectividad.
2. Los métodos basados en la DFT, dentro de su condición de aproximaciones no orbitales, ofrecen mejores resultados que los tradicionales métodos *ab initio* para el estudio de sistemas en los cuales participan metales de transición, específicamente, el funcional B3LYP.
3. La calidad de las bases a utilizar para el metal de transición debe ser como mínimo del tipo doble zeta para los orbitales de valencia $n(s)$ y $(n-1)d$ y es necesario tener al menos una función para describir los orbitales $n(p)$ vacíos.
4. Es necesaria la utilización de los pseudopotenciales, independientemente de la presencia o no de efectos relativistas, con el objetivo de disminuir los tiempos de cálculo ya que se disminuyen las integrales bieletrónicas a calcular.

CAPÍTULO II

METODOS Y MODELOS UTILIZADOS

II. METODOS Y MODELOS UTILIZADOS

Para crear los modelos teóricos que explican el proceso de formación de los complejos de níquel y cobalto con los ácidos fosfínicos se utilizaron diferentes procedimientos mecánico cuánticos que se describen a continuación.

2.1. Influencia de los métodos de cálculos en los parámetros estructurales

Para analizar la influencia de los conjuntos de base, así como los pseudopotenciales en los parámetros estructurales, se estudió el tetracarbonilo de níquel (0). Se utiliza este compuesto porque es el más sencillo de los complejos del níquel y están bien establecidos sus parámetros estructurales ^[184,185], por lo que es posible establecer comparaciones con los resultados experimentales y evaluar la influencia de los pseudopotenciales en dichos parámetros. Adicionalmente, se pueden extrapolar estos resultados al resto de los compuestos que se estudiarán debido a que el uso de los pseudopotenciales solo afecta a los electrones más internos y no los electrones de valencia, lo cual nos permite modelar las diferentes situaciones de enlace presentes en el resto de los modelos.

Las geometrías y las energías para esta molécula se obtuvieron empleando tanto métodos HF ^[186] puros como el formalismo de los funcionales de la densidad de Kohn-Sham ^[20]. En este último caso se emplearon específicamente los funcionales B3LYP y BP86 ^[71,73]. Para ambos funcionales compuestos se emplearon diferentes tipos de funciones de base, que se correspondieron con las utilizadas en los cálculos HF. Por tratarse de cálculos de metales de transición es preciso tener en cuenta efectos relativistas y al mismo tiempo evitar el costoso cálculo explícito de los electrones más internos. Por ello se utilizaron los potenciales efectivos del corión (ECP) que logran ambos objetivos. Como una de las alternativas se utilizaron las bases LANL2DZ ^[187,188] que constan de bases Dunning-Huzinaga de doble Z en todos los orbitales atómicos

(D95) para los átomos de la primera y segunda filas y ECP con doble Z para los átomos del sodio al bismuto; también se empleó la base LANL2MB^[188-190] que son mucho más sencillas, con bases STO-3G para los átomos de la primera y segunda filas y ECP con bases mínimas para los átomos del sodio al bismuto, ambas aplicadas a todos los átomos del complejo. Para el segundo cálculo se seleccionó la base 6-31G(d)^[191,192] para los átomos de carbono y oxígeno, respectivamente, y la LANL2DZ y LANL2MB para el átomo de níquel. Para todas las combinaciones se realizó un cálculo de frecuencia con el objetivo de caracterizar el punto estacionario encontrado durante la optimización.

En todos los cálculos se emplearon los pseudopotenciales implementados en el paquete Gaussian 98^[193], y se combinó su utilización con las bases antes mencionadas. Estos pseudopotenciales se diferencian fundamentalmente en el número de electrones de las capas internas que son sustituidos y en la inclusión de efectos relativistas o no en los mismos. A continuación describimos sus principales características

Pseudopotencial CEP^[194]: tiene incluidos efectos relativistas para las tres series de transición y trata explícitamente los electrones de la configuración [Ne] para la primera serie, por lo que los electrones de las capas $(n-1)s^2$, $(n-1)p^6$, $(n-1)d^x$ y ns^y son considerados electrones de valencia. En la versión de Gaussian 03^[195] este potencial incluye elementos con $Z < 10$ en la implementación CEP-31G.

LANL1 y LANL2: son pseudopotenciales no relativistas para la primera serie de transición y tienen incluidos estos efectos para la segunda y tercera series. Se diferencian en el número de electrones que son tratados explícitamente por el pseudopotencial. En el caso del LANL1 se sustituyen los 18 electrones más internos por lo que no considera los electrones de las capas $(n-1)s^2$ y $(n-1)p^6$ como electrones de la capa de valencia en la primera serie de transición, en el caso del LANL2 sólo son tratados los electrones de la configuración [Ne] en el pseudopotencial.^[188,196]

SDD: pseudopotencial de la serie de Stuttgart/Dresden. Este es un potencial que incluye efectos relativistas. Al igual que en el caso del LANL2 sólo se sustituyen los electrones de la configuración [Ne] por lo que trata los electrones en las capas $(n-1)s^2$ y $(n-1)p^6$ como electrones de valencia.^[197]

2.2. Análisis de la influencia del sustituyente en la estructura de los ligandos.

Con el objetivo de conocer como influyen los sustituyentes en la estructura molecular de los ligandos se calculó la estructura del anión alquilditiofosfinato con los sustituyentes $R=H$, Me y MeO. Para ello se utilizó la siguiente estructura con una geometría C_{2v} en todos los casos.

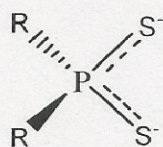


Figura 2.1. Anión alquilditiofosfinato.

Los ligandos se calcularon empleando el funcional B3LYP y la base 6-31G(d). Luego se les realizó un estudio por el método de los Orbitales Naturales para caracterizar las estructuras moleculares. Se analizó la población natural y las interacciones donor-aceptor para cada caso. Específicamente, se emplearon los comandos BNDIDX y NLMO en el cálculo NBO para la obtención de los índices de enlace y las principales deslocalizaciones electrónicas. Igualmente se realizó un cálculo de frecuencias para caracterizar el punto estacionario encontrado en la superficie de energía potencial.

Los cálculos se realizaron con el paquete Gaussian 98^[193] y las estructuras se estudiaron con el programa NBO v3.0 implementado en Gaussian.

2.3. Análisis de la influencia del sustituyente en la estructura de los complejos

Para realizar el estudio de la influencia de los sustituyentes en la estabilidad de los complejos se estudiaron complejos cuadrado planos de níquel del tipo $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{PR}_2)_2]$ con geometrías D_{2h} y complejos tetraédricos de cobalto del tipo $[\text{Co}(\text{S}_2\text{PR}_2)_2]$ con geometrías D_{2d} . Los grupos sustituyentes R unidos al fósforo en el ligando fueron R=H, Me, MeO. Para estos compuestos se empleó en el proceso de optimización el funcional B3LYP y las bases 6-31G(d), para los elementos no metálicos y LANL2DZ para el metal, la cual incluye el pseudopotencial LANL2 no relativista de Hay y Wadt explicado con anterioridad.

La elección de estas condiciones para realizar los cálculos está basado en los resultados del estudio con el tetracarbonilo de níquel(0). En todos los casos se caracterizó la geometría correspondiente al mínimo de energía en la superficie de energía potencial al mismo nivel de teoría que en el proceso de optimización, correspondiendo estos con un mínimo global.

Igualmente, se estudiaron por el método NBO las principales interacciones donora-aceptor, los índices de enlaces y cargas. Los cálculos se realizaron con el paquete Gaussian 98 y la implementación del NBO v3.0 de Gaussian.

Los modelos utilizados son los siguientes:

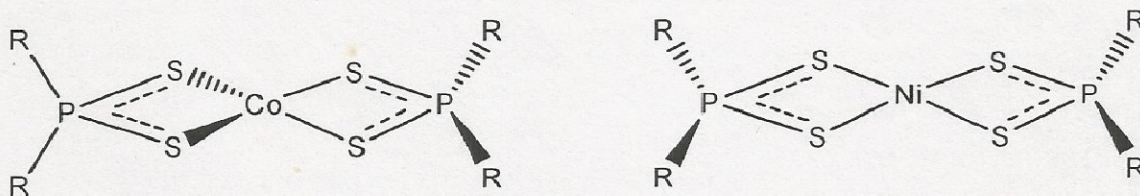


Figura 2.2. Geometría de los modelos utilizados, R=H, Me, MeO.

2.4. Complejos de níquel y cobalto del tipo $[M(S_2PH_2)_2(H_2O)_2]$

Teniendo en cuenta los reportes experimentales relacionados con las posibles estructuras químicas de los complejos que participan en el proceso de separación de níquel y cobalto con los solventes *Cyanex*, los cuales son ligandos alquilditiofosfinatos, se calcularon complejos octaédricos de estos elementos así como tetraédricos para el cobalto según las estructuras mostradas en la figura 2.3.

En este caso la metodología de cálculo a seguir es la misma que en los casos anteriores, es decir, se empleó el funcional B3LYP con bases 6-31G(d) para los elementos no metálicos y pseudopotenciales para el metal. Las estructuras fueron optimizadas y se caracterizaron los puntos estacionarios encontrados en la superficie de energía potencial mediante un cálculo de frecuencias. El programa utilizado fue el Gaussian 03.^[195]

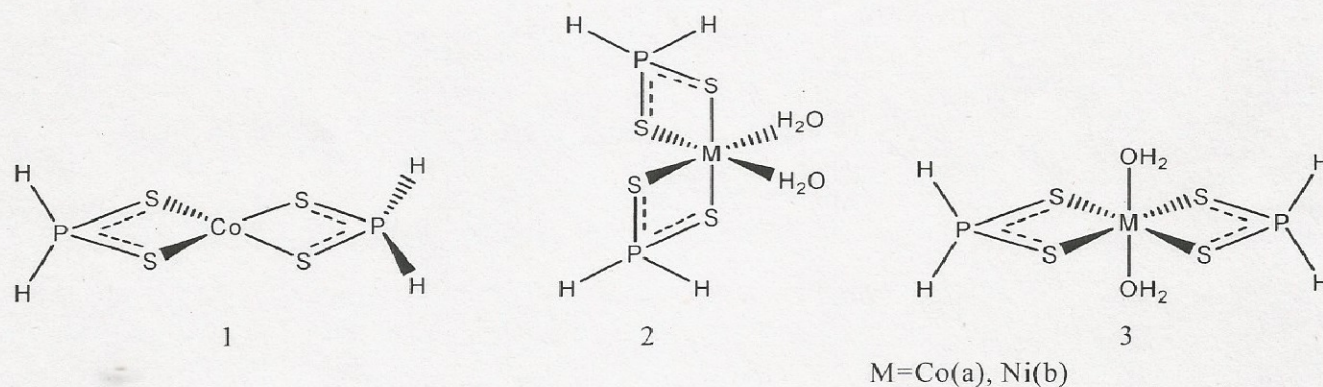
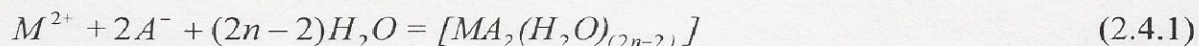


Figura 2.3. Complejos de níquel y cobalto con ácido ditiofosfínico.

Para el estudio de la termoquímica de la reacción se utilizaron las estructuras optimizadas con anterioridad de los complejos y el ligando al nivel B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ y se realizó un cálculo puntual de la energía al nivel B3LYP manteniendo la base LANL2DZ en el caso del metal, para así incluir los potenciales efectivos del corión y evitar el cálculo de los electrones más internos y se incrementó la calidad de la base para los elementos no metálicos, empleando en este caso la base 6-311+G(3df,2p)^[192,198].

El modelo de reacción utilizado es el siguiente:



En esta reacción $n=1$ y $n=2$ establece la geometría tetraédrica u octaédrica para los complejos de cobalto y níquel definida por las moléculas de agua coordinadas al metal. Igualmente, las posiciones de estas moléculas definen la isomería en los complejos octaédricos. En este modelo M^{2+} representa a los iones Ni(II) y Co(II), A^{-} al ligando ditiofosfinato (HHPSS⁻) y $[MA_2(H_2O)_{(2n-2)}]$ a los complejos de níquel y cobalto respectivamente.

De acuerdo con esta reacción se calcula la energía de interacción según:

$$E(M, A) = E[MA_2(H_2O)_{(2n-2)}] - E(M^{2+}) - 2E(A^{-}) - (2n-2)E(H_2O) \quad (22)$$

Los modelos utilizados (figura 2.3) fueron escogidos de acuerdo a las relaciones estequiométricas reportadas ^[15] teniendo en cuenta las extracciones alcanzadas y el cálculo de las constantes de equilibrio y no sobre la base de evidencias espectroscópicas.

Como se observa, en el modelo de reacción hay participación de especies cargadas y neutras, lo cual afecta la calidad de los resultados debido a que se obtienen a partir de cálculos que se realizan en condiciones aisladas en fase gaseosa para cada una de ellas y en estas condiciones las especies cargadas y las neutras presentan experimentalmente condiciones completamente diferentes, lo que hace que las comparaciones sean algo inconsistentes. Para tener en cuenta estos problemas, se realizaron los cálculos de las energías en presencia de solvente, específicamente el agua, utilizando el modelo continuo polarizable (PCM) implementado en el paquete Gaussian 03 ^[195].

Además se estudió por el método AIM las estructuras de estos compuestos con el objetivo de caracterizar los parámetros del enlace y la forma de coordinación de estos elementos lo cual influye en la estabilidad de los compuestos formados.

Para cumplir con este objetivo se utilizó el programa XAIM desarrollado por José Carlos Ortiz y Carles Bo de la Univesitat Rovira i Virgili, Tarragona, España.^[199].

CAPÍTULO III

PRESENTACION Y ANALISIS DE LOS RESULTADOS

III. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En este el capítulo se exponen y analizan los principales resultados obtenidos en la investigación mediante la aplicación de los métodos de la química computacional y teórica, expuestos en el capítulo I de este trabajo, con los cuales se modelan los complejos fosfinatos de níquel y cobalto. El capítulo se encuentra dividido en cuatro partes que se corresponden, en primer lugar, con el estudio de la influencia de los conjuntos de bases y pseudopotenciales en la geometría del tetracarbonilo de níquel(0) para luego estudiar los modelos de los complejos con fosfinatos, en segundo lugar aparecen los resultados del estudio de la influencia del sustituyente en los ligandos, a continuación el estudio de los complejos de níquel y cobalto con estos ligandos y por último, se presentan los resultados de los complejos octaédricos de estos metales y el estudio de la termoquímica de la reacción.

3.1. El tetracarbonilo de níquel(0).

Con el objetivo de conocer el efecto de los diferentes conjuntos de base, así como los métodos en las geometrías de compuestos de metales de transición, se estudió el tetracarbonilo de níquel(0). Estos resultados se utilizaron para definir un patrón de cálculo para el estudio de los compuestos fosfínicos, que constituye uno de los objetivos de este trabajo. Se ha establecido que una descripción propia del enlace metal-CO en los complejos carbonilos con el metal en estado de oxidación cero requiere de un tratamiento extensivo de la correlación electrónica ^[165,166]. Por ello, Jonas y colaboradores ^[200] calcularon un campo de fuerza de nueve complejos carbonilos de metales de transición, que incluye cromo, hierro y níquel utilizando métodos Hartree-Fock (HF), teoría de perturbaciones de Møller-Plesset de segundo orden (MP2) y funcionales de la densidad, específicamente los del tipo BP86 y BLYP. Ellos concluyeron que los resultados DFT están en excelente correspondencia con los

resultados experimentales disponibles, mientras que los resultados HF son inadecuados y los MP2 son satisfactorios sólo para los complejos de metales de transición de la serie 5d, parcialmente para los 4d pero no así para los de la serie 3d.

Al analizar los resultados obtenidos en este trabajo, para las distancias de enlace, calculadas por varios métodos en función de los conjuntos de base y la inclusión de diferentes pseudopotenciales para representar los electrones de las capas internas del metal se manifiesta, en sentido general, un incremento en su calidad al compararlos con los valores experimentales reportados. Las tablas 3.1; 3.2 y 3.3 reportan estos resultados obtenidos por la aplicación del método HF y DFT para los funcionales BP86 y B3LYP en combinación con diferentes pseudopotenciales según se describe a continuación.

La tabla 3.1 muestra los resultados obtenidos por el método HF sin correcciones de correlación electrónica. Para este método, utilizando la base LANL2MB se aprecia un incremento significativo de la distancia Ni-C con respecto al valor experimental, lo cual se debe, fundamentalmente, a la presencia del metal, mientras que para la distancia C-O existe total correspondencia con el valor reportado.

Al introducir la base 6-31G(d) para los átomos de carbono y oxígeno hay una disminución en las distancias de enlace Ni-C y C-O en 0,05 y 0,02 Å, respectivamente, por la influencia que ejerce la función de polarización sobre la geometría.

Comparativamente, los resultados obtenidos con la base LANL2DZ y su combinación con la 6-31G(d) son superiores a los anteriores aunque no se acercan a los resultados experimentales tabulados para las distancias de enlace Ni-C y C-O. Si analizamos los resultados anteriores teniendo en cuenta el uso de los pseudopotenciales aplicados al átomo de níquel, los resultados mejoran, fundamentalmente, los correspondientes al pseudopotencial SDD.

Tabla 3.1 Parámetros geométricos del Ni(CO)₄ al nivel HF

ECP	LANL2MB		LANL2MB/ 6-31G(d)		LANL2DZ		LANL2DZ/ 6-31G(d)	
	d(Ni-C)	d(C-O)	d(Ni-C)	d(C-O)	d(Ni-C)	d(C-O)	d(Ni-C)	d(C-O)
CEP	1,98	1,15	1,94	1,12	1,90	1,14	1,92	1,12
LANL1	1,98	1,15	1,94	1,12	1,93	1,14	1,94	1,12
LANL2	1,98	1,15	1,93	1,11	1,90	1,14	1,92	1,12
SDD	1,98	1,15	1,93	1,12	1,88	1,14	1,89	1,12
Exp	1,84	1,15	1,84	1,15	1,84	1,15	1,84	1,15

d: distancias de enlace (Å), Exp = reportado en ^[185]

Se debe destacar, que los métodos Hartree-Fock conducen a una importante repulsión de Pauli aún a grandes distancias metal-carbono por la incorrecta preferencia del modelo HF para la ocupación 4s en lugar de la 3d. Las diferencias con respecto a las bases LANL2MB y LANL2DZ, radica en la utilización de bases de calidad doble zeta en esta última necesarias para una buena representación del metal.

Al analizar los resultados obtenidos con el funcional BP86 ^[71,73] que aparecen en la tabla 3.2 como es de esperar dada la calidad de las bases, los resultados con la base LANL2DZ son superiores a los obtenidos con la base LANL2MB aplicadas a todos los átomos del sistema. Al utilizar esta última se sobreestiman en todos los casos la distancia Ni-C, siendo significativamente diferente la distancia obtenida utilizando el pseudopotencial LANL1, la cual es 0,14 Å superior al valor experimental, para el resto de los pseudopotenciales la diferencia es de 0,07 Å, tal diferencia se debe al número de electrones que son sustituidos por este pseudopotencial con respecto a los otros y que es la causa de las diferencias encontradas independientemente de la base o el método utilizado.

Tabla 3.2 Parámetros geométricos del Ni(CO)₄ con el funcional BP86

ECP	LANL2MB		LANL2MB/ 6-31G(d)		LANL2DZ		LANL2DZ/ 6-31G(d)	
	d(Ni-C)	d(C-O)	d(Ni-C)	d(C-O)	d(Ni-C)	d(C-O)	d(Ni-C)	d(C-O)
CEP	1,91	1,21	1,87	1,16	1,84	1,18	1,84	1,16
LANL1	1,98	1,21	1,99	1,16	1,95	1,18	1,96	1,16
LANL2	1,91	1,21	1,86	1,16	1,84	1,18	1,83	1,16
SDD	1,90	1,21	1,85	1,16	1,82	1,18	1,81	1,16
Exp	1,84	1,15	1,84	1,15	1,84	1,15	1,84	1,15

d: distancias de enlace (Å); Exp = reportado en ^[185]

La distancia C-O se sobreestima en 0,06 Å. El pseudopotencial SDD ofrece los mejores resultados con la introducción de la base 6-31G(d) al obtenerse resultados de 0,01 y 0,01 Å superiores a los tabulados para las distancias Ni-C y C-O, respectivamente. Al emplear la base LANL2DZ los resultados sólo se diferencian en 0,02 Å por debajo del valor experimental para la distancia Ni-C y en +0,03 Å para la distancia C-O, en el caso del potencial SDD. Existe total correspondencia con el valor experimental para el LANL2 en la distancia Ni-C. Al introducir la base 6-31G polarizada se sobreestima la distancia Ni-C en 0,12 Å para el pseudopotencial LANL1 y en 0,01 Å para el resto de los pseudopotenciales, el SDD por el contrario subestima en 0,03 Å. La distancia C-O es sobreestimada en 0,01 Å.

Con el funcional B3LYP se obtienen resultados superiores en calidad a los obtenidos por Hartree-Fock y similares a los obtenidos con el funcional BP86.

En la tabla 3.3 se muestran estos resultados, en ellos la distancia Ni-C se sobreestima en 0,09 Å como promedio para la base LANL2MB y en 0,05 Å para la combinación de esta base con la 6-31G(d), para la cual se subestima la distancia C-O en 0,01 Å. Al emplear

la base LANL2DZ se obtienen resultados superiores, siendo la diferencia de 0,01 Å para la distancia Ni-C y 0,02 para la distancia C-O. Al introducir la base 6-31G polarizada se sobreestiman en 0,01 Å la distancia Ni-C para el pseudopotencial LANL2 y CEP, el SDD subestima en 0,01 Å. La distancia C-O es sobestimada en 0,01 Å en todos los casos.

Tabla 3.3 Parámetros geométricos del Ni(CO)₄ con el funcional B3LYP

ECP	LANL2MB		LANL2MB/ 6-31G(d)		LANL2DZ		LANL2DZ/ 6-31G(d)	
	d(Ni-C)	d(C-O)	d(Ni-C)	d(C-O)	d(Ni-C)	d(C-O)	d(Ni-C)	d(C-O)
CEP	1,92	1,19	1,88	1,14	1,85	1,17	1,85	1,14
LANL1	1,99	1,19	1,99	1,14	1,95	1,17	1,97	1,14
LANL2	1,92	1,19	1,87	1,14	1,85	1,17	1,85	1,14
SDD	1,91	1,19	1,86	1,14	1,83	1,17	1,83	1,14
Exp	1,84	1,15	1,84	1,15	1,84	1,15	1,84	1,15

d: distancias de enlace (Å); Exp = reportado en ^[185]

Al analizar de conjunto estos resultados se puede concluir que la introducción de bases de calidad doble zeta para el metal de transición es necesaria para obtener resultados satisfactorios en cuanto a las geometrías. También es necesario destacar que la utilización de diferentes pseudopotenciales influye en los resultados, lo cual puede comprobarse a partir de la figura 3.1 donde se muestra gráficamente el comportamiento descrito.

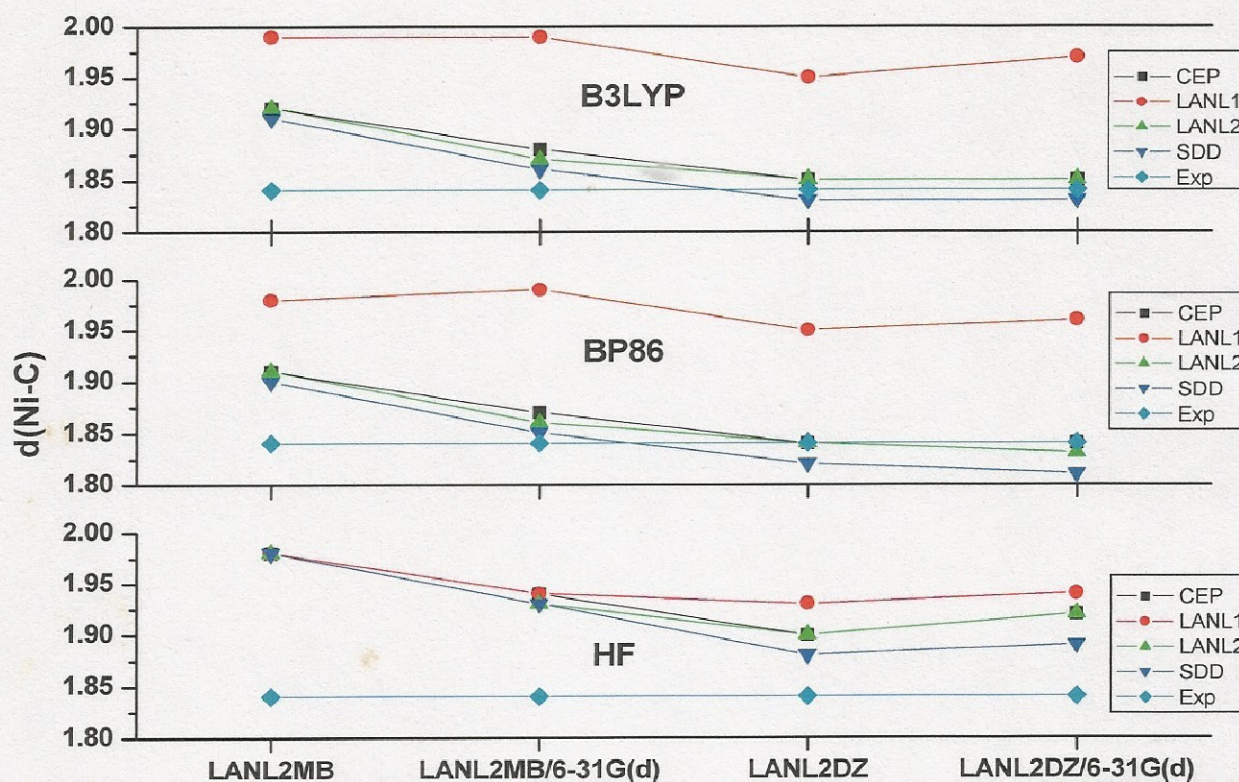


Figura 3.1 Dependencias de la distancia de enlace Ni-C con las bases y pseudopotenciales

Es posible concluir que la introducción de un pseudopotencial que incluya efectos relativistas o no para representar los electrones internos en átomos en los cuales estos efectos no son apreciables, como es el caso del níquel y el cobalto, no conduce a errores significativos en las distancias de enlace metal ligando, lo cual se refleja en los resultados obtenidos para el pseudopotencial SDD que tiene incluidos los efectos relativistas; más importante es el número de electrones que son reemplazados por los potenciales y que se ve reflejado con claridad en los resultados. Para el pseudopotencial LANL2 en el cual se sustituyen 10 electrones correspondientes al primer y segundo nivel de energía los resultados son de mayor calidad que para el pseudopotencial LANL1, en el mismo se sustituyen 18 electrones, ambos potenciales son no relativistas. El potencial LANL1 en todos los casos ofrece resultados que se alejan

considerablemente de los valores experimentales reportados. Este efecto se manifiesta independientemente de la calidad de las bases utilizadas y del método empleado. Esto confirma las consideraciones realizadas por Frenking ^[79] acerca del número de electrones que se deben sustituir por el pseudopotencial y la no inclusión de las capas de valencia en el mismo.

A partir de este análisis, en sentido general, una buena elección lo constituye la base LANL2DZ para el metal de transición la cual tiene incluido el pseudopotencial LANL2 para los elementos del sodio al bismuto y la utilización de la base 6-31G polarizada para el resto de los elementos en estudio en conjunto con el funcional BP86 o B3LYP indistintamente, aunque con este último existe una mayor cantidad de resultados reportados que avalan la calidad del mismo. Además, el funcional BP86 aunque ofrece la misma tendencia que el B3LYP para las distancias M-L, se ha demostrado que en determinados casos los resultados en cálculos de energías no son satisfactorios.

3.2. Influencia de los sustituyentes en la estructura de los ligandos

La introducción de diferentes sustituyentes en el átomo de fósforo del ligando trae como consecuencia, fundamentalmente, cambios en su estructura electrónica, que luego durante el proceso de coordinación se traducen en cambios en los parámetros geométricos de los complejos y por ende, en la fortaleza de los enlaces metal ligando y en la estabilidad de los complejos como tal. Por ello, es necesario analizar como influyen estos sustituyentes en los ligandos. La figura 3.2 muestra las estructuras optimizadas para estos ligandos.

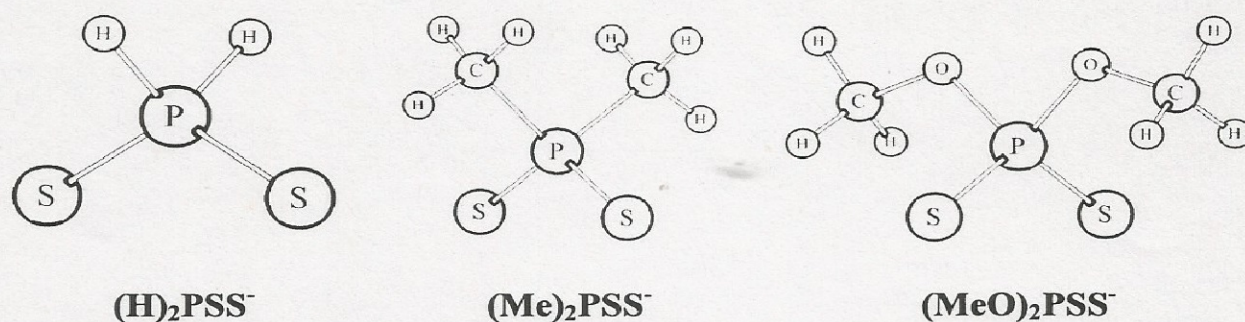


Figura 3.2. Geometrías C_{2v} optimizadas de los ligandos.

Al analizar la tabla 3.4 se observa que en la distancia de enlace P-S hay ligeras variaciones para los diferentes sustituyentes pero, en general, se corresponden con las reportadas para este tipo de ligandos, es decir, el cambio del sustituyente no influye de forma significativa en la distancia de enlace P-S. Con respecto a los ángulos de enlace S-P-S hay una disminución lógica como consecuencia del efecto estérico que ejercen los sustituyentes.

Tabla 3.4 Parámetros geométricos de los ligandos (Å). B3LYP/6-31G(d)

Compuestos	d(P-S)	d(P-R)	a(SPS)	a(RPR)
H₂PS₂⁻	2,018	1,43	124,6	96,5
Me₂PS₂⁻	2,024	1,86	122,1	100,5
(MeO)₂PS₂⁻	2,000	1,61	120,0	91,4
Experimental *	2,00(1)	1,835(6)		

d: distancias de enlace (Å) **a:** ángulos de enlace (°)

*** Promedio de los valores encontrados en la base de datos de estructuras de Cambridge**

Sin embargo, al analizar la distribución de cargas se aprecian cambios acentuados al pasar de R=H a R=MeO.

En la tabla 3.5, aparecen estas cargas, las cuales se obtuvieron según el análisis de población natural descrito con anterioridad, en ella se manifiesta un incremento

sostenido en la carga positiva del átomo de fósforo en el orden $H < Me < MeO$ mientras que la del azufre varía muy poco. Este efecto hace que la diferencia de cargas entre estos átomos tenga un incremento significativo en el orden $H < Me < MeO$ que implica desde el punto de vista electrostático un fortalecimiento en el enlace P-S. La carga sobre el grupo $(SPS)^-$ también se incrementa en este sentido de forma significativa, por tanto, es de destacar la mayor influencia del grupo $(SPS)^-$ con respecto al azufre considerando la poca variación de la carga sobre este átomo. El comportamiento del grupo fosfínico está determinado, en lo fundamental, por la influencia que ejerce el sustituyente en la carga del fósforo y por consiguiente, en la interacción metal ligando, la interacción con el fósforo tiene un efecto importante.

Tabla 3.5 Distribución de cargas de los ligandos. B3LYP/6-31G(d)

Compuestos	q(P)	q(S)	$\Delta q(PS)$	$\Delta q(SPS^-)$
$H_2PS_2^-$	0,67	-0,76	1,43	-0,85
$Me_2PS_2^-$	1,18	-0,77	1,95	-0,36
$(MeO)_2PS_2^-$	1,58	-0,74	2,32	0,10

q: cargas naturales en el fósforo (P) y azufre (S)

Δq : diferencia de cargas en el enlace P-S y el grupo PSS^-

Esta tendencia se manifiesta en la polarización del enlace P-S el cual se encuentra relativamente polarizado hacia el átomo de azufre, favoreciendo el proceso de coordinación al incrementar la densidad electrónica en este átomo. El efecto tiene la tendencia señalada con anterioridad con respecto a las cargas, como se muestra en la tabla 3.6.

La polarización también es posible analizarla por medio de la composición del HOMO, que tiene un incremento en la densidad de carga en el mismo sentido que la polarización

hacia el átomo de azufre. Así la densidad de carga correspondiente a los orbitales “p” del átomo de azufre según el análisis de población de Mulliken manifiesta un incremento en el orden R=H, Me, MeO.

Tabla 3.6 Polarización del enlace P-S y composición del HOMO.

Compuestos	P-S		P-R R=H, Me, MeO		HOMO
	%P	%S	%P	%R	%("p")
H_2PS_2^-	49,61	50,39	50,28	49,72	67,07
Me_2PS_2^-	48,25	51,75	37,03	62,97	67,41
$(\text{MeO})_2\text{PS}_2^-$	46,43	53,57	21,24	78,76	71,10

%("p") = contribución de orbitales p del S; %P, %S = % de participación de P y S en el enlace

Como se puede apreciar, existe una tendencia a favorecer el proceso de coordinación en el orden $\text{H} < \text{Me} < \text{MeO}$ como consecuencia de un incremento de la densidad electrónica del azufre.

3.3. Análisis de la influencia del sustituyente en complejos del tipo $[\text{M}(\text{S}_2\text{PR}_2)_2]$

A continuación, se presenta un análisis comparativo sobre la influencia del cambio de sustituyente (R=H, Me, MeO) en complejos cuadrado plano de níquel y tetraédricos de cobalto de acuerdo a la geometría de los mismos.

3.3.1. Complejos de níquel

3.3.1.1. Parámetros geométricos.

Los valores de los parámetros geométricos optimizados para la geometría D_{2h} de estos compuestos se resumen en la tabla 3.7 y en la figura 3.3 aparecen sus estructuras.

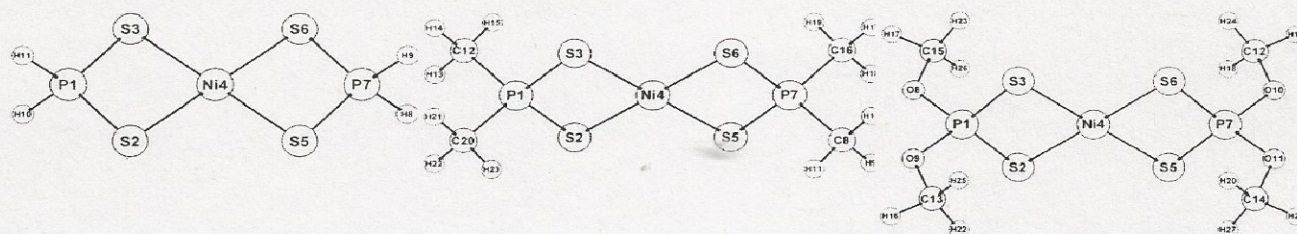


Figura 3.3. Geometrías optimizadas de complejos de níquel.

La geometría de coordinación de los modelos es cuadrada-plana con pequeñas desviaciones en el ángulo de enlace ($87,7^\circ$ - $87,4^\circ$) debido a la presencia de ligandos bidentados. Para este tipo de ligandos la distorsión del anillo formado por el metal y el ligando bidentado, definida como la relación entre la distancia S...S en un mismo ligando y la distancia promedio Ni-S es un parámetro importante a tener en cuenta. En este caso, los valores permanecen invariables al cambio de sustituyente con 1,39; 1,38 y 1,38 para R=H, Me y MeO, respectivamente, y están en excelente correspondencia con el valor promedio de 1,39(1) encontrado en 37 complejos cuadrado planos de níquel con ligandos ditiofosfínicos reportados en la base de datos de estructuras de Cambridge.

Las distancias de enlace calculadas en los complejos se corresponden, en buena aproximación, con las obtenidas por análisis de rayos-X al compararlas para el compuesto bis(dimetilditiofosfinato)níquel(II) ($[\text{Ni}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_2]$) ^[201].

Tabla 3.7 Distancias de enlace en complejos de níquel

Compuestos	d(Ni-S)	d(P-S)	d(P-R)
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{PH}_2)_2]$	2,333	2,031	1,415
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_2]$	2,324	2,040	1,833
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2)_2]$	2,310	2,024	1,609
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_2]^*$	2,235(5)	2,004(7)	1,817(20)

* Valores experimentales según ^[201], d: distancias de enlace (Å)

Los valores calculados apoyan el hecho de que los métodos DFT reproducen con exactitud las geometrías de complejos de metales de transición [202].

Las distancias P-S son consistentes con la presencia de enlaces deslocalizados entre los orbitales “ $n\pi$ ” de los pares libres del azufre en el plano del grupo NiS_4 y los orbitales moleculares del níquel en ese plano por la donación electrónica hacia el átomo de níquel. Al comparar esta distancia con respecto al complejo de referencia la misma es ligeramente sobreestimada. La distancia metal ligando (Ni-S) tiene la misma tendencia que la distancia P-S con respecto al complejo de referencia [201]. Se observa una disminución de esta distancia y por tanto, un fortalecimiento de dicho enlace en el orden $\text{H} < \text{Me} < \text{MeO}$. Si comparamos el comportamiento antes y después de la coordinación encontramos que la distancia de enlace P-S experimenta un ligero incremento.

3.3.1.2. Influencia del sustituyente en la distribución de cargas

La población natural $q_i^{(A)}$ del orbital $\phi_i^{(A)}$ en el átomo A es la diagonal en la matriz densidad de los elementos en la base de los orbitales atómicos (NAO) la cual puede sumarse para dar el número total de electrones y la carga natural $Q^{(A)}$ en el átomo A con número atómico $Z^{(A)}$.

Maseras y Morokuma [203] han demostrado que la carga total en los metales de transición en un complejo puede depender críticamente de la inclusión o no de los orbitales 4p dentro de los orbitales de valencia fuertemente ocupados. En particular, se afecta la población relativa a los orbitales 4s y 4p. La población de los orbitales 3d, sin embargo, parece no afectarse. Los resultados del cálculo de la población natural están compilados en la tabla 3.8. Como es de esperar, los electrones de valencia están principalmente localizados en los orbitales 3d del níquel. La población en los orbitales 3d es de 8,9 electrones, lo cual es consistente con el estado de oxidación 2+ del átomo de níquel. El exceso de carga con respecto a la configuración d^8 del Ni(II) es originada

por la donación electrónica desde los ligandos que proporciona un carácter covalente apreciable en el enlace Ni-S.

Tabla 3.8 Distribución de cargas en complejos de níquel

Compuestos	Oc	q (Ni)	q (P)	q (S)	q (PSS)	ρ (P-S)	ρ (Ni-S)
[Ni(S ₂ PH ₂) ₂]	8,94	0,63	0,69	-0,50	-0,31	0,152	0,061
[Ni(S ₂ PMe ₂) ₂]	8,95	0,63	1,21	-0,53	0,16	0,152	0,062
[Ni(S ₂ P(OMe) ₂) ₂]	8,99	0,60	1,71	-0,53	0,64	0,158	0,064

Oc: ocupación de orbitales 3d del metal; q = carga; ρ = densidad electrónica

En el proceso de coordinación, la densidad electrónica es transferida del ligando al metal, lo que induce un cambio en la estructura electrónica del ligando afectando la distancia de enlace en el mismo. Por ejemplo, en el ligando libre Me₂PS₂⁻, la distancia de enlace P-S (tabla 3.4) es 2,024 Å pero se alarga luego de la coordinación hasta 2,040 Å (tabla 3.7). Este comportamiento está en correspondencia con la disminución en la diferencia de carga entre los átomos de fósforo y azufre. Para este ligando la diferencia es de 1,95 electrones en el ligando libre de acuerdo a las cargas naturales (NPA) (tabla 3.5) y en el correspondiente complejo la diferencia es de 1,74 electrones (tabla 3.8) debido a la transferencia de carga del átomo de azufre al níquel, este proceso disminuye la atracción entre estos dos átomos. El efecto es algo más acentuado para R=MeO.

Al comparar la población electrónica en los complejos con la de los correspondientes ligandos libres encontramos que la carga para el átomo de azufre decrece en 0,25 unidades como promedio del ligando libre al coordinado. Este comportamiento de la distribución de carga es consistente con la donación electrónica hacia el átomo de níquel.

Con respecto al enlace Ni-S que manifiesta una disminución en su distancia en el orden $H > Me > MeO$, debemos decir, que el comportamiento es consecuencia de la diferencia de cargas entre los átomos enlazados, tal diferencia no es tan acentuada con respecto al azufre como al grupo SPS, de ahí que la fortaleza de este enlace depende más de la carga efectiva en el grupo SPS que en la carga efectiva del átomo de azufre, al cual se encuentra enlazado el níquel. Cuando analizamos la tendencia de la densidad electrónica calculada por el método AIM, se observa un ligero incremento en su valor, que refleja la tendencia a incrementar la fortaleza del enlace M-L a medida que avanzamos en la serie y está en correspondencia con la disminución en la distancia de enlace.

En la figura 3.4 se muestra el comportamiento de la variación de las cargas antes y después del proceso de coordinación y su efecto en las distancias de enlace P-S, lo cual muestra el efecto del proceso de coordinación en las estructuras de los compuestos, así como su efecto en las propiedades electrónicas. La disminución en la diferencia de cargas P-S luego del proceso de coordinación conlleva a un alargamiento de esta distancia de enlace.

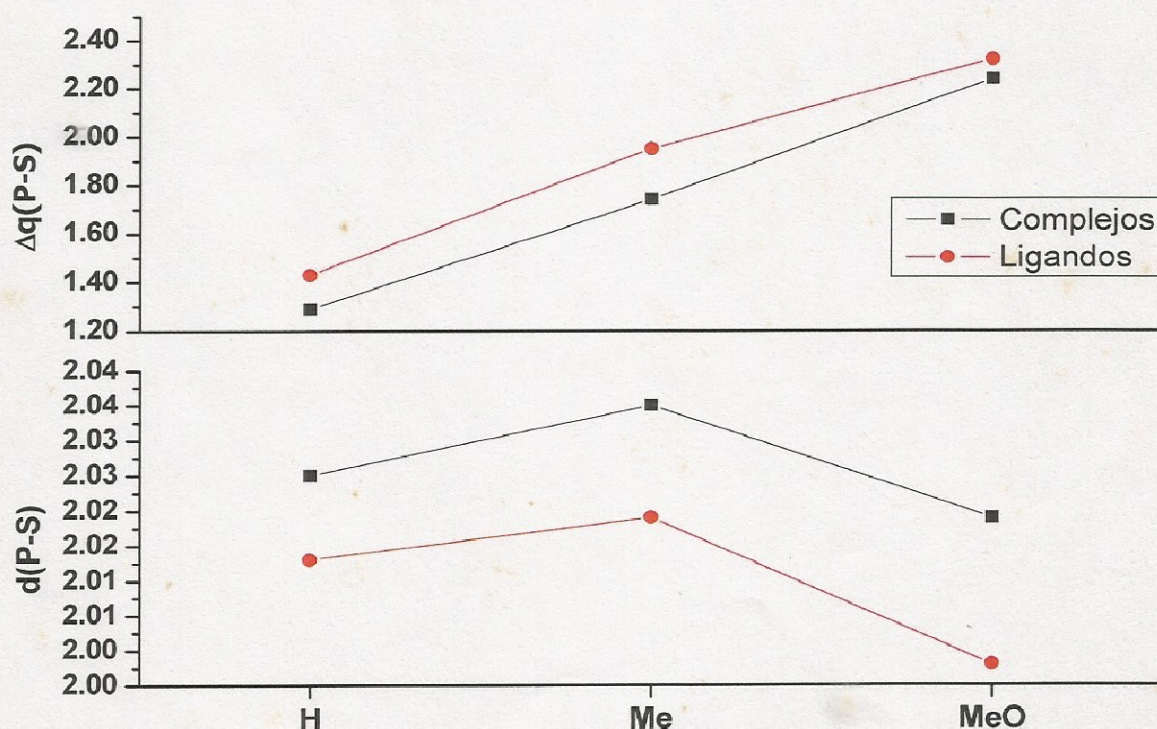


Figura 3.4 Comportamiento de la distancia de enlace P-S con la variación de las cargas.

3.3.1.3. Análisis de Orbitales Naturales de Enlace.

La aplicación del método de los orbitales naturales de enlace ofrece información acerca de las interacciones en los orbitales ocupados y virtuales, el cual permite reforzar el análisis de las interacciones intramoleculares e intermoleculares.

La tabla 3.9 muestra que el enlace metal-ligando está fuertemente polarizado hacia el átomo de azufre, a la vez en este enlace el metal tiene, fundamentalmente, hibridación “sd” con pequeñas contribuciones de los orbitales atómicos “p”. El carácter de los pares libres del metal es “d” y los del azufre son, fundamentalmente, “p”. La baja población electrónica en los orbitales “d” del azufre indica que ellos actúan como funciones de polarización y no como orbitales de valencia.

Tabla 3.9 Polarización e hibridación del enlace M-L en complejos de níquel.

Compuestos	%M	%s(M)	%p(M)	%d(M)	%L	%s(L)	%p(L)	%d(L)
[Ni(S ₂ PH ₂) ₂]	19,49	47,35	1,52	51,13	80,51	5,43	94,35	0,22
[Ni(S ₂ PMe ₂) ₂]	19,47	47,87	1,02	51,11	80,53	5,86	93,95	0,20
[Ni(S ₂ P(OMe) ₂) ₂]	20,24	47,72	1,10	51,18	79,76	6,45	93,32	0,23

%M, %L = Participación del metal y el ligando en el enlace

%s, %p, %d = contribución de los orbitales s, p y d.

Un análisis más profundo de este comportamiento se obtiene de la población electrónica de estos orbitales. En la tabla 3.10 se muestran los principales resultados del estudio NBO para el enlace metal ligando en los complejos estudiados. La población electrónica en los pares libres del azufre con carácter “p” tienen una ocupación, significativamente, menor a 2 electrones, a la vez, el orbital con carácter antienlazante correspondiente al enlace Ni-S tiene un elevado nivel de ocupación como consecuencia de la deslocalización de los pares libres del azufre sobre el átomo de níquel, note que la suma

de la ocupación de estos orbitales, denotados como $BD^*(S-Ni)$ y $LP(S) (p_x)$ es, prácticamente, 2 electrones.

Tabla 3.10 Niveles de ocupación de los principales orbitales del enlace Ni-S

Orbitales	$[Ni(S_2PH_2)_2]$	$[Ni(S_2PMe_2)_2]$	$[Ni(S_2P(OMe)_2)_2]$
BD(P – S)	1,99	1,98	1,96
BD(S – Ni)	1,90	1,89	1,88
BD*(P – S)	0,05	0,07	0,13
BD*(S – Ni)	0,38	0,38	0,39
LP (S)	1,98	1,97	1,97
LP (S) (p_z)	1,88	1,88	1,83
LP (S) (p_x)	1,60	1,60	1,58

LP = pares libres; BD = orbitales enlazantes; BD* = orbitales antienlazantes

La baja ocupación del orbital p_x del azufre confirma la idea de la presencia de enlaces deslocalizados entre los orbitales del átomo de azufre en el plano del grupo NiS_4 y los orbitales moleculares del átomo de níquel en este plano.

El resultado del cálculo de los orbitales localizados (NLMO) que aparece en la tabla 3.11 muestra una fuerte deslocalización de los pares libres del azufre.

Tabla 3.11 Deslocalización de los pares libres del azufre sobre el níquel. (%)

Compuestos	LP S (p_x)		LP S (p_z)		LP S (s)	
	%des	% Ni	%des	% Ni	%des	% Ni
$[Ni(S_2PH_2)_2]$	20,45	13,33	6,03	0,13	1,21	0,46
$[Ni(S_2PMe_2)_2]$	20,77	13,27	6,36	0,12	1,46	0,46
$[Ni(S_2P(OMe)_2)_2]$	21,67	13,52	8,61	0,12	1,56	0,41

%des: deslocalización electrónica de los pares libres

% Ni: deslocalización electrónica sobre el átomo de níquel.

La deslocalización del orbital " p_x " es alrededor del 20% con un 13 % de contribución al átomo de níquel. Esta deslocalización consiste, principalmente, en un enriquecimiento del orbital " d_{xy} " del átomo de níquel, lo cual se muestra en la figura 3.5 para R=Me.

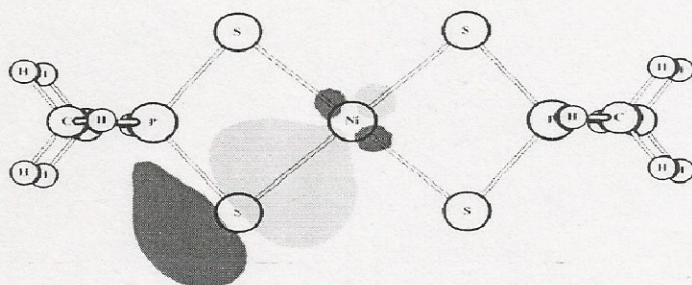


Figura 3.5. Proyección en el plano xy de la deslocalización del orbital " p_x " del azufre. El origen de coordenadas se corresponde con el átomo de níquel.

Estos efectos pueden ser descritos como una transferencia de carga de los orbitales enlazantes altamente ocupados en los orbitales antienlazantes no ocupados y su importancia puede caracterizarse, cuantitativamente, a través de la teoría de perturbaciones de segundo orden según se muestra en la tabla 3.12

Tabla 3.12 Energías de segundo orden de las principales interacciones

Donor NBO (i)	Aceptor NBO (j)	E(2) (kcal mol ⁻¹)		
		(R=H)	(R=Me)	(R=MeO)
LP S2 (s)	BD*(P1-S3)	1,01	1,36	1,44
LP S5 (s)	BD*(S3-Ni)	9,18	8,96	8,67
LP S3 (s)	BD*(S2-Ni)	2,73	2,84	2,57
LP S2 (p_z)	BD*(P1-R)	7,25	8,43	10,43
LP S5 (p_x)	BD*(S2-Ni)	4,27	4,12	4,14
LP S5 (p_x)	BD*(S3-Ni)	74,09	74,86	77,66
LP S5 (p_x)	BD*(P7-R)	2,47	3,09	4,99

E(2) = Energías de segundo orden para las principales interacciones; LP = pares libres; BD* = orbital antienlazante

Es posible concluir que la interacción donor-aceptor, que representa la principal contribución a la estabilidad de los complejos, ocurre entre el orbital " p_x " correspondiente al par libre del átomo de azufre con los orbitales antienlazantes de los enlaces Ni-S.

Existen otras interacciones entre los orbitales enlazantes y antienlazantes que incrementan la estabilidad y en el caso de R=MeO la presencia de los pares libres del átomo de oxígeno tiene una importante contribución.

Al analizar desde el punto de vista energético como influyen los sustituyentes en la estabilidad de los complejos, como se muestra en la tabla 3.13, encontramos que se mantiene la misma tendencia que al analizar las cargas y las distancias de enlace, para R = Me, H, donde Me > H, pero hay un cambio con respecto al grupo MeO quedando la relación como Me > MeO > H. En nuestro criterio, una de las causas de este comportamiento radica en el mayor efecto estérico que provoca el grupo MeO con respecto al metilo que hace disminuir la estabilidad de este compuesto además del efecto que provoca el átomo de oxígeno en la densidad electrónica.

Tabla 3.13 Energías de los complejos calculados para el níquel

Compuestos	[Ni(S ₂ PH ₂) ₂]	[Ni(S ₂ PMe ₂) ₂]	[Ni(S ₂ P(OMe) ₂) ₂]
E _{int} (kcal/mol)	-16,43	-29,01	-19,35

3.3.2. Complejos del cobalto.

3.3.2.1. Parámetros geométricos.

Los parámetros geométricos optimizados para las geometrías D_{2d} de estos complejos se encuentran en la tabla 3.14 y en la figura 3.6 las estructuras de los mismos. La geometría de coordinación para estos compuestos es tetraédrica con desviaciones en el

ángulo de enlace alejado del ángulo tetraédrico debido a la presencia del ligando bidentado y la formación de un anillo de cuatro miembros CoSSP.

Tabla 3.14 Distancias de enlace en complejos de cobalto

Compuesto	d(Co-S)	d(P-S)	d(P-R)	a _i (SCoS)
[Co(S ₂ PH ₂) ₂]	2,439	2,038	1,413	86,52
[Co(S ₂ PMe ₂) ₂]	2,430	2,050	1,834	86,36
[Co(S ₂ P(OMe) ₂) ₂]	2,419	2,036	1,608	86,14
[Co(S ₂ P(OMe) ₂) ₃] [*]	2,327	1,982		

^{*} Valores experimentales según ^[204], d: distancias de enlace (Å)

Las distancias de enlace Co-S son superiores en 0,1 Å con respecto al complejo de referencia ^[204]. Las distancias de enlace P-S se corresponden con una coordinación simétrica y son ligeramente superiores a las reportadas ^[204].

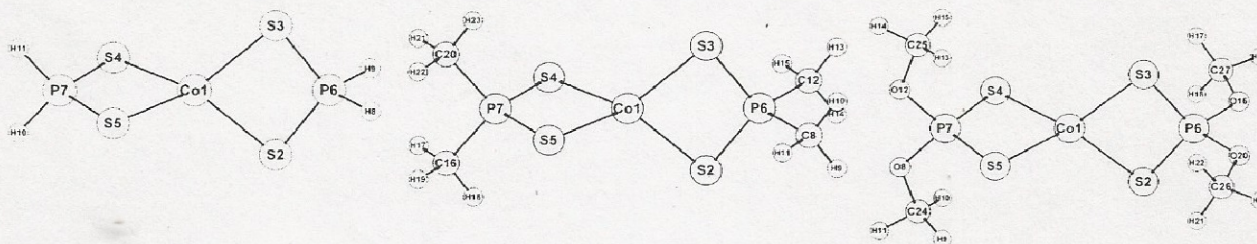


Figura 3.6. Geometrías optimizadas de los complejos de cobalto.

Similarmente al comportamiento de los complejos de níquel analizados con anterioridad, la distorsión sufrida por el anillo PSCoS permanece invariable al cambio del sustituyente con valores de 1,37; 1,37 y 1,38, respectivamente, para R=H, Me, MeO. Al comparar las distancias de enlace de los complejos de cobalto con los de níquel se nota un ligero incremento en 0,1 unidades. Teniendo en cuenta el mayor radio de hidratación del cobalto (4,23 Å) con respecto al níquel (4,04 Å) ^[205] es lógico el incremento, sin embargo al analizar la diferencia en el nivel de ocupación del orbital antienlazante M-L para R=H que tiene en el complejo de níquel un valor de 0,38 y en el

de cobalto de 0,03 la mayor ocupación de este orbital debería favorecer un incremento en esta distancia en el níquel con respecto al cobalto. Hay que destacar que se mantiene la misma tendencia en el incremento de la distancia de enlace M-S con el cambio de sustituyente que en los complejos de níquel.

3.3.2.2. Influencia del sustituyente en la distribución de cargas.

Las cargas para los principales átomos así como diferencias entre estos aparecen en la tabla 3.15. En primer lugar, es de notar que los electrones de valencia del cobalto se encuentran, fundamentalmente, en orbitales “d” y que su nivel de ocupación en estos orbitales es superior a 7, lo cual es consistente con su estado de oxidación 2^+ . El incremento es causado por la donación electrónica del ligando como producto del proceso de coordinación. Al igual que en los complejos de níquel, la variación en las cargas del cobalto y el azufre es casi imperceptible al cambio de sustituyente y la variación de las cargas en el grupo PSS es mucho más significativa que la variación de la carga del azufre. Esta diferencia de cargas trae diferencias en la geometría de los complejos.

Tabla 3.15 Distribución de cargas en complejos de cobalto

Compuesto	Oc.	q (Co)	q (P)	q (S)	q (PSS)	ρ (P-S)	ρ (Co-S)
[Co(S ₂ PH ₂) ₂]	7,47	1,05	0,67	-0,60	-0,53	0,150	0,051
[Co(S ₂ PMe ₂) ₂]	7,47	1,08	1,19	-0,63	-0,07	0,151	0,052
[Co(S ₂ P(MeO) ₂) ₂]	7,48	1,07	1,69	-0,65	0,39	0,155	0,054

Oc = Ocupación en orbitales 3d del metal; q = carga; ρ = densidad electrónica

Al igual que en los complejos de níquel hay un alargamiento en la distancia P-S aunque algo más acentuado para el complejo de cobalto, en este la diferencia de cargas P-S es de 1,82 mientras en el ligando es de 1,95, esta diferencia de cargas disminuye la

atracción entre los átomos y por tanto un alargamiento en la distancia de enlace. Si comparamos la diferencia de cargas en el enlace M-S en los complejos de níquel y de cobalto, aunque ellas tienen la misma tendencia, para el caso de los complejos de cobalto la variación es más acentuada (1,71) con respecto al complejo de níquel (1,16); esta diferencia hace que la interacción M-L sea mayor para el cobalto que para el níquel.

Al analizar los valores correspondientes a la densidad electrónica para el enlace Co-S, se observa al igual que en el caso de los compuestos de níquel un incremento a medida que pasamos de R=H a R=MeO y que está en correspondencia con la disminución en la distancia de enlace.

De este análisis, también es posible concluir que la interacción del metal con el grupo PSS es mucho mayor para el cobalto y como consecuencia, la interacción M-P.

3.3.2.3. Análisis de Orbitales Naturales de Enlace

El análisis de los orbitales nos brinda mayor información acerca de las características del enlace metal ligando. La tabla 3.16 caracteriza este enlace en cuanto a hibridación y polarización.

Tabla 3.16 Hibridación y polarización del enlace M-L para el cobalto.

Compuesto	%M	%s(M)	%p(M)	%d(M)	%L	%s(L)	%p(L)	%d(L)
[Co(S ₂ PH ₂) ₂]	15,30	24,77	3,96	71,27	84,70	4,58	95,27	0,15
[Co(S ₂ PMe ₂) ₂]	15,15	24,80	2,85	72,35	84,85	4,95	94,92	0,13
[Co(S ₂ P(MeO) ₂) ₂]	15,75	24,76	3,73	71,50	84,23	5,15	94,71	0,14

%M, %L = Participación del metal y el ligando en el enlace

%s, %p, %d = contribución de los orbitales s, p y d.

Los resultados muestran que el enlace está fuertemente polarizado hacia el ligando y que es más intenso en los complejos de cobalto que en los de níquel esto explica la

mayor interacción M-L para el caso del cobalto, lo cual se corresponde con el análisis realizado con anterioridad relativo a la distribución de cargas.

Estos resultados se diferencian, fundamentalmente, con respecto a los obtenidos para los complejos de níquel en la contribución de los orbitales al enlace. El carácter “s” de los orbitales del cobalto disminuye de forma acentuada con respecto a los del níquel y, a su vez, hay un incremento en el carácter “d” que está fundamentado en el cambio de geometría de cuadrado plana a tetraédrica. Es de notar, una mayor participación de los orbitales “p” en el complejo de cobalto. Un análisis más detallado de los principales orbitales en estos complejos se puede lograr a partir de la tabla 3.17, donde se muestran los niveles de ocupación de los orbitales enlazantes y antienlazantes Co-S y P-S así como los pares electrónicos libres del azufre.

Tabla 3.17 Nivel de ocupación de los principales orbitales del enlace M-L

Orbitales	[Co(S ₂ PH ₂) ₂]	[Co(S ₂ PMc ₂) ₂]	[Co(S ₂ P(MeO) ₂) ₂]
BD (1) P - S	1,98	1,98	1,96
BD (1) S -Co	1,92	1,91	1,91
BD*(1) P - S	0,12	0,16	0,13
BD*(1) S -Co	0,12	0,14	0,12
LP (1) S (s)	1,98	1,97	1,97
LP (2) S (p _x)	1,88	1,88	1,83
LP (3) S (p _z)	1,82	1,82	1,82

LP = Par electrónico; BD = orbital enlazante; BD* = orbital antienlazante

La principal característica de estos orbitales está en el relativamente alto nivel de ocupación de los orbitales antienlazantes Co-S y P-S, así como el bajo nivel de ocupación de los orbitales “p” del azufre. Este comportamiento es consecuencia del proceso de coordinación y la donación electrónica del ligando al metal,

fundamentalmente la participación de los pares libres del azufre. La deslocalización de estos pares libres hace que la suma de la ocupación de estos orbitales con los orbitales antienlazantes Co-S sea cercana a 2 electrones.

Desde el punto de vista energético la interacción de estos orbitales es la principal contribución a la estabilidad de estos complejos, al igual que en los complejos de níquel.

Cuando analizamos la influencia de los sustituyentes en la estabilidad energética de los complejos encontramos un cambio en cuanto a la tendencia que habíamos establecido de acuerdo a las distancias de enlace y las cargas como se muestra en la tabla 3.18. En este caso para R=Me se tiene el complejo más estable. Los valores encontrados permiten establecer esta relación según $\text{Me} > \text{H} > \text{MeO}$. El cambio en el comportamiento con respecto a los complejos de níquel se debe sin lugar a dudas al cambio en la geometría de los complejos de cobalto los cuales son tetraédricos y por tanto la estructura es más compacta en comparación con la estructura cuadrado plana de los complejos de níquel. En estos el efecto que ejerce el grupo MeO es mucho más acentuado que en el caso del complejo de níquel en el que este grupo se encuentra perpendicular al plano para los dos ligandos.

Tabla 3.18 Energía de los complejos calculados para el cobalto

Compuestos	$[\text{Co}(\text{S}_2\text{PH}_2)_2]$	$[\text{Co}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_2]$	$[\text{Co}(\text{S}_2\text{P(OMe)}_2)_2]$
E_{int}(kcal/mol)	-17,09	-28,27	-15,39

La figura 3.7 muestra la relación existente entre las propiedades electrónicas y la estabilidad de los complejos. Un incremento en la carga del grupo fosfinico trae como consecuencia una mejor interacción del ligando con el metal que se traduce en una disminución de la distancia de enlace M-L. Desde el punto de vista energético como

hemos dicho anteriormente cambia el comportamiento por la diferencia entre el grupo MeO y el Me.

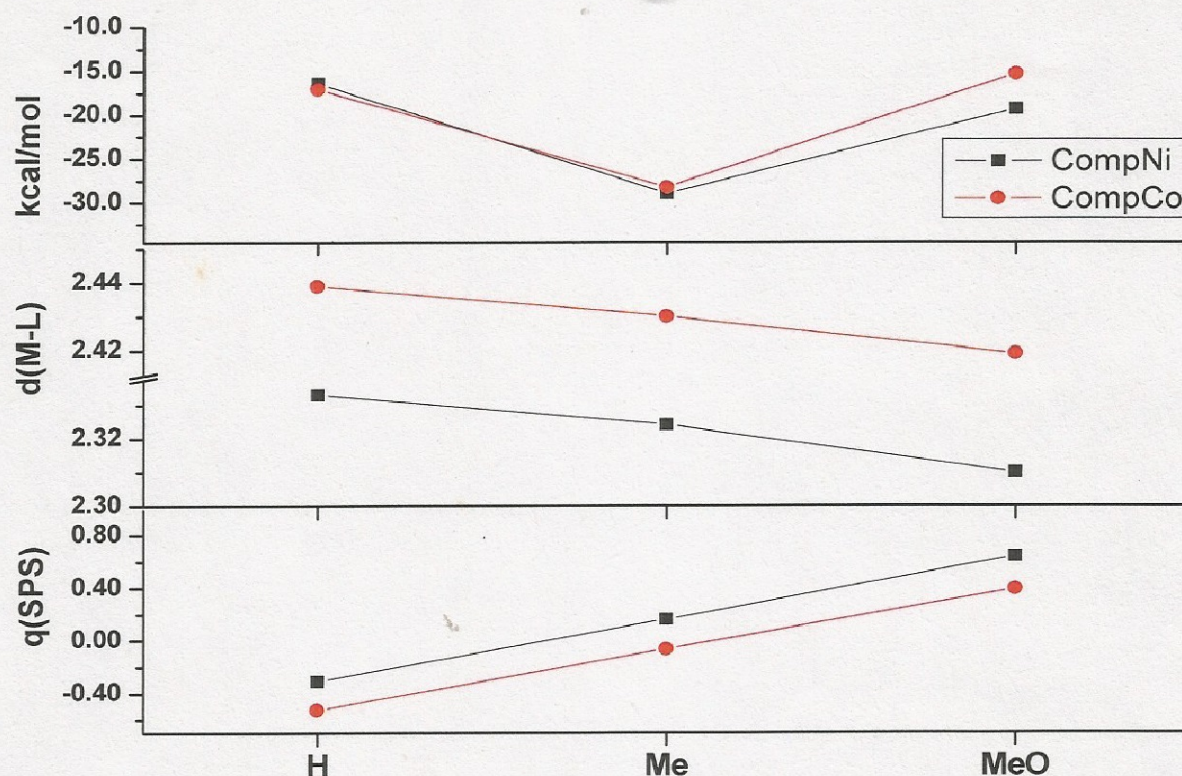


Figura 3.7 Dependencia de la estabilidad con las propiedades electrónicas en los complejos

3.4. Complejos de níquel y cobalto que participan en el proceso de extracción

Las investigaciones en el campo de la separación de níquel y cobalto con compuestos del fósforo confirman que, en general, el factor de separación de estos metales con ácidos organofosforados se ve favorecido en el orden fosfórico < fosfónico < fosfínico. Las características extractivas de estas sustancias han sido estudiadas por Preston ^[12] y otros investigadores ^[13,14] mostrando la eficiencia en la separación con ácidos fosfínicos y confirmando un orden de selectividad según fosfínico < monotiofosfínico < ditiofosfínico.

El concepto de ácidos y bases duros y blandos de Pearson ^[206] es consecuente con este comportamiento si analizamos que los átomos donantes de electrones en las bases de

Lewis tienen un incremento en la electronegatividad en el orden $S < Br < N < Cl < O < F$, por lo que al interactuar con el níquel o cobalto considerados como ácidos blandos favorecen la formación de complejos de estos elementos con mayor facilidad con bases en las que el átomo donante sea azufre en lugar de oxígeno, es decir, ácidos ditiofosfínicos en lugar de fosfínicos.

Estos modelos que presentamos en la figura 3.8 fueron escogidos teniendo en cuenta que los complejos más comunes de níquel y cobalto en solución son octaédricos y tetraédricos, además de los resultados experimentales reportados para la separación de estos elementos por técnicas de extracción por solventes con ácidos ditiofosfínicos^[15].

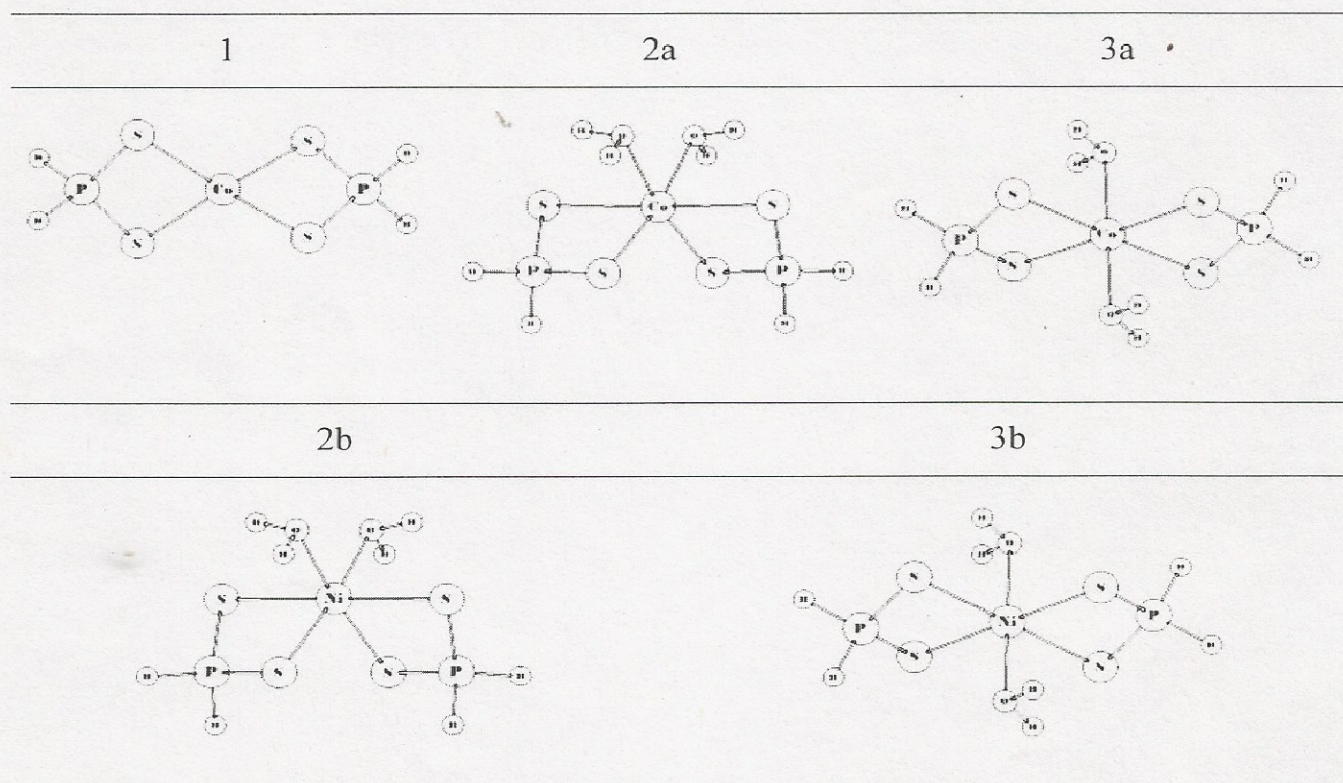


Figura 3.8. Geometrías de los complejos optimizados de níquel y cobalto

3.4.1. Parámetros geométricos y distribución de cargas.

Los parámetros geométricos del mínimo global en la superficie de energía potencial para los modelos calculados se encuentran en la tabla 3.19.

Los patrones de coordinación son diferentes para los isómeros *cis-trans* calculados en los complejos octaédricos. El isómero *cis* del complejo de cobalto presenta una fuerte deformación con una importante diferencia en las distancias de enlace M-S y P-S al compararlo con el isómero *cis* del complejo de níquel en el que la deformación es muy ligera. Para el isómero *trans* la coordinación es bidentada simétrica y la distancia de enlace Co-S calculada está en el rango de los valores experimentales reportados para complejos similares de cobalto ^[207,208].

Tabla 3.19 Distancias de enlace calculadas para complejos de níquel y cobalto.

Metal	Compuestos	d(M-S)	d(P-S)	d(M-O)
	H₂PSS⁻	-	2,018	-
	1	2,439	2,038	-
Co	2a^(*)	2,490; 2,668	2,044; 2,022	2,165
	3a	2,584	2,033	2,159
	2b^(*)	2,544; 2,555	2,032; 2,033	2,130
Ni	3b	2,550	2,032	2,120

d: distancias de enlace (Å) entre el Metal (M), el fósforo (P), azufre (S) y oxígeno (O).

(^{*}): Valores diferentes en las distancias para los modelos 2a y 2b es por la configuración distorsionada del isómero *cis*.

En el caso de los complejos de níquel, el isómero *cis*, al igual que en el cobalto, tiene una coordinación bidentada antisimétrica con ligeras diferencias de distancia de enlace Ni-S en el anillo NiSPS producto de la presencia del ligando bidentado. Para el complejo *trans* la coordinación es simétrica y las distancias de enlace Ni-S tienen el mismo comportamiento que en el complejo de cobalto, cuando se comparan con distancias de enlace de complejos de níquel similares reportados en la literatura ^[209]. En general, las distancias de enlace calculadas son adecuadas si tenemos en cuenta que es

bien conocido el hecho de que los resultados obtenidos con métodos DFT reproducen bien las geometrías de complejos de metales de transición ^[62] y el hecho de que no se diferencian de forma significativa con los valores reportados.

Las distancias de enlace P-S están en el rango de los valores reportados para estos compuestos y en esencia, se corresponden con la presencia de enlaces deslocalizados como consecuencia del proceso de deslocalización electrónica que tiene lugar entre los orbitales correspondientes a los pares de electrones libres en el átomo de azufre y los orbitales correspondientes al metal que tiene lugar durante el proceso de coordinación y que implica un cambio en la diferencia de cargas entre estos átomos que afecta las distancias de enlace luego del proceso de coordinación. El análisis de la distribución de cargas permite profundizar en estos aspectos.

En la tabla 3.20, se presentan las cargas para los diferentes átomos en los compuestos en estudio, en primer lugar, se destaca un incremento en la ocupación de los orbitales de valencia del metal con respecto a la configuración natural (d^7 , d^8) como consecuencia de la donación electrónica de los ligandos.

En general las cargas tienen poca variación entre los diferentes compuestos lo cual se debe, fundamentalmente, a que los modelos calculados sólo se diferencian en las geometrías y no en cambios en los sustituyentes en el ligando y por tanto, en general, no hay afectaciones originadas por esta causa.

Como se observa en la tabla, hay una disminución en la carga negativa del átomo de azufre en los complejos con respecto al ligando, la cual es más intensa para el complejo tetraédrico de cobalto. Si calculamos la transferencia de carga del ligando al metal como la diferencia entre la carga del átomo de azufre en el complejo y la carga de este átomo en el ligando libre, los valores muestran que hay una mayor transferencia de carga en el complejo tetraédrico de cobalto con respecto a los otros complejos y como consecuencia

hay un mayor carácter covalente en el enlace M-L en el complejo tetraédrico de cobalto.

Tabla 3.20 Cargas y orden de enlace de las estructuras optimizadas.

Metal	Compuestos	Oc.	Q				B _{AB}
			M	P	S	$\Delta q(M-S)$	M-S
	H₂PSS⁻			0,67	-0,76		
	1	7,47	1,05	0,66	-0,60	1,65	0,73
Co	2a^(*)	7,42	1,14	0,67	-0,64;-0,66	1,78; 1,80	0,72;0,53
	3a	7,38	1,18	0,67	-0,66	1,84	0,62
Ni	2b^(*)	8,45	1,11	0,68	-0,65;-0,66	1,76;1,77	0,60;0,61
	3b	8,46	1,09	0,67	-0,64	1,73	0,64

Oc: Ocupación en los orbitales 3d del metal.

Q: Cargas atómicas del Metal (M), el fósforo (P) y el azufre (S).

$\Delta q(M-S)$: Diferencia de cargas entre el metal y el azufre.

B_{AB}: Orden de enlace de Mayer entre los átomos de azufre y el metal.

(*): Valores diferentes para los modelos 2a y 2b es por la configuración distorsionada de isómero *cis*.

Entre los modelos octaédricos el comportamiento es similar. Como efecto compensativo a este carácter covalente es de esperar mayores características iónicas para los complejos octaédricos estudiados. Como es sabido, el enlace químico en los metales de transición puede describirse en términos de interacciones iónicas y covalentes y en el caso de los metales de la primera serie de transición la contribución iónica es predominante aunque en el caso del enlace M-S hay una importante contribución de tipo covalente.

Las características iónicas están dadas por las diferencias de cargas entre los átomos enlazados. La diferencia de cargas en el enlace M-S ($\Delta q(M-S)$) es más acentuada en los complejos octaédricos con respecto al complejo tetraédrico y específicamente, en los modelos calculados para el cobalto esta diferencia es mayor con respecto a los modelos

estudiados con el níquel.

En la figura 3.9 se muestra la relación entre la transferencia de cargas desde el ligando y la relación que tiene esta con el índice de enlace de Mayer, así como la diferencia de carga en el enlace M-L que permite ver con mayor claridad la diferencia entre las contribuciones iónicas y covalentes del enlace para estos complejos.

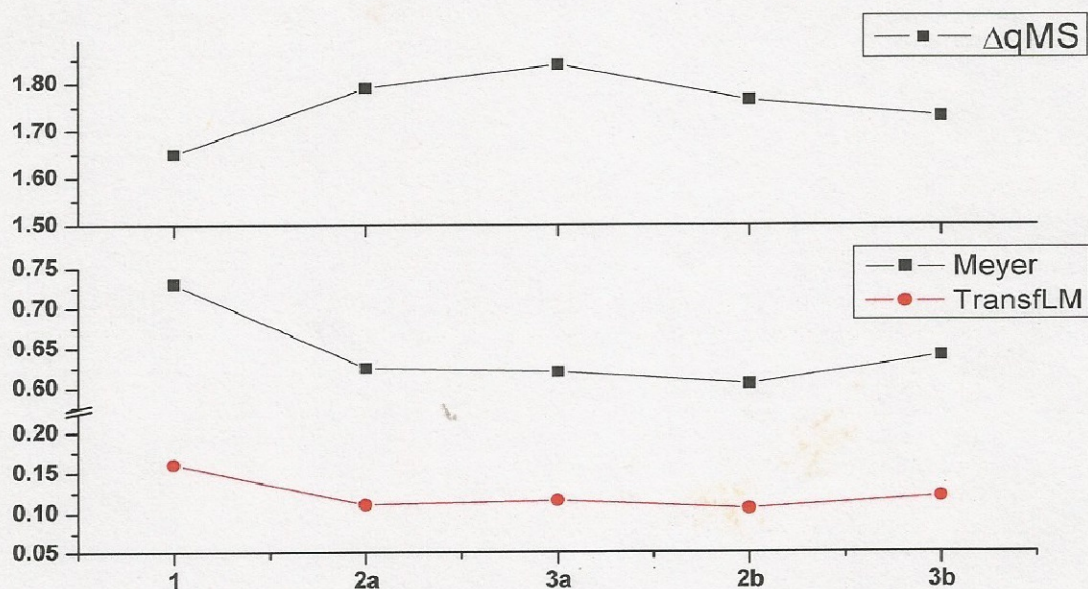


Figura 3.9 Comportamiento de las cargas

Para profundizar en este aspecto el enlace M-L se estudió por la teoría de Bader ^[117,118] que es una herramienta útil para el estudio de la densidad electrónica y por tanto de las propiedades del enlace. Las interacciones M-L y P-S fueron caracterizadas por los puntos críticos de la densidad electrónica. De acuerdo con esta teoría la localización de un punto crítico de enlace entre dos átomos prueba la existencia de una interacción entre ellos, por ello los valores de la densidad ($\rho(r)$) y el Laplaciano ($\nabla^2\rho(r)$) en estos puntos fueron utilizados para tener una medida de la variación en la densidad de carga y las propiedades del enlace en los complejos que estamos estudiando.

En una primera inspección de los datos mostrados en la tabla 3.21 se puede observar una tendencia general. Los valores de $\nabla^2\rho(r)$ en el enlace M-S son positivos para todos

los complejos lo cual es indicativo de transferencia de carga entre estos núcleos. En el otro sentido, para el enlace P-S este valor es negativo indicativo de acumulación de cargas entre estos átomos y la presencia de enlaces covalentes.

Tabla 3.21 Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace M-L

Metal	Compuestos	Punto Crítico	$\rho(10^{-2})$	$\nabla^2(\rho)(10^{-2})$
Co	1	Co-S	5,11	19,16
		P-S	15,05	-24,24
	2a	Co-S	4,68(3,23)	16,61(11,88)
		P-S	14,89(15,34)	-24,14(-25,34)
	3a	Co-S	3,89	13,64
		P-S	15,10	-24,56
Ni	2b	Ni-S	3,80(3,76)	13,16(12,80)
		P-S	15,30(15,26)	-25,78(-25,84)
	3b	Ni-S	4,06	14,31
		P-S	15,15	-24,88

ρ = densidad electrónica; $\nabla^2(\rho)$ = Laplaciano de la densidad. En paréntesis los valores correspondientes al enlace con azufre en posición axial para el isómero *cis*

Dentro de esta tendencia general, se nota que el complejo tetraédrico de cobalto presenta los mayores valores tanto de $\rho(r)$ como de $\nabla^2\rho(r)$ para el enlace M-L, manifestando una mayor transferencia de cargas, por consiguiente una mejor interacción. Tal efecto se manifiesta en la densidad electrónica. Los valores de $\rho(r)$ están relacionados con el or-

den de enlace y pueden ser considerados una medida de la fortaleza del enlace, en tal sentido a mayor valor de esta propiedad mayor fortaleza para el enlace.

Para el enlace P-S, prácticamente, no hay variación en esta propiedad a diferencia del enlace M-S donde si se manifiesta variación, correspondiendo el valor mayor para el complejo tetraédrico de cobalto, indicativo de mayor fortaleza en el enlace Co-S. Para los complejos octaédricos este enlace es más fuerte para el isómero *cis* del cobalto con respecto al níquel mientras el isómero *trans* del níquel predomina con respecto al de cobalto.

En la figura 3.10 se muestran los puntos críticos para los modelos estudiados y en la 3.11 los mapas de relieve de la laplaciana para estos compuestos. Para una mejor comprensión de los modelos solo se señalan los puntos críticos de enlace con esferas pequeñas de color rojo. Los puntos críticos correspondientes a las posiciones atómicas no están representados en la figura.

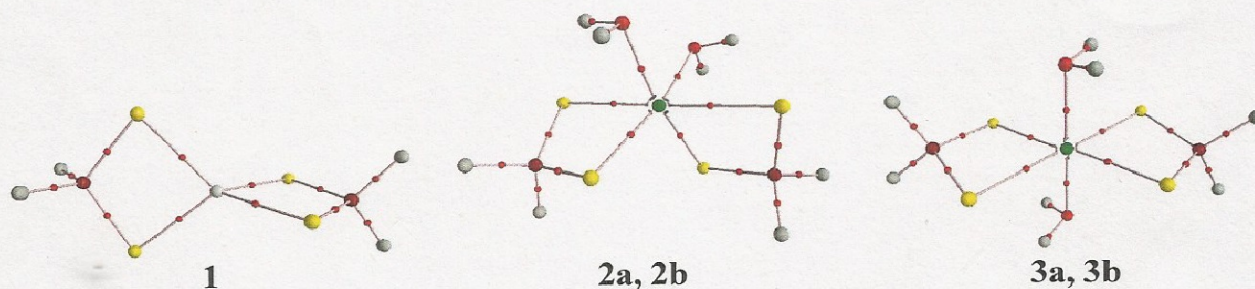


Figura 3.10 Puntos críticos de enlace para los modelos estudiados.

En la figura 3.11 se muestra con claridad la estructura de capas abiertas para el enlace M-S con la correspondiente transferencia de cargas. En la región correspondiente a los enlaces P-S se observa una concentración de cargas característica de los enlace covalente P-S.

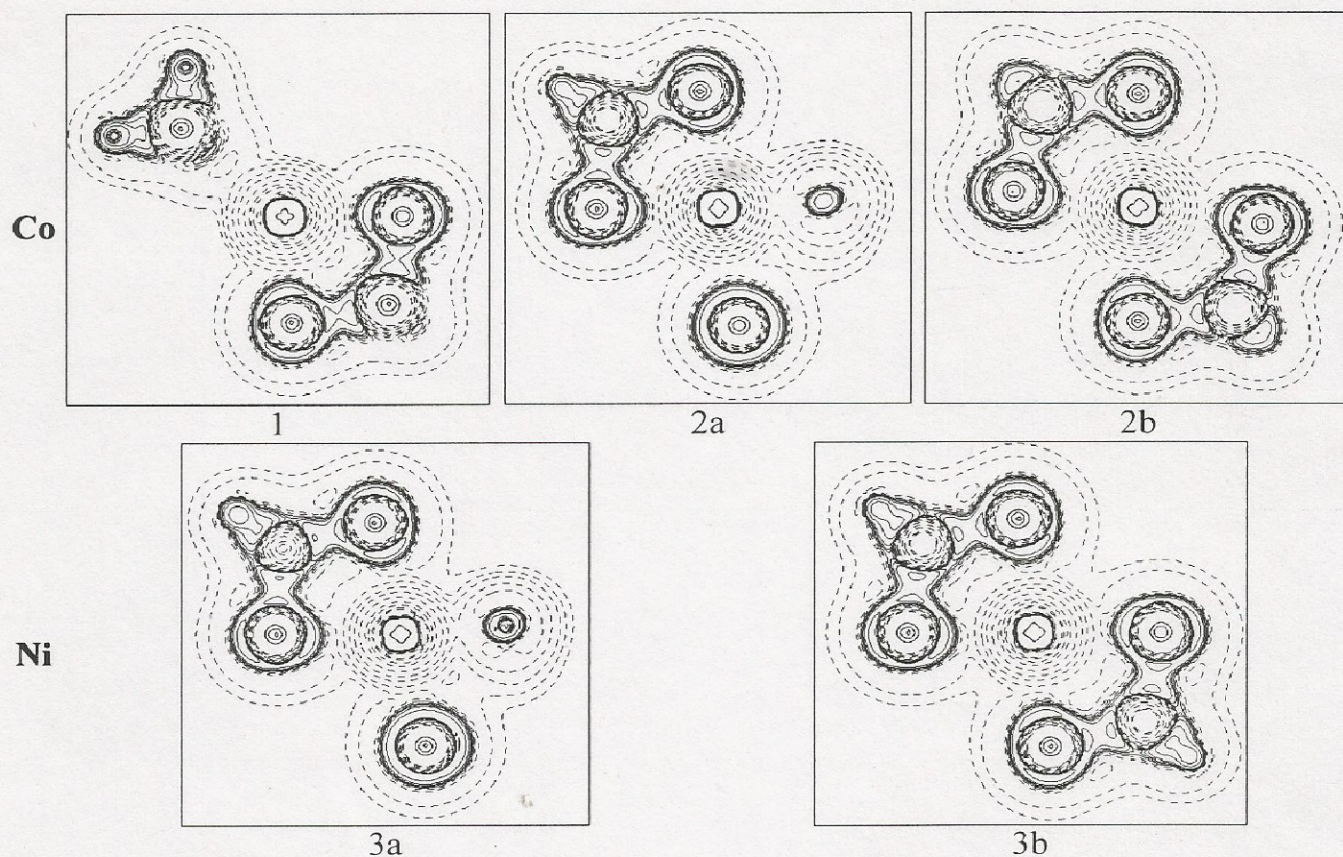


Figura 3.11 Mapas de relieve de $\nabla^2\rho(r)$

La diferencia en el modo de coordinación de los complejos está reflejada en las propiedades topológicas de la densidad electrónica. Podemos decir, que la geometría de los complejos juega un papel fundamental en la estabilidad de los mismos y por consiguiente en el proceso de separación de estos elementos.

Igualmente, el orden de enlace de Mayer (Tabla 3.20) ^[210,211] nos permite confirmar lo antes planteado. Este valor está relacionado con el número de electrones compartidos entre los átomos. Los valores fraccionarios reflejan el carácter iónico del enlace así como los efectos de deslocalización. Los valores muestran, en general, una tendencia a incrementar el carácter iónico al pasar de cobalto a níquel, pero por la magnitud de este valor se observa que hay mayores características covalentes que iónicas en el enlace, fundamentalmente, para el complejo tetraédrico de cobalto. Resultados que confirman el análisis realizado por el método AIM.

Como se comprobó al estudiar los efectos del sustituyente, no necesariamente la mayor o menor fortaleza de los enlaces nos indica estabilidad en los complejos, por ello, será necesario determinar la energía de interacción para lograr entender mejor este proceso. Es decir, aunque la diferencia entre las cargas puede ser índice de fortaleza del enlace, independientemente de las constantes de fuerzas o las energías de enlace, no es posible plantear categóricamente que los complejos de cobalto son más estables que los correspondientes al níquel.

3.4.2. Interpretación termoquímica del proceso.

Con el objetivo de entender mejor el comportamiento del proceso de separación de estos metales se determinaron las energías de interacción de estos con los respectivos ligandos, los cuales se muestran en la tabla 3.22.

Los valores mostrados nos permiten concluir que la reacción más favorecida ocurre con el níquel, por lo que, se forman preferencialmente los complejos de este metal. Por otra parte, la diferencia de la energía entre los complejos octaédricos de cobalto y el tetraédrico es relativamente pequeña, lo cual evidencia la posibilidad de formación de los complejos octaédricos durante el proceso, independientemente, de que sólo se haya reportado experimentalmente la presencia del complejo tetraédrico.

Tabla 3.22 Energías de interacción de los complejos calculados a 6-311+G(3df,2p)

Metal	Compuestos	$\Delta E(\text{kcal/mol})^*$	$\Delta E(\text{kcal/mol})^{**}$
Co	1	-23,75	-23,75
	2a	-29,28	-25,13
	3a	-31,82	-25,59
Ni	2b	-37,58	-28,13
	3b	-39,66	-28,59

* Valores calculados de acuerdo con la ecuación (I)

** Valores sin tener en cuenta la contribución de las moléculas de agua

Si bien, existen diferencias energéticas entre estos complejos, tales diferencias no son definitorias para establecer con suficiente exactitud la preferencia en la formación de determinado compuesto teniendo en cuenta el margen de error del cálculo al nivel de teoría utilizado, aunque si nos permite evaluar la tendencia en el comportamiento de estos compuestos. Con el objetivo de entender mejor el proceso, se determinaron las energías de interacción excluyendo la contribución de las moléculas de agua. Los valores muestran una significativa disminución en las diferencias energéticas entre estos compuestos reforzando la idea relacionada con la posible formación de compuestos octaédricos de cobalto, así como de la influencia que puede tener el solvente en el proceso.

3.5. Algunas consideraciones prácticas

Dentro de todas las familias de compuestos químicos los representados por los metales de transición tienen gran importancia. Esta gran familia constituye un reto para su estudio por métodos teóricos debido a la complejidad de su configuración electrónica y la necesidad de tener en cuenta aspectos tan importantes como la correlación electrónica y los efectos relativistas.

Como hemos visto durante el desarrollo de este trabajo y específicamente en el análisis de la influencia de los conjuntos de bases y pseudopotenciales en los parámetros geométricos del tetracarbonilo de níquel(0), es necesario tener en cuenta las características de los diferentes pseudopotenciales existentes y su influencia en determinado sistema en estudio.

Igualmente, se hace necesario tener en cuenta como puede afectar o no la utilización de estos pseudopotenciales en algunas propiedades específicas para las cuales su uso no es recomendable, así como la implementación de los mismos en diferentes programas destinados al procesamiento y análisis de resultados.

Debemos destacar que para los elementos en los cuales está reportado que los efectos relativistas tienen una influencia importante, por ejemplo el cobre en la primera serie de transición, se recomienda utilizar pseudopotenciales relativistas al igual que para los metales de la segunda y tercera serie. En el caso que sea necesario tener en cuenta los efectos relativistas y se esté estudiando alguna propiedad específica que dependa de los electrones más internos donde el acoplamiento spin-orbita juega un papel importante no se recomienda el uso de los pseudopotenciales. Se deben utilizar otras aproximaciones que tratan explícitamente estos efectos y que tienen en cuenta todos los electrones del sistema.

Teniendo en cuenta las recomendaciones anteriores, se presenta en la figura 3.12 un diagrama que puede servir como guía para estudios futuros de sistemas donde participen metales de transición, independientemente de que el mismo depende de las características y exigencias de cada sistema en particular.

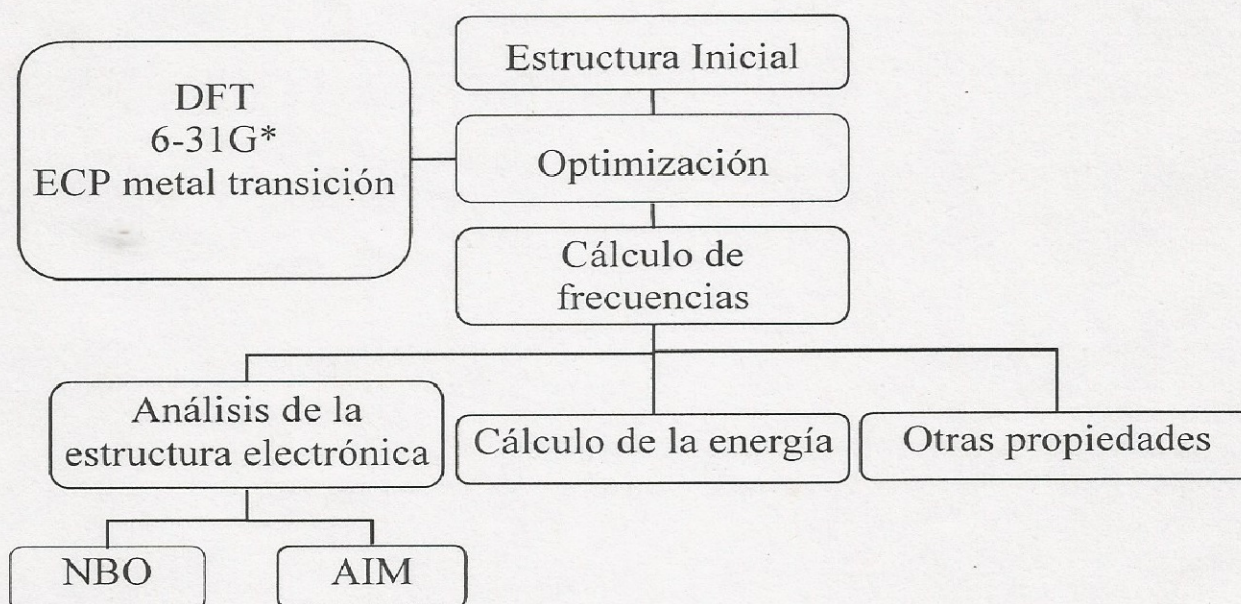


Figura 3.12. Diagrama del esquema de cálculo utilizado

Para el análisis de las estructuras electrónicas se conoce que los métodos NBO y AIM son los que ofrecen mejores resultados. Debemos destacar que el método NBO en

muchos casos ofrece resultados superiores al método AIM, fundamentalmente por el reconocimiento del uso de pseudopotenciales y su tratamiento adecuado. El método AIM no reconoce el uso de esta aproximación y presenta dificultades para la descripción de las capas internas en los átomos a los cuales se les haya aplicado la misma, por lo que se recomienda el análisis adecuado de los resultados obtenidos.

Concluimos este trabajo reconociendo la labor de los que se dedican a mejorar y desarrollar nuevas aproximaciones destinadas al estudio de sistemas donde participan metales de transición.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El presente trabajo muestra la influencia que tienen los diferentes métodos y niveles de cálculo en las propiedades geométricas del tetracarbonilo de níquel(0), así como modelos teóricos de complejos de níquel y cobalto, obtenidos mediante el uso de la química computacional, capaces de explicar la influencia de las propiedades electrónicas y estructuras moleculares de los extraentes y sus complejos para el proceso de separación de estos metales con ácidos fosfinicos.

En particular se puede concluir que:

1. Se establece una metodología de cálculos que ofrece buenos resultados con un costo computacional y nivel de teoría adecuados para el estudio de sistemas donde participan estos metales de transición con la utilización de la DFT en combinación con el uso de los potenciales efectivos del corión para el metal y el empleo de funciones de base de calidad doble zeta.
2. En los modelos estudiados, la presencia de diferentes sustituyente en el átomo de fósforo afecta la estructura electrónica de los ligandos, fundamentalmente la distribución de cargas en el grupo ditiofosfínico y por tanto la interacción con el metal que permite establecer un orden de estabilidades relativas sustentado en los cálculos de la energía. En el futuro desarrollo de ligandos que ayuden a la separación de estos metales este puede ser un factor de “sintonización” que permita resultados prácticos deseados.
3. El estudio termoquímico de la reacción de estos ligandos con el níquel y el cobalto, realizado a partir de los modelos utilizados, predice la posible existencia de complejos de cobalto octaédricos en la solución, independientemente de los reportes experimentales y da un nuevo punto de vista de lo que ocurre experimentalmente al nivel de teoría en que se basan los modelos

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

1. Ampliar el estudio a otras familias de compuestos como las oximas que son de amplio uso en la industria.
2. Profundizar en el estudio teórico de complejos de otros elementos metálicos, los cuales están presentes en las soluciones que normalmente son tratadas por extracción con solventes.
3. Utilizar otros funcionales y pseudopotenciales de nueva generación para comparar los resultados, así como probar los métodos semiempíricos con las parametrizaciones actuales para los metales de transición lo cual mejoraría el costo computacional.
4. Perfeccionar el estudio de este sistema incluyendo los efectos del solvente.
5. Utilizar los métodos expuestos como referencia para futuros trabajos en el campo de los metales de transición.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFÍA

1. Nishihama, S.et. al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 3085.
2. González, M. P.et. al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 6004.
3. Cierpiszewski, R.et. al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 598.
4. Bourget, C.et. al. *Hydrometallurgy* **2005**, 77, 203.
5. Tsakiridis, P. E.; Agatzini, S. L. *Hydrometallurgy* **2005**, 80, 90.
6. Jakovljevic, B.et. al. *Hydrometallurgy* **2004**, 75, 25.
7. Ramachandra Reddy, B.et. al. *Hydrometallurgy* **2005**, 77, 253.
8. Ramachandra Reddy, B.; Neela Priya, D. *J. Power Sources* **2006**, 161, 1428.
9. Dorella, G.; Borges Mansur, M. *J. Power Sources* **2007**, 170, 210.
10. Moreno Daudinot, A.; García Liranza, E. In *International Solvent Extraction Conference*; Sole, K. C.et. al., Eds.; Chris van Rensburg Publications (Pty) Ltd: Johannesburg, 2002, p 964.
11. Moreno Daudinot, A. M. In *Third International Conference on Ion Exchange* Kanazawa Institute of Technology, Nonoichi, Ishikawa pref. Japan, 2003.
12. Preston, J. S. *Hydrometallurgy* **1982**, 9, 115.
13. Sole, K. C.; Hiskey, J. B. *Hydrometallurgy* **1992**, 30, 345.
14. Tait, B. K. *Hydrometallurgy* **1993**, 32, 365.
15. Tsakiridis, P. E.; Agatzini, S. L. *Hydrometallurgy* **2004**, 72, 269.
16. Swain, B.et. al. *Hydrometallurgy* **2006**, 84, 130.
17. Pereira Mantuano, D.et. al. *J. Power Sources* **2006**, 159, 1510.
18. Ionova, G.et. al. *New J. Chem.* **2001**, 25, 491.
19. Bonifaci, V.; Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1974**, 60.
20. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
21. Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
22. Antes, I.; Frenking, G. *Organometallics* **1995**, 14, 4263.

23. Torrent, M.et. al. *Organometallics* **1999**, 18, 2801.
24. Cundari, T. R.et. al. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, 41, 38.
25. Bridgeman, A. J.; Empson, C. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2252.
26. Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 421.
27. Boehme, C.et. al. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 249.
28. Tügsüz, T.; Sevin, F. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, 775, 26.
29. Siegbahn, P. E. M.; Borowski, T. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 729.
30. Lin, Y.et. al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 1400.
31. Flett, D. S. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2426.
32. Van de Voorde, I.et. al. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, 24, 893.
33. Shen, Y.-f.et. al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2007**, 17, 1105.
34. Ramachandra Reddy, B.; Ho Park, K. *Sep. Sci. Technol.* **2007**, 42, 2067.
35. Otero-Calvi, A.et. al. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, 767, 37.
36. Otero-Calvi, A.; Montero, L. A. *Folia Chim. Theoret. Latina.* **2000**, 28, 77.
37. Otero-Calvi, A.et. al. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2008**, 859, 93.
38. Ritcey, G. M. In *Nickel '96 Mineral and Market*; Grimsey, E. J., Neuss, I., Eds. Kalgoorlie, Australia, 1996, p 1.
39. Hubicki, Z.; Hubicka, H. *Hydrometallurgy* **1996**, 40, 65.
40. Tait, B. K. In *Solvent Extraction in the Process Industries*; Logsdail, D. H., Slater, M. J., Eds. Londres, 1993, p 1303.
41. Rice, N. M.; Gibson, R. W. In *International Solvent Extraction Conference*; Shallcross, D. C.et. al., Eds. 1996; Vol. 1, p 715.
42. Viera Martínez, R.et. al. In *Nickel-Cobalt 97*; Cooper, W. C., Mihaylov, I., Eds. Sudbury, Ontario, Canadá, 1997; Vol. 1, p 293.

43. Rickelton, W. A.; Nucciarone, D. In *Nickel-Cobalt 97*; Cooper, W. C., Mihaylov, I., Eds. Sudbury, Ontario, Canadá, 1997; Vol. 1, p 275.
44. Motteram, G.et. al. In *Nickel-Cobalt 97*; Cooper, W. C., Mihaylov, I., Eds. Sudbury, Ontario, Canada, 1997; Vol. 1.
45. García Liranza, E.et. al. In *International Solvent Extraction Conference*; Sole, K. C.et. al., Eds.; Chris van Rensburg Publications (Pty) Ltd: Johannesburg, 2002, p 952.
46. Moreno, A.; García, E. In *International Solvent Extraction Conference 2002*.
47. Preston, J. S. *Afr. Inst. Min. Metall.* **1983**, 83, 126.
48. Preston, J. S. *Hydrometallurgy* **1983**, 11, 105.
49. Danesi, P. R.et. al. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1984**, 2, 781.
50. Orive, M. M.et. al. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1992**, 10, 787.
51. Senapati, D.et. al. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1994**, 59, 335.
52. Flett, D. S. In *Extractive Metallurgy of Nickel*; Burkin, A. R., Ed. 1987, p 76.
53. Cox, M.; Flett, D. S. *Chem. Ind.* **1987**, 16, 188.
54. Takahashi, T.; Sato, T. *Shigen to Sozai* **1995**, 111, 787.
55. Bhattacharjee, S.et. al. *Sep. Sci. Technol.* **2005**, 39, 413.
56. Sarangi, K.et. al. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 55, 44.
57. Swain, B.et. al. *J. Power Sources* **2007**, 167, 536.
58. Ramachandra Reddy, B.et. al. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, 50, 161.
59. Szabo, A.; Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications: Mineola, New York, 1996.
60. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons: Chichester, 1999.
61. Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; 5ta ed.; Prentice Hall, 2001.
62. Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651.

63. Ziegler, T. *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 743.
64. Koch, W. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P. v. R.et. al., Eds.; Wiley and Sons Inc: New York, 1998, p 900.
65. Bauschlicher, C. W. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P. v. R., Ed.; Wiley and Sons Inc: New York, 1998, p 3084.
66. Thomas, L. H. *Proc. Camb. Phil. Soc* **1927**, 23, 542.
67. Fermi, E. *Rend. Accad. Lincei* **1927**, 6, 602.
68. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1964**, 136, 864.
69. Vosko, S. J.et. al. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
70. Lee, C.et. al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, 37, 785.
71. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1986**, 33, 8822.
72. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
73. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
74. Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566.
75. Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1992**, 45, 13244.
76. Hellmann, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 61.
77. Phillips, J. C.; Kleinman, L. *Phys. Rev.* **1959**, 116, 287.
78. Klobukowski, M. *Theor. Chim. Acta* **1992**, 83, 239.
79. Frenking, G.et. al. In *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B., Eds.; VCH Publishers, Inc: New York, 1996; Vol. 8, p 63.
80. Bond, G. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 156, 1.
81. Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
82. Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann. Phys.* **1974**, 82, 89.
83. van Lenthe, E.et. al. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597.
84. Boca, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1987**, 31, 941.
85. Boca, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, 34, 385.

86. Song, J.; Hall, M. B. *Organometallics* **1993**, *12*, 3118.
87. Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6883.
88. Bauschlicher, C. W.; Barnes, L. A. *Chem. Phys.* **1988**, *124*, 383.
89. Siegbahn, P. E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5803.
90. Blomberg, M. R. A.et. al. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5231.
91. Siegbahn, P. E. M.et. al. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4414.
92. Cundari, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 340.
93. Cundari, T. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 807.
94. Cundari, T. R.et. al. In *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B., Eds.; VCH Publishers, Inc: New York, 1996; Vol. 8, p 145.
95. Cundari, T. R.et. al. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4711.
96. Cundari, T. R.et. al. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 58.
97. Cundari, T. R.et. al. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4551.
98. Cundari, T. R.; Vaddadi, S. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, *801*, 47.
99. Cundari, T. R.; Gordon, M. S. *Organometallics* **1992**, *11*, 55.
100. Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
101. Frenking, G.et. al. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 55.
102. Kovács, A.et. al. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1813.
103. Bessac, F.; Frenking, G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6956.
104. Haunschild, R.et. al. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 11.
105. Gill, P. M. W.et. al. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *26*, 319.
106. Curtiss, L. A.et. al. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
107. Siegbahn, P. E. M. *Q. Rev. Biophys.* **2003**, *36*, 91.
108. Blomberg, M. R. A.et. al. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9546.
109. Ricca, A.; Bauschlicher, C. W. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 8949.
110. Ricca, A.; Bauschlicher, C. W. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12899.

111. Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, 50, 221.
112. Jonas, V.et. al. *J. Comput. Chem.* **1992**, 13, 919.
113. Couty, M.; Hall, M. B. *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 1359.
114. Torrent, M.et. al. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 439.
115. Barnes, L. A.et. al. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 609.
116. Schwerdtfeger, P.; Seth, M. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P. v. R.et. al., Eds.; Wiley-VCH: Chichester, UK, 1998; Vol. 4, p 2480.
117. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1990.
118. Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 893.
119. Reed, A. E.et. al. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
120. Löwding, P. O. *Phys. Rev.* **1955**, 97, 1474.
121. Weinhold, F. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P. v. R.et. al., Eds.; Wiley-VCH: Chichester, UK, 1998; Vol. 3, p 1793.
122. Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1944**, 46, 497.
123. Hinze, J.; Jaffe, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 540.
124. Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397.
125. Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 573.
126. Devi, N. B.et. al. *Hydrometallurgy* **1998**, 49, 47.
127. Lindell, E.et. al. *Hydrometallurgy* **2000**, 56, 337.
128. Ho Park, K.et. al. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, 51, 265.
129. Haiduc, I.; Sowerby, D. B. *Polyhedron* **1995**, 15, 2469.
130. Lieblich, B. W.; Tomassini, M. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1978**, 34, 944.
131. Van der Helm, D.et. al. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 357.
132. Silaghi-Dumitrescu, I.; Haiduc, I. *Rev. Roum. Chim.* **1986**, 31, 955.

133. Haiduc, I.et. al. *Polyhedron* **1995**, 14, 3389.
134. Haiduc, I. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 623, 29.
135. Chittenden, R. A.; Thomas, L. C. *Spectrochim. Acta, Part A* **1964**, 20, 1679.
136. Popov, E. M.et. al. *Usp. Khim.* **1961**, 846.
137. Almasi, L.et. al. *Bull. Acad. R. P. R* **1962**, 13, 245.
138. Rudzinski, W.et. al. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1206.
139. Silaghi-Dumitrescu, I.; Haiduc, I. *Rev. Roum. Chim.* **1980**, 25, 815.
140. Haiduc, I.et. al. *J. Mol. Struct.* **1984**, 114, 467.
141. Silaghi-Dumitrescu, I.et. al. *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem.* **1989**, 34, 97.
142. Gorenstein, D. G.et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1668.
143. Van der Veken, B. J.; Herman, M. A. *J. Mol. Struct.* **1977**, 42, 161.
144. Ewig, C. S.; van Wazer, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1965.
145. Hayes, D. M.et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2150.
146. Denmark, S. E.; Cramer, C. J. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1806.
147. Thatcher, G. R. J.; Campbell, A. S. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2272.
148. Liang, C.et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1537.
149. Landin, J.et. al. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4471.
150. Koch, R.; Anders, E. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5861.
151. Plyamovatyi, A. K.et. al. *Dokl. Akad. Nauk Az. SSR* **1977**, 234, 1100.
152. Plyamovatyi, A. K.et. al. *Dokl. Akad. Nauk Az. SSR* **1977**, 235, 124.
153. Plyamovatyi, A. K.et. al. *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.* **1990**, 1577.
154. Plyamovatyi, A. K.et. al. *Zh. Obshch. Khim.* **1994**, 64, 232.
155. Dötz, K. H. *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672.
156. Dötz, K. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 644.
157. Dötz, K. H.; Tomuschat, P. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 187.
158. Johansson, A. J.et. al. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1491.

159. Solomon, E. I.et. al. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 419.
160. Werner, H. *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1109.
161. Davidson, E. R.et. al. *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 628.
162. Delley, B.et. al. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5785.
163. Diefenbach, A.et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6449.
164. Eckert, N. A.et. al. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7702.
165. Faegri, K.; Almlöf, J. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 107, 121.
166. Persson, B. J.et. al. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 6810.
167. Baerens, E. J.; Rozendaal, A. In *The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*; Veillard, A., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1986, p 159.
168. Demuynck, J.et. al. *Nouv. J. Chim.* **1977**, 1, 217.
169. Torrent, M.et. al. In *Advances in Molecular Similarity*; JAI Press Inc: 1996; Vol. 1, p 167.
170. Lee, C.et. al. *J. Phys. Chem. Solids.* **2001**, 62, 1613.
171. Snežana, D. Z. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 311, 77.
172. Snežana, D. Z. *Chem. Phys.* **2000**, 256, 213.
173. Creve, S.et. al. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 285, 429.
174. Van Der Maelen Uria, J. F.et. al. *J. Theor. Comp. Chem.* **2005**, 4, 823.
175. Dapprich, S.; Frenking, G. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 383.
176. Sobhy, M. A.et. al. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 154106.
177. Buda, C.et. al. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2005**, 45, 965.
178. Avdeev, V. I.; Zhidomirov, G. M. *J. Struc. Chem* **2005**, 46, 577.
179. Gorelsky, S. I.et. al. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4947.
180. Dinescu, A.et. al. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 4053.
181. Makhmutova, R. I.et. al. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2007**, 819, 21.
182. Krapp, A.et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7596.

183. Gorelsky, S. I. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 278.
184. Hedberg, L. et. al. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3224.
185. Ladell, J. et. al. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1952**, 5, 795.
186. Hehre, W. J. et. al. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.
187. Dunning, J. T. H.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer, H. F. I., Ed.; Plenum: New York, 1977.
188. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
189. Collins, J. B. et. al. *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 5141.
190. Hehre, W. J. et. al. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 2657.
191. Petersson, G. A.; Al-Laham, M. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6081.
192. Petersson, G. A. et. al. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 2193.
193. Gaussian 98 Revision A3 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratman, R. E. J.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., 1998
194. Stevens, W. J. et. al. *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 612.
195. Gaussian 03 Revision B.02 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T. J.; Kudin, K.

N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc, 2003

196. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
197. Dolg, M. et al. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 866.
198. McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
199. XAIM 1.0 Ortiz, J. C.; Bo, C., 1998
200. Jonas, V.; Thiel, W. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 8474.
201. Jones, P. E. et al. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1969**, 25, 1939.
202. Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 421.
203. Maseras, F.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 195, 500.
204. McConnell, J. F.; Schwartz, A. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1972**, 28, 1546.
205. Nightingale, E. R. *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1381.
206. Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
207. Kirschbaum, K. et al. *Naturforsch* **1990**, 45B, 245.

208. Xu, Z.et. al. *Huaxue Xuebao* **1989**, 47, 623.
209. Porta, P.et. al. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 541.
210. Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 97, 270.
211. Mayer, I. *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, 26, 151.

PRODUCCION CIENTIFICA DEL AUTOR RELACIONADA CON EL TEMA

- Otero-Calvi, A.; Montero, L. A., Estudio comparativo de los métodos de Hartree-Fock (HF) y de Funcionales de la densidad (DFT) para la obtención de geometrías de complejos carbonilos de Ni. *Folia Chim. Theoret. Latina*. **2000**, 28, 77-87.
- Otero-Calvi, A.; Aullón, G.; Alvarez, S.et. al., Bonding and solvation preferences of nickel complexes $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{PR}_2)_2]$ ($\text{R}=\text{H}$, Me, OMe) according a natural bond orbital analysis. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, 767, 37-41.
- Otero-Calvi, A.; Montero, L. A.; Stohrer, W.-D., DFT modelling of cobalt and nickel complexes with dithiophosphinic acid. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2008**, 859, 93-97.

RELACION DE EVENTOS EN LOS QUE SE HA PRESENTADO EL TEMA

- **Congreso Internacional de Aprovechamiento de Recursos Minerales, 2004.**
Alexis Otero Calvi, Luis A. Montero Cabrera.
“Modelos moleculares de complejos de níquel”. CD-ROM ISBN 959 - 250 - 080 - 0.
- **18 Conferencia de Química de la Universidad de Oriente, 2005.**
Alexis Otero-Calvi, Gabriel Aullon, Santiago Alvarez, Luis A. Montero, Wolf-Dieter Stohrer.
“Estudio de orbitales naturales en complejos ditiofosforados de níquel del tipo $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{PR}_2)_2]$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , OCH_3)”. CD-ROM ISSN 0258 - 5995

- **XXVII Congreso Latinoamericano de Química, La Habana, 2006.**

Alexis Otero-Calvi, Gabriel Aullon, Santiago Alvarez, Luis A. Montero, Wolf-Dieter Stohrer.

“Estudio de orbitales naturales en complejos ditiofosforados de níquel del tipo $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{PR}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$)”. CD-ROM ISBN 959 - 282 -27- X.

- **XXVII Congreso Latinoamericano de Química, La Habana, 2006.**

Alexis Otero-Calvi, Luis A. Montero, Wolf-Dieter Stohrer.

“Estructura molecular de complejos de níquel y cobalto con ligandos alquifosfinicos y alquilditiofosfinicos”. CD-ROM ISBN 959 - 282 -27- X.