

COMPLEJOS DE COBRE-HIDRÓGENO CuH_n con $1 \leq n \leq 6$.
ESTRUCTURA Y ENLACE QUÍMICO

SILVIA ALEJANDRA DELGADO AGUILAR

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2007

COMPLEJOS DE COBRE-HIDRÓGENO CuH_n con $1 \leq n \leq 6$.
ESTRUCTURA Y ENLACE QUÍMICO

SILVIA ALEJANDRA DELGADO AGUILAR

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Química

Directora:

Doctora Martha Cecilia Daza Espinosa

Codirectora:

Química Emilbus Azelleb Uribe Guerrero

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2007

DEDICATORIA

A mi hija Ishshah Alejandra:

*He aquí, Herencia de Jehová son
los hijos;
Cosa de estima el fruto del vientre.
Como saeta en mano del valiente,
Así son los hijos habidos en la
Juventud.*

Salmos 127: 3-4

A Dios:

*El principio de la sabiduría es el
Temor de Jehová;
Los insensatos desprecian la sabiduría
Y la enseñanza.*

AGRADECIMIENTOS

A mis padres

*Les doy gracias por que
me brindaron la oportunidad
de estudiar y
me apoyaron en los momentos
más difíciles de mi vida.*

A la Profesora Martha Cecilia Daza Espinosa:

*Mis más sinceros agradecimientos
por que desde el principio
me colaboraron para que este trabajo
hoy fuera posible.*

A Emilbus Azelleb Uribe Guerrero:

*Le agradezco su amabilidad y ayuda
Incondicional; ya que sin ella
Este gran sueño no hubiera sino posible*

A mi Hermano Carlos Alberto:

*Por su incondicional apoyo
y comprensión.*

RESUMEN

Título

COMPLEJOS DE COBRE-HIDRÓGENO CuH_n con $1 \leq n \leq 6$.
ESTRUCTURA Y ENLACE QUÍMICO*

Autora

SILVIA ALEJANDRA DELGADO AGUILAR**

Palabras claves

Complejos de cobre-hidrógeno, DFT (B3LYP), superficie de energía potencial (SEP), teoría de átomos en moléculas, densidad de carga, puntos críticos sobre la SEP.

Descripción

Con este trabajo esperamos contribuir a la comprensión del enlace químico en los complejos Cu – H.

En esta tesis de pre-grado en Química estudiamos la naturaleza del enlace químico en los sistemas de cobre –hidrógeno neutros e iónicos CuH_n $1 \leq n \leq 6$, utilizando el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP y la teoría de átomos en moléculas (AIM). Hicimos una exploración de las superficies de energía potencial (SEP) de estos sistemas y localizamos los puntos estacionarios energéticamente estables: mínimos y estados de transición (ET) de primer orden. Posteriormente hicimos un análisis topológico de la superficie de densidad de carga, $\rho(r)$, para cada una de estas configuraciones nucleares y localizamos los puntos críticos (3,-1) que indican inequívocamente la presencia de enlace químico, de acuerdo con la AIM.

Nuestros resultados indican que sobre la SEP del sistema CuH_n neutro con $n=3$ hay dos mínimos y un ET que los conecta y que en las SEP del CuH_n neutro con $n=1, 2, 4, 5$ y 6 hay únicamente un punto estacionario, un mínimo. Los sistemas con $n=1$ y 2 se estabilizan mediante la formación de enlaces covalentes tipo hidruro. Mientras que los sistemas con $3 \leq n \leq 6$ se estabilizan mediante la formación de 1 ó 2 enlaces monohidruro e interacciones no covalentes con una ó dos H_2 . En las SEP de los sistemas CuH_n iónicos localizamos varios puntos estacionarios mínimos y ET.

De acuerdo con los valores para la $\rho(r)$, en los puntos (3,-1) los enlaces químicos se clasifican en covalentes ($>0,10$ u.a.), y en no covalentes ($\sim 0,01$ u.a.). Según esto, los enlaces Cu-H presentes en los monohidruros y en los dihidruros neutros son covalentes ($\rho(r)$, con valores de 0,11 y 0,12 u.a.). Mientras que los enlaces Cu-H presentes en los hidruros iónicos, corresponden a interacciones covalentes y no covalente ($\rho(r)$ con valores entre 0,06-0,14 u.a.).

Las interacciones entre la H_2 y los monohidruros son no covalentes ($\rho(r)$ con valores entre 0,01 y 0,04 u.a.).

* Tesis

** Facultad de ciencias, Escuela de Química, Directora: Martha Cecilia Daza Espinosa

ABSTRACT

Title

COMPLEJOS DE COBRE -HIDRÓGENO CuH_n con $1 \leq n \leq 6$.
ESTRUCTURA Y ENLACE QUÍMICO*

Author

SILVIA ALEJANDRA DELGADO AGUILAR**

Keywords

Complexes copper- hydrogen, DFT (B3LYP), potential energy surface (PES), theory of atoms in molecules, charge density, critical point PES.

Description

With this work we hoped to contribute to the understanding of the chemical bonding in the complexes $\text{Cu} - \text{H}$.

In this pre-degree's thesis in Chemistry we studied the nature of the chemical bonding in the copper systems - hydrogen neutral and ionic CuH_n , we are using the level of theory B3LYP/DGDZVP and the theory of atoms in molecules (AIM). We made an exploration of the potential energy's surfaces (PES) of these systems and we located the stable power stationary points: minimums and transition states (TS) of first order. Later we made a topological analysis of the surface of charge density, $\rho(r)$, for each one of these nuclear configurations and located the critical points (3, - 1) that indicate the presence unequivocally of chemical bonding, in agreement with AIM.

Our results indicate that on the PES of neutral the CuH_n system with $n=3$ there are two minimums and a TS that connects them and that in the PES of the neutral CuH_n systems with $n=1, 2, 4, 5$ and 6 is only a stationary point, a minimum. The systems with 1 and 2 is stabilized through the formation of covalents bondings type hydrides. Whereas the systems with $3 < n < 6$ is stabilized by means of the formation of one or two mono hydrides bondings and noncovalents interactions with one or two H_2 . In the PES of the copper systems - hydrogen ionic CuH_n we located several stationary point minimum and a TS.

In agreement with the values for the $\rho(r)$, in the points (3,-1) the chemical bondings are classified in covalents ($>0,10\text{u.a.}$), and in noncovalents ($\sim 0,01\text{u.a.}$). In agreement with this criterion, the bondings Cu-H present in the hydride neutral are covalents ($\rho(r)$, with values of $0,11$ and $0,12\text{u.a.}$).

And the interactions between the H_2 and the monohydride are noncovalents ($\rho(r)$ with values between $0,01$ and $0,04\text{ u.a.}$).

* Thesis

** Facultad de ciencias, Escuela de Química, Directora: Martha Cecilia Daza Espinosa

TABLA DE CONTENIDO

	Índice
<i>INTRODUCCIÓN</i>	10
<i>DIVULGACIÓN DE RESULTADOS</i>	15
<i>ABREVIATURAS</i>	17
<i>I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</i>	19
1. HIDRUROS	19
1.1 EL HIDRURO DE COBRE	21
2. EL ENLACE QUÍMICO	22
2.1 EVOLUCIÓN DEL CONCEPTO DE ENLACE QUÍMICO.....	23
2.2 TEORÍA DE ÁTOMOS EN MOLÉCULAS.....	27
2.2.1 DENSIDAD DE CARGA $\rho(r)$	28
2.2.2 PUNTOS CRÍTICOS.....	29
3. MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE ENERGÍA	30
3.1 APROXIMACIÓN BORN-OPPENHEIMER.....	31
3.2 ESTABILIDAD ENERGÉTICA.....	33
<i>II. METODOLOGÍA</i>	34
1. ESTUDIO DE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL DE LOS SISTEMAS DE COBRE-HIDRÓGENO CuH_n $1 \leq n \leq 6$	34
1.1 CÁLCULO DE LA ENERGÍA Y FUNCIÓN DE ONDA.....	34
1.2 LOCALIZACIÓN DE LOS PUNTOS ESTACIONARIOS SOBRE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL DE LOS SISTEMAS DE COBRE –HIDRÓGENO.....	35
1.3 ANÁLISIS DE LAS TENDENCIAS DE ALGUNAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.....	35
2. ESTUDIO DEL ENLACE QUÍMICO DE LOS COMPLEJOS DE COBRE-HIDRÓGENO CuH_N $1 \leq n \leq 6$	35
2.1 ESTUDIO DE LA DENSIDAD DE CARGA $\rho(r)$ EN LOS PUNTOS CRÍTICOS (3,-1) DE LOS COMPLEJOS COBRE –HIDRÓGENO.....	36
<i>III. RESULTADOS</i>	37
1. ESTUDIO DE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL DE LOS SISTEMAS DE COBRE-HIDRÓGENO CuH_n $1 \leq n \leq 6$	37

1.1 CÁLCULO DE LA ENERGÍA Y FUNCIÓN DE ONDA.....	37
1.2 LOCALIZACIÓN DE LOS PUNTOS ESTACIONARIOS SOBRE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL DE LOS SISTEMAS DE COBRE –HIDRÓGENO.....	39
1.3 ANÁLISIS DE LAS TENDENCIAS DE ALGUNAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.....	49
2. ESTUDIO DEL ENLACE QUÍMICO DE LOS COMPLEJOS DE COBRE-HIDRÓGENO CuH_n $1 \leq n \leq 6$	52
2.1 ESTUDIO DE LA DENSIDAD DE CARGA $\rho(r)$ EN LOS PUNTOS CRÍTICOS (3,-1) DE LOS COMPLEJOS COBRE –HIDRÓGENO.....	53
<i>CONCLUSIONES</i>	59
<i>RECOMENDACIONES</i>	61
<i>ANEXOS</i>	62
<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	69

INTRODUCCIÓN

Los hidruros de cobre son importantes en catálisis [1,2,3,4,5] ya que son considerados catalizadores enantio y estereoselectivos para la hidrogenación de sustratos insaturados como olefinas, cetonas e iminas y en otras áreas de la ciencia, como la astrofísica [6], bioquímica [7,8] y medicina [9]. Es por esto que se han realizado algunos estudios teóricos y experimentales [10,11,12,13,14,15].

Los estudios experimentales relacionados con el hidruro de cobre son muy escasos debido a la dificultad que tienen los hidruros de metales de transición para sintetizarlos. HARRISON, J. [10] reportó que el CuH tiene una longitud de enlace de (1,463Å), una frecuencia de (1941 cm⁻¹), FISHER, E. [11] calculó el valor de la energía de disociación de enlace de (2,75eV), ANDREWS, L. y WANG, X. [12,13] determinó los valores para las frecuencias vibracionales del CuH, CuH₂ (1879,8 cm⁻¹, 636,5 cm⁻¹) utilizando espectroscopia infrarroja.

Sin embargo, y con la ayuda de las herramientas computacionales ha sido posible calcular algunas propiedades del hidruro de cobre. DAZA, M. RESTREPO, G. URIBE, E. y VILLAVECES, J. [14] en un estudio teórico para los monohidruros del cuarto periodo calcularon seis propiedades, entre ellas el momento dipolar (2,61D) y el potencial de ionización (9,57eV) del monohidruro de cobre utilizando el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,3pd). Además, ANDREWS, L. y WANG, X. [12,13] en un estudio computacional con el nivel de teoría BPW91/6-311++G(d,p) encontraron que el dihidruro de cobre neutro tiene geometría angular y el dihidruro de cobre con carga (-1) geometría lineal, y que el CuH₃ presenta un monohidruro de cobre estabilizado con una molécula de hidrógeno y un trihidruro con forma de T.

Teniendo en cuenta las dificultades para sintetizar y que no existen estudios sobre las características del enlace químico en estos complejos, decidimos realizar un estudio

mecanocuántico sobre la estructura y el enlace químico en los complejos de cobre – hidrógeno neutros e iónicos CuH_n $1 \leq n \leq 6$.

Mediante la solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ec. 1) se puede determinar la estructura electrónica y las propiedades para cualquier molécula y para cualquiera de sus posibles estados estacionarios.

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{ec.1})$$

Cualquier función Ψ que sea solución de esta ecuación describe un estado del sistema y, a partir de ella se pueden calcular los observables del sistema en ese estado mediante la aplicación del operador apropiado. Para la mayoría de los sistemas de interés químico no es posible encontrar soluciones exactas para esta ecuación (ec.1) [16]. Sin embargo, existen varios métodos, para encontrar soluciones aproximadas (Hartree Fock, teoría de los funcionales de la densidad y métodos perturbacionales, entre otros).

En esta investigación utilizamos el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP [17] de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) [18], implementado en Gaussian 03 [19] con la base DGDZVP, para estudiar las superficies de energía potencial (SEP) de los sistemas cobre –hidrógeno neutros e iónicos CuH_n $1 \leq n \leq 6$.

Identificamos varios puntos estacionarios, mínimos y estados de transición de primer orden, sobre las distintas superficies de energía potencial de los sistemas de cobre – hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ neutros e iónicos. Los complejos de cobre-hidrógeno que estudiamos tienen estados de oxidación +1 y +2. Y calculamos los valores de ocho propiedades fisicoquímicas: longitud de enlace, ángulo de enlace, energía de formación, energía total, momento dipolar, frecuencia vibracional, afinidad electrónica y potencial de ionización, con el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP.

Hicimos un análisis topológico de las superficies de densidad de carga $\rho(r)$, utilizando los conceptos sobre enlace químico de la teoría de átomos en moléculas (AIM) y el programa AIM 2000 [20] y localizamos los diferentes puntos críticos de enlace (3,-1), y rutas de máxima densidad sobre las diferentes superficies de densidad de carga $\rho(r)$, de los distintos puntos energéticamente estables y estados de transición sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre-hidrógeno neutros e iónicos.

Posteriormente, realizamos un análisis de los valores de la densidad de carga $\rho(r)$, y del laplaciano $\nabla^2\rho(r)$, y calculamos las propiedades elipticidad (ε) y densidad local de energía (E_d), en los puntos críticos (3,-1) de los distintos puntos energéticamente estables y estados de transición.

Nuestros resultados muestran que el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP es un método adecuado para el cálculo de las propiedades: longitud de enlace (R_e), frecuencia vibracional (ω_e) y energía de formación (D_e), teniendo en cuenta los porcentajes de discrepancia calculados, entre los valores calculados y los valores experimentales reportados [10,12,13].

La energía de formación de los complejos de cobre –hidrógeno neutros CuH_n $1 \leq n \leq 6$, se disminuye (hace más negativa) a medida que aumenta el número de hidrógenos coordinados al átomo de cobre, lo cual indica que entre más negativa la energía de formación los complejos se hacen más estables.

Localizamos tres puntos estacionarios sobre la superficie de energía potencial del CuH_3 neutro, de los cuales, dos son mínimos y uno es un estado de transición de primer orden. En los mínimos hay un punto crítico de enlace (3,-1) entre el átomo de cobre e hidrógeno con una $\rho=0,12\text{u.a.}$, y un punto crítico (3,-1) que mantiene estabilizada la molécula de hidrógeno con el monohidruro de cobre, $\text{H-Cu}\cdots\text{H-H}$, con una $\rho=0,04\text{u.a.}$.

El estado de transición tiene forma de T con tres átomos de hidrógeno coordinados al átomo de cobre con valores de $\rho=0,12$ y $0,14$ u.a..

Sobre las superficies de energía potencial de los sistemas cobre –hidrógeno CuH_n con $n=1, 2, 4, 5$ y 6 neutros, localizamos únicamente un punto estacionario. Los mínimos con $n=1$ y 5 , con $\text{Cu}^{(I)}$, presentan un punto crítico de enlace (3,-1) entre el átomo de cobre e hidrógeno con una $\rho=0,12$ u.a., y los mínimos con $n=2, 4$ y 6 , con $\text{Cu}^{(II)}$, tienen dos puntos críticos de enlace (3,-1) entre el átomo de cobre e hidrógeno con una $\rho=0,11$, lo cual es característico de un enlace covalente, donde la densidad de carga $\rho(r)$, es mayor de $0,10$ u.a..

Sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre –hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ iónicos, localizamos únicamente un punto estacionario, con $\text{Cu}^{(I)}$ para los sistemas CuH_n con $n= 2, 3, 5, 6$ y con $\text{Cu}^{(II)}$ para los sistemas CuH_n con $n= 1, 5, 6$. Sobre la superficie de energía potencial del sistema CuH_n con $\text{Cu}^{(I)}$, $n=4$ y carga (-3) localizamos un mínimo y un estado de transición; mientras que en la superficie de energía potencial para este mismo sistema con carga (+1) un mínimo. En el sistema con CuH_n con $\text{Cu}^{(II)}$, $n=4$ y carga (-2) localizamos un mínimo y un estado de transición. Además, en la superficie de energía potencial del sistema CuH_n con $\text{Cu}^{(II)}$, $n=3$ y carga (+1) localizamos un mínimo y con $\text{Cu}^{(II)}$, $n=3$ y carga (-1) otro mínimo.

La densidad de carga, $\rho(r)$, en los puntos críticos de enlace (3,-1) entre el átomo de cobre e hidrógeno de los distintos puntos energéticamente estables y estado de transición sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre-hidrógeno iónicos, están en el rango de $0,06$ - $0,14$ u.a., lo cual es característico de una interacción del tipo van der Waals, donde la densidad de carga $\rho(r)$, es $\sim 0,01$ u.a..

Además, localizamos puntos críticos de enlace (3,-1) intermolecular que mantienen estabilizada la molécula de hidrógeno con el monohidruro de cobre H-Cu•••H-H mediante interacciones de tipo van der Waals, con una densidad de carga $\rho(r)$ entre 0,04u.a. y 0,06u.a..

DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

XXXIII Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina, La Habana, Cuba, (17 al 21 Septiembre del 2007). Póster: “**COMPLEJOS DE COBRE -HIDRÓGENO CuH_n con $1 \leq n \leq 6$. ESTRUCTURA Y ENLACE QUÍMICO**”.



UNIVERSIDAD DE LA
HABANA





La Habana, 21 de septiembre de 2007

El Comité Organizador certifica que:

Emilbus Azelleb Uribe Guerrero, Silvia A. Delgado, Martha C. Daza, José Luis Villaveces

participaron en XXXIII Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina entre los días 17 y 21 de septiembre de 2007 con la presentación del cartel:

COMPLEJOS DE COBRE - HIDRÓGENO CuH_n con $1 \leq n \leq 6$. ESTRUCTURA Y ENLACE QUÍMICO.


Prof. Dr. Luis Alberto Montero Cabrera
Presidente

DECANATO

Comité Organizador Local
XXXIII Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina
La Habana 10400, Cuba
Telf. (537) 878 1263; Fax: (537) 873 5774
<http://www.fq.uh.cu/eventos/quitel33/>; E-mail: quitel33@fq.uh.cu

ABREVIATURAS

Ab initio:	Familia de métodos que emplean, únicamente, constantes físicas básicas (Constante de Planck, velocidad de la luz, carga y masa del protón y del electrón) para resolver la ecuación de Schrödinger.
AIM:	Átomos en moléculas, teoría para el análisis topológico de la densidad de carga electrónica.
AE:	Afinidad electrónica.
B3LYP:	Funcional híbrido que incluye los 3 parámetros del funcional de intercambio de Becke combinado con el funcional de correlación de LYP.
CuH _n :	Complejos de cobre –hidrógeno con $1 \leq n \leq 6$.
D _e :	Energía de formación.
DFT:	Teoría de los funcionales de la densidad.
E:	Energía total del complejo.
E_d :	Densidad local de energía.
ε :	Elípticidad.

IRC:	Intrinsic reaction coordinate, de sus siglas en ingles.
MO:	Molecular orbital, de sus siglas en ingles.
MP2:	Método perturbacional de segundo orden.
SEP:	Superficie de energía potencial.
PI:	Potencial de ionización.
q :	Carga atómica.
QCISD:	Método de la interacción de configuraciones cuadrática con excitaciones sencillas y dobles.
R_e :	Longitud de enlace.
μ :	Momento dipolar.
VB:	Valence bond, de sus siglas en ingles.
ω_e :	Frecuencia de vibración.
$\rho(r)$:	Densidad de carga.
$\nabla^2 \rho$:	Laplaciano de la densidad de carga.
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$:	Valores propios de la matriz hessiana.

I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1. HIDRUROS

Los hidruros son compuestos formados por el hidrógeno y otro elemento. El estudio de los complejos de cobre-hidrógeno ha sido motivado por sus aplicaciones como catalizador en la hidrogenación de sustratos insaturados (olefinas, cetonas, iminas), ciclopropanación y epoxidación de olefinas [1,2,3,4,5].

Teóricamente se ha considerado que el ligando hidruro es el más pequeño, porque, contiene el menor número de electrones de valencia y por tanto el ligando perfecto para precisar los cálculos mecano-cuánticos. Además, se ha considerado que el ligando, hidruro es ideal para establecer un modelo básico de enlace asociado con un metal en la esfera de coordinación. También el hidruro es el modelo de menor costo computacional para cualquier grupo donador σ y se ha utilizado en cálculos *ab initio* para representar los grupos alquílicos [22].

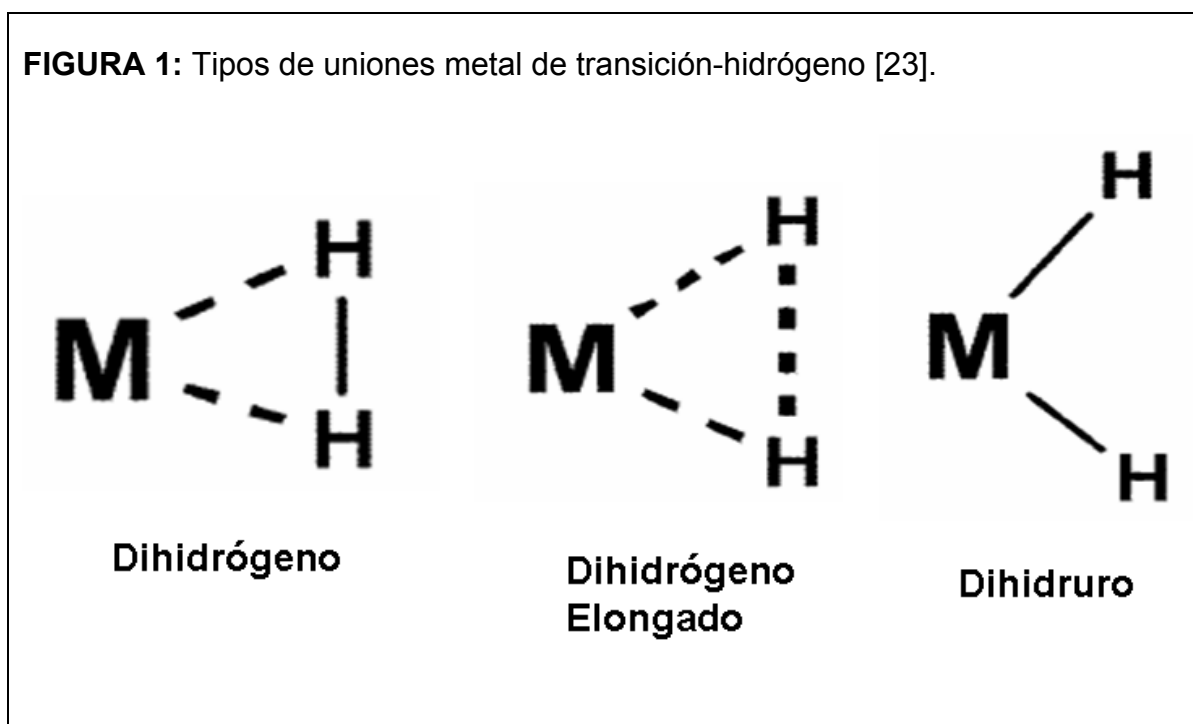
Desde que el primer hidruro metálico (FeH_2) fue descubierto por HIEBER, W. en 1931, el campo de la química de los hidruros metálicos, continúa sorprendiendo a los investigadores. Los complejos de polihidruros fueron descubiertos por KUBAS, G. [21] en 1984, con la síntesis del primer complejo de dihidrógeno $(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{W}(\text{H}_2)$ ($\text{R} = \text{Cy}, i\text{Pr}$), en este estudio se muestra que la molécula hidrógeno (H_2) puede coordinarse a un metal de transición manteniendo su enlace H-H con una Re a $1,1 \text{ \AA}$ [22].

HEINEKEL, M.; LLEDOS, A. y LLUCH, J. [23] mostraron otra posible unión del hidrógeno al centro metálico con la especie dihidrógeno y dihidrógeno elongada (figura

1) que depende de la distancia H-H. Si la distancia H-H es inferior a 1.1 Å se considera una especie dihidrógeno y si es igual o superior se considera una especie dihidrógeno elongada. Por otra parte, SAILLARD, J. y HOFFMANN, R. [24] mostraron que el dihidrógeno se puede coordinar al centro metálico de forma paralela o perpendicular.

PLATTS, J. [15] calculó la longitud de enlace, el ángulo de enlace, la energía, la densidad de carga, el laplaciano de la densidad de carga, la elipticidad, las cargas de Mülliken, las cargas calculadas utilizando la teoría AIM y el modelo del orbital natural de enlace, y el momento dipolar para el átomo de hidrógeno y los metales de transición del cuarto periodo. También, determinó el orden de enlace y la energía de enlace a los diez dihidruros del primer periodo de los metales de transición y afirma que el carácter covalente de estos aumenta de izquierda a derecha.

FIGURA 1: Tipos de uniones metal de transición-hidrógeno [23].



DAZA, M. RESTREPO, G. URIBE, E. y VILLAVECES, J. [14] realizaron una clasificación quimiotopológica de los monohidruros del cuarto período basados en la longitud de enlace, la frecuencia vibracional, la energía total, el momento dipolar, la energía de enlace y el potencial de ionización y propusieron que los monohidruros de Ga, Ge, Ar, Se y Br tienen propiedades de enlace covalente y que los monohidruros de Sc, Ti, V, Cr y Ni de enlace metálico. Es importante resaltar que esta clasificación, basada en datos teóricos esta en buen acuerdo con la clasificación de RAYNER-CANHAM [25] basada en datos experimentales.

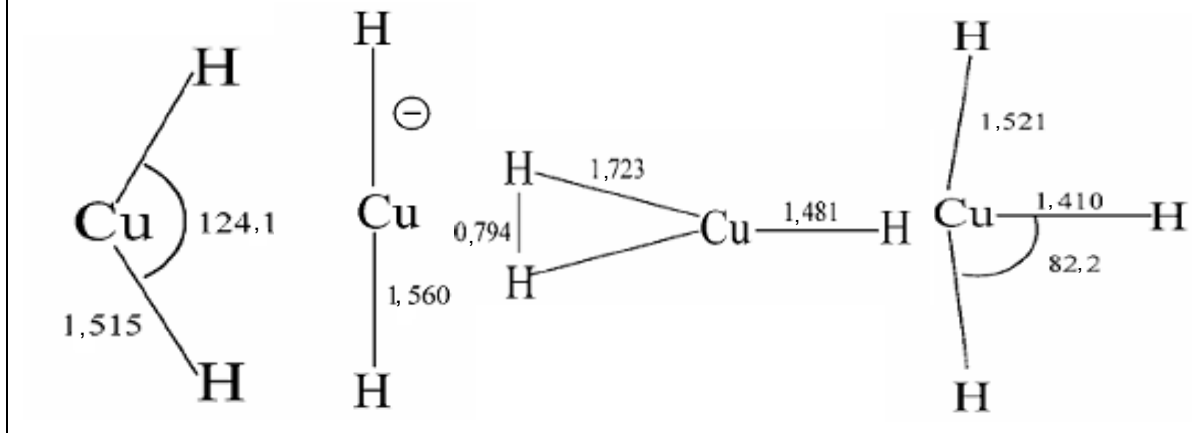
1.1 EL HIDRURO DE COBRE

El hidruro de cobre fue descubierto por WURT en 1844, formando una estructura tipo wurzita [26,27] y GOEDKOOOP y ANDERSEN [28] en 1955 determinaron los parámetros de enrejado de la wurzita ($a= 2,90\text{Å}$ y $c=4,61\text{Å}$).

El hidruro de cobre tiene las siguientes propiedades fisicoquímicas: Entropía ($130,8\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), entalpía ($27,5\pm 0,4\text{kJmol}^{-1}$), energía de activación ($73,7\text{kJmol}^{-1}$), energía libre de Gibbs ($54,0\pm 1,3\text{kJmol}^{-1}$) [26,27], energía de disociación de enlace ($2,75\text{eV}$), longitud de enlace ($1,463\text{Å}$), frecuencia de vibración (1941cm^{-1}) [10], momento dipolar ($2,61\text{D}$) y potencial de ionización ($9,57\text{eV}$) [14].

ANDREWS, L. y WANG, X. [12,13] analizaron el espectro de IR y encontraron que las bandas de absorción del CuH, y CuH₂ son $1879,8\text{cm}^{-1}$ y $636,5\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Y en un estudio computacional con el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) encontraron que el dihidruro de cobre neutro tiene geometría angular y el dihidruro de cobre con carga (-1) geometría lineal, y que el CuH₃ presenta un monohidruro de cobre estabilizado con una molécula de hidrógeno y un trihidruro con forma de T (ver figura 2).

FIGURA 2. Geometrías del dihidruro de cobre (neutro y aniónico) y del trihidruro de cobre [12,13].



2. EL ENLACE QUÍMICO

En esta sección, haremos una breve revisión sobre la evolución del concepto de enlace químico partiendo del brillante concepto de los pares electrónicos de la teoría del enlace de Lewis hasta nuestros días, y la relación entre varios modelos y teorías.

Cuando dos o más átomos están unidos fuertemente para formar un agregado que llamamos molécula, decimos que hay un enlace químico entre ellos. Desde la época en que los conceptos de molécula y enlace químico fueron por primera vez planteados, los químicos han trabajado sobre preguntas fundamentales como: ¿Qué es un enlace químico?, ¿Qué fuerzas mantienen a los átomos juntos? ¿Por qué los átomos están combinados con ciertas relaciones fijas? Y ¿Qué determina el arreglo tridimensional de los átomos en una molécula? En la medida que se ha avanzado en el desarrollo de técnicas instrumentales y teóricas para el estudio de la estructura de las moléculas, las respuestas a estas preguntas también han evolucionado.

Hoy, como resultado del uso de una variedad de técnicas físicas, como cristalografía de rayos X, difracción de electrón y espectroscopia de microondas, se puede acumular información detallada de cientos de moléculas. Esta información junto con el progreso en el entendimiento de las leyes fundamentales de la naturaleza que fue provista por el advenimiento de la mecánica cuántica en la mitad de los años veinte, han permitido algunas respuestas razonablemente a estas preguntas fundamentales. Por lo tanto la naturaleza del enlace químico esta sujeta a continua intriga química. [29].

2.1 EVOLUCIÓN DEL CONCEPTO DE ENLACE QUÍMICO

Aunque desde los filósofos griegos jónicos se planteaba claramente la existencia de los átomos [30], no fue sino hasta el siglo XIX que fue aceptada su existencia. Aún, en la época de Dalton no todos los químicos admitían que existían los átomos. Aquellos que lo admitían especulaban acerca de cómo podían estas partículas fundamentales asociarse o enlazarse unas a otras. Rogers, sugirió que cada átomo podía tener un número característico de puntos de anclaje que de alguna manera le mantenían unido a otro átomo [31].

A mediados del siglo XIX se aceptó el concepto de poder de combinación propuesto por Edgard Frankland (1852), que más adelante derivó en el concepto de valencia, asociada a cada átomo. *“... independiente de cuál pueda ser el carácter de los átomos que se unen con otro dado, el poder de combinación del elemento.... se satisface siempre con el mismo número de aquellos átomos”* [32].

En 1858 Couper representó la unión entre dos átomos por una línea, como en el ácido clorhídrico H-Cl, símbolo que se ha usado universalmente para indicar que entre dos átomos hay un enlace químico. Y al parecer fue el alemán Richard Abegg, en 1904, el primero que llamó la atención sobre el hecho de que la valencia química debería estar

relacionada con lo que actualmente se denomina configuración electrónica. Según Abegg, un elemento puede variar únicamente en ocho unidades su valencia. En 1916 su compatriota Albrecht Kossel introdujo el concepto de enlace iónico y propuso que estos iones son formados por que los electrones de la capa de valencia tienen una disposición igualmente estable como un gas noble [29].

Simultáneamente con la publicación de la teoría de Kossel, Lewis propuso en 1923 sus estructuras según las cuales los electrones de la capa de valencia en una molécula están arreglados en pares enlazantes y en pares no-enlazantes, que han jugado un importante rol en el desarrollo del entendimiento del enlace químico, y verdaderamente forman un fundamento más útil para la discusión de las propiedades moleculares. Sin embargo, ellas tienen muchas limitaciones. Hemos notado previamente que no proveen una muy conveniente representación de las moléculas en las cuales el enlace es polar y aquella no está en la capacidad para moléculas en las cuales el enlace es iónico predominantemente. Además, muchas moléculas son excepción de la regla del octeto, que han sido incorporadas en el modelo de Lewis invariable, aunque el mismo reconoce sus limitaciones [29].

Posteriormente, Sidgwick en 1927 amplió el concepto de covalencia a los compuestos inorgánicos, introduciendo la noción de enlace covalente coordinado, la cual jugó un papel importante en la química de los complejos de coordinación [29].

No es posible el entendimiento del enlace químico en términos de la mecánica clásica puesto que los electrones no obedecen las leyes de la mecánica clásica. Su comportamiento puede ser explicado por la mecánica cuántica que fue desarrollada en la segunda mitad de 1920 [29].

Muchos químicos usan la mecánica cuántica como una herramienta para obtener la función de onda y la correspondiente energía y geometría de una molécula, mediante la

solución de la ecuación fundamental de la mecánica cuántica, llamada la ecuación de Schrödinger desarrollada en 1926 por el físico Erwin Schrödinger, esta ecuación solo tiene solución exacta para átomos monoeléctricos. Sin embargo, a causa de los términos de repulsión electrónica del hamiltoniano, la ecuación de Schrödinger para átomos polielectricos y moléculas no es separable en ningún sistema de coordenadas, y por tal razón no se puede resolver de manera exacta [33]. Por tanto, es necesario usar métodos aproximados. En el nivel más bajo de aproximación, existen dos métodos para describir, por ejemplo el estado basal del hidrógeno. Estos métodos son el método del orbital molecular (MO, de sus siglas en ingles) y el método del enlace de valencia (VB, de sus siglas en ingles) [34].

- MÉTODO DEL ENLACE VALENCIA Y ORBITAL MOLECULAR.

El método del enlace de valencia supone que los electrones de una molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales. Esto permite conservar la imagen de los átomos individuales tomando parte en la formación del enlace. El segundo método, denominada método de los orbitales moleculares propone la formación de orbitales moleculares a partir de los orbitales atómicos. Ninguno de los métodos explica perfectamente todos los aspectos del enlace, pero cada una contribuye a la comprensión de muchas de las propiedades moleculares que se observan [35].

En algunos casos el método del enlace de valencia no explica satisfactoriamente algunas de las propiedades observadas de las moléculas, las cuales explican mejor mediante el método del orbital molecular. El método del orbital molecular describe los enlaces covalentes en términos de orbitales moleculares, que son el resultado de la interacción de los orbitales atómicos de los átomos que se enlazan y están relacionados con la molécula entera [35].

Según esta teoría, el enlace H-H se forma por el solapamiento de los dos orbitales 1s de los átomos de hidrógeno, de esta manera el enlace está formado por los dos orbitales atómicos que comparten una región común del espacio [35].

Tras el desarrollo del método del enlace de valencia se propusieron tres casos extremos de enlace químico: *el iónico, covalente, y metálico*. Esta clasificación no es del todo rigurosa ya que como se ha dicho son tres casos extremos, la mayoría de los compuestos se hallan en una transición gradual.

Pauling definió el enlace químico como: *“Hay enlace químico entre dos átomos o grupos de átomos en el caso de que las fuerzas que actúan entre ellos es tal que conduce a la formación de un conjunto con suficiente estabilidad como para considerarlo una especie molecular independiente”* .

Por la misma época, principios de los años treinta, Hund, Bloch, Mulliken y Huckel, desarrollaron la teoría de los orbitales moleculares en la cual, la característica central es que los orbitales están contruidos por todos los orbitales atómicos en la capa de valencia de cada átomo que tiene la simetría correcta para tener una red superpuesta. A diferencia de los orbitales del método del enlace de valencia, los cuales están limitado a dos átomos solamente, los orbitales obtenidos por el método del orbital molecular cubren toda la molécula.

La teoría del campo cristal, fue desarrollada por los físicos Bethe y Vleck en 1933, que considera la unión ligando metal como una interacción exclusivamente electrostática [31].

Se han propuesto numerosos teorías de enlace modernas, entre los que están, los métodos de superposición de orbitales como el orbital de enlace natural (NBO) desarrollado por Weinhold. Modelos para analizar el enlace químico en complejos entre

lo cuales esta el análisis de descomposición de carga (CDA) propuesto por Dapprich y Frenking el análisis de descomposición de energía (EDA) de Morokuma. Además la teoría de átomos en moléculas (AIM) propuesta por Bader, de la que hablaremos a continuación [36].

2.2 TEORÍA DE ÁTOMOS EN MOLÉCULAS (AIM)

La hipótesis de la estructura molecular, que una molécula es una colección de átomos unida por una red de enlaces, fue olvidada en el crisol de la química experimental del siglo XIX. La cual ha continuado al servicio como el principal medio de ordenamiento y clasificación de las observaciones químicas. La dificultad con esta hipótesis se debe a que no estuvo relacionada directamente con la mecánica cuántica, la física que gobierna los movimientos de los núcleos y los electrones que mantienen los átomos y enlaces. En química hay una interpretación basada en un esquema de clasificación poderosa, que al mismo tiempo es de naturaleza empírica limitada [37].

Richard Bader dijo, “Richard Feynman y Julian Schwinger dieron una reformulación a la física que permite un planteamiento y respuestas a preguntas: qué es un átomo, cómo predecimos sus propiedades. Estas preguntas fueron planteadas en mi laboratorio donde sea demostrado que esta nueva formulación de la física, cuando se aplica a la observación topológica de la distribución de la carga electrónica en un sitio real, produce una única partición de un sistema total en un grupo de regiones espaciales limitadas. La forma y propiedades de los grupos definidos recubren las características adscritas a los átomos y grupos funcionales químicos. Con el entendimiento de esta asociación, la hipótesis de la estructura molecular esta libre del contraste empírico y la completa predicción de la mecánica cuántica pueden ser incorporadas en la teoría resuelta una teoría de átomos en moléculas y cristales” [37].

2.2.1 DENSIDAD DE CARGA $\rho(r)$

La función de onda electrónica, es una función de las coordenadas electrónicas y nucleares $\phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\})$, donde $\{r_i\}$ representa las coordenadas electrónicas y $\{R_A\}$ las coordenadas nucleares.

Si tenemos un electrón descrito por la función de onda espacial ψ_a , entonces la probabilidad de hallar este electrón en un elemento de volumen $d(r)$ en un punto r es $|\psi_a(r)|^2 dr$. La distribución de probabilidad de la función densidad de carga es $|\psi_a(r)|^2$. Además, si tenemos una molécula de capa cerrada descrita por una función de onda $\phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\})$ que es un determinante con cada orbital molecular, ψ_a , ocupado con dos electrones, entonces la densidad de carga total, $\rho(r)$, es:

$$\rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(r)|^2 \quad (\text{ec.2})$$

$\rho(r)d(r)$ representa la probabilidad de encontrar a cualquier electrón en un determinado elemento de volumen $d(r)$ en r . La densidad de probabilidad por unidad de volumen, es llamada densidad electrónica o de densidad de carga electrónica.

La densidad de carga $\rho(r)$, que es una magnitud física que tiene un valor en cada punto del espacio. Se define como el número de electrones por unidad de volumen. Se trata por lo tanto de un campo escalar definido sobre el espacio tridimensional, cuya topología se caracteriza por el número y la naturaleza de los puntos críticos.

2.2.2 PUNTOS CRÍTICOS

Los puntos críticos de $\rho(r)$ son aquellos puntos en los que las primeras derivadas de $\rho(r)$ son cero, o lo que es lo mismo, los puntos en los que el gradiente $\nabla\rho(r)$ de la densidad electrónica es cero. Para caracterizar la naturaleza de los puntos críticos necesitamos analizar las segundas derivadas, es decir, necesitamos estudiar la matriz hessiana de la densidad de carga $\rho(r)$. Al diagonalizar esta matriz, el valor de la suma de sus elementos diagonales es $\nabla^2\rho$, llamado el laplaciano de $\rho(r)$

$$\nabla^2\rho = \partial^2\rho/\partial x^2 + \partial^2\rho/\partial y^2 + \partial^2\rho/\partial z^2 \quad (\text{ec.3})$$

El rango de un punto crítico, ω , es igual al número de valores propios diferentes de cero o curvaturas de $\rho(r)$ diferentes de cero. La huella del punto crítico, σ , es la suma de las huellas de los valores propios. Los puntos críticos se pueden clasificar de acuerdo a la pareja de números (ω, σ) . Hay cuatro clases de puntos críticos:

(3,-3): todas las curvaturas son negativas y la densidad de carga es un máximo local en el punto crítico.

(3,-1): dos curvaturas son negativas, de modo que la densidad de carga es un máximo en el punto crítico en el plano definido por sus ejes, y es un mínimo en el punto crítico con respecto al tercer eje.

(3,+1) dos curvaturas son positivas, de modo que la densidad de carga es un mínimo en el punto crítico en el plano definido por sus ejes, y es un máximo en el punto crítico con respecto al tercer eje.

(3,+3): todas las curvaturas son positivas y la densidad de carga es un mínimo local en el punto crítico.

La respuesta a la pregunta ¿Qué es un átomo? en la teoría AIM es: Si representamos las trayectorias originadas por el vector $\nabla\rho$, podemos visualizar el campo vectorial

gradiente de la densidad electrónica de carga. Esta trayectoria, comienza en el punto r y se puede obtener calculando el gradiente de la densidad electrónica en este punto, $\nabla\rho(r)$, desplazándonos Δr desde el punto en la dirección que indica el vector $\nabla\rho(r_0)$, y repitiendo este procedimiento hasta que la vía generada llegue al punto final. Puesto que la densidad exhibe un máximo en la posición de cada núcleo, conjuntos de trayectorias del vector gradiente de $\rho(r)$ terminan en cada núcleo.

Los núcleos son atractores del gradiente de la densidad de carga. El punto crítico (3,-3) que representa el núcleo, es el término de todas las líneas de gradiente, además las trayectorias que nacen en el infinito y están contenidas en su entorno representan la plataforma electrónica o el basin. Entonces, según la teoría AIM, un átomo en una molécula es el conjunto formado por el núcleo y su plataforma electrónica asociada.

¿Qué es un enlace? : según la teoría AIM cuando hay presencia de un puntos crítico (3,-1) o puntos crítico de enlace entre dos núcleos se indica inequívocamente la presencia de enlace químico entre ellos.

3. MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE ENERGÍA

Los diferentes estados de los sistemas químicos pueden representarse por una función, ψ , y sus propiedades por un operador. Si la propiedad (el observable) que queremos obtener es la energía, E , el operador es el hamiltoniano, \hat{H} .

Al resolver la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo, obtenemos un conjunto de soluciones $\{E_n, \psi_n\}$ que son una descripción de los distintos estados estacionarios de un sistema químico.

$$H\psi(r, R)_n = E_n\psi(r, R)_n \quad (\text{ec.1})$$

El operador Hamiltoniano, \hat{H} , representa la energía total y depende del tipo de núcleo y explícitamente de las coordenadas de los núcleos (R_A) y de las coordenadas de los electrones (r_i),

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2M_A} \sum_A^M \nabla_A^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{iZj} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{AZB} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{ec.5})$$

En la (ec. 5) todos los términos están expresados en unidades atómicas; M y N representan el número de electrones y de núcleos, i se refiere al i-ésimo electrón, Z_A y M_A representan el número atómico y la masa del núcleo A, respectivamente.

La ecuación (ec. 6) también puede escribirse como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{eN}(r, R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (\text{ec.6})$$

donde los dos primeros términos son los operadores para la energía cinética de electrones y núcleos, el tercer término corresponde a la atracción coulombica electrón-núcleo, los dos últimos términos representan la repulsión entre núcleos y entre electrones, respectivamente.

3.1 APROXIMACIÓN BORN-OPPENHEIMER

Debido a que la ecuación (ec. 1) no puede ser resuelta de manera exacta se debe recurrir a aproximaciones como la de Born-Oppenheimer.

La aproximación Born Oppenheimer (BO) separa la parte nuclear de la electrónica teniendo en cuenta que la masa de los núcleos es mayor que la de los electrones y que el movimiento de los núcleos es más lento que el de los electrones.

Al separar la parte nuclear y la electrónica del Hamiltoniano, la función de onda respectiva se puede expresar como un producto de dos funciones, una nuclear y la otra electrónica. Para esta aproximación la energía cinética $\hat{T}_N(R)$ se considera cero y el término de repulsión nuclear $\hat{V}_{NN}(R)$ se considera como un valor constante en la ecuación (ec. 6). Los términos restantes del Hamiltoniano constituyen el Hamiltoniano electrónico.

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{ec.7})$$

Este hamiltoniano depende explícitamente de las coordenadas de los electrones y paramétricamente de las coordenadas nucleares.

Al resolver la ecuación de valores propios electrónica es:

$$\hat{H}_{elec} \phi_{elec} = E_{elec} \phi_{elec} \quad (\text{ec.8})$$

Con el hamiltoniano electrónico, \hat{H}_{elec} , obtenemos la función de onda electrónica.

$$\phi_{elec} = \phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (\text{ec.9})$$

Y la energía electrónica:

$$E_{elec} = E_{elec}(\{R_A\}) \quad (\text{ec.10})$$

Debido a que el tercer término del Hamiltoniano electrónico (ec. 7) depende de las coordenadas de dos electrones es imposible la separación de variables y por esta razón no se puede resolver de manera exacta la ecuación (ec. 8).

3.2 ESTABILIDAD ENERGÉTICA

La aproximación BO para resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema químico esta definida en el espacio de configuraciones nucleares y su solución produce una hipersuperficie de energía potencial. Si analizamos los puntos críticos de esta hipersuperficie $E(x)$, podemos definir y distinguir entre geometrías energéticamente estables e inestables.

Las geometrías energéticamente estables son puntos $X \in Q$ para los que $E(x)$ es un mínimo local con respecto a todos los movimientos internos del sistema. Las geometrías energéticamente inestables corresponden a puntos de silla sobre la hipersuperficie de energía potencial, $E(x)$; es decir, geometrías que son un máximo con respecto a uno o más movimientos internos del sistema. Además, podemos definir coordenadas de reacción en términos de trayectorias de $-\nabla E(x)$ ($\nabla = i\partial/\partial x + j\partial/\partial y + k\partial/\partial z$). Una coordenada de reacción consta de un par de trayectorias de $-\nabla E(x)$ originadas en un punto de silla y terminadas en dos diferentes mínimos locales [38].

II. METODOLOGÍA

1. ESTUDIO DE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL DE LOS SISTEMAS DE COBRE-HIDRÓGENO CuH_n $1 \leq n \leq 6$.

1.1 CÁLCULO DE LA ENERGÍA Y FUNCIÓN DE ONDA

Es importante considerar métodos y bases que incluyan el tratamiento de la correlación electrónica y los efectos relativistas. Por que influyen en las características de las superficies de energía potencial y en la naturaleza de los puntos estacionarios (mínimos y estados de transición) localizados.

En este trabajo utilizamos tres métodos que incluyen el tratamiento de la correlación electrónica. Estos métodos son el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), el método MP2 de la teoría perturbacional y el QCISD de la interacción de configuraciones cuadrática con excitaciones sencillas y dobles. Además las bases: 6-31++G(3DF,3PD), 6-311+G(3DF,3PD), 6-311+G(d), TZVP, DGDZVP y LANL2DZ .

Comparamos nuestros resultados aquí obtenidos con los experimentales disponibles para la longitud de enlace (R_e), la frecuencia vibracional (ω_e), la energía de formación (D_e) del monohidruro de cobre y ω_e del dihidruro de cobre. Calculamos los porcentajes de discrepancia y seleccionamos el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. Considerando como referencia los valores reportados experimentalmente [10,12,13].

1.2 LOCALIZACIÓN DE LOS PUNTOS ESTACIONARIOS SOBRE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL DE LOS SISTEMAS DE COBRE –HIDRÓGENO.

Con el nivel de teoría seleccionado, analizamos las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre-hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ neutros e iónicos y localizamos los puntos estacionarios sobre las superficies de energía potencial, mediante la optimización de las geometrías. Y calculamos las funciones de onda con el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP.

1.3 ANÁLISIS DE LAS TENDENCIAS DE ALGUNAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

Calculamos los valores de ocho propiedades fisicoquímicas para los distintos puntos energéticamente estables y estados de transición sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre-hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ neutros e iónicos: longitud de enlace (R_e), ángulo de enlace, energía de formación (D_e), energía total (E), momento dipolar (μ), frecuencia vibracional (ω_e), afinidad electrónica (AE) y potencial de ionización (PI). Además analizamos las tendencias en el comportamiento de 4 propiedades: PI, μ , E y D_e de los complejos de cobre –hidrógeno neutros.

2. ESTUDIO DEL ENLACE QUÍMICO DE LOS COMPLEJOS DE COBRE-HIDRÓGENO CUH_n $1 \leq n \leq 6$.

A partir de las funciones de onda obtenidas para los distintos puntos energéticamente estables y estados de transición sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre-hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$, construimos la superficie de densidad de carga $\rho(r)$, y realizamos un estudio topológico localizando los diferentes puntos

críticos clasificados con base en la notación (ω, σ) , ver página 25, utilizando los conceptos sobre enlace químico de la teoría de átomos en moléculas (AIM).

2.1 ESTUDIO DE LA DENSIDAD DE CARGA $\rho(r)$ EN LOS PUNTOS CRÍTICOS (3,-1) DE LOS COMPLEJOS COBRE –HIDRÓGENO.

Realizamos un análisis del valor de la densidad de carga $\rho(r)$ y del laplaciano de la densidad $\nabla^2\rho(r)$ y calculamos las propiedades elipticidad (ε) y densidad local de energía (E_d), en los puntos críticos de enlace (3,-1), para los distintos puntos energéticamente estables y estados de transición sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre-hidrógeno CuH_n con $1 \leq n \leq 6$ neutros e iónicos.

III. RESULTADOS

1. ESTUDIO DE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL DE LOS SISTEMAS DE COBRE-HIDRÓGENO CuH_n $1 \leq n \leq 6$.

1.1 CÁLCULO DE LA ENERGÍA Y FUNCIÓN DE ONDA.

Para el cálculo de los valores de las propiedades: R_e , ω_e , D_e del monohidruro de cobre (CuH) y ω_e del dihidruro de cobre (CuH_2), utilizamos los métodos B3LYP, MP2 y QCISD y las bases 6-31++G(3DF,3PD), 6-311+G(3DF,3PD), 6-311+G(d), TZVP, DGDZVP y LANL2DZ.

Con los valores disponibles realizamos una comparación calculando los porcentajes de discrepancia entre los valores experimentales reportados por HARRISON, J. [10]; y ANDREWS, L. y WANG, X. [12,13] y los valores obtenidos por los diferentes niveles de teoría (método/base), mencionados.

En la tabla 1, podemos apreciar que todas las bases con el método B3LYP están en buen acuerdo con los valores experimentales de las propiedades R_e , ω_e , D_e del CuH y ω_e del CuH_2 . Mientras que los cálculos con los métodos QCISD y MP2, con algunas bases presentan problemas de convergencia. Es importante resaltar que el nivel de teoría B3LYP/6-31++G(3df,3pd) es el que presenta menores porcentajes de discrepancia para R_e , ω_e , D_e del CuH y ω_e del CuH_2 , 0,9%, 1,9%, 0,6% y 0,4%, respectivamente.

TABLA 1: Porcentajes de discrepancia entre los datos teóricos y experimentales.

a. Longitud de enlace CuH				
Base	Método			Porcentaje de discrepancia
Calculados $^1\Sigma$	B3LYP	QCISD	MP2	
6-31++G(3df,3pd)	1,476	-	-	0,9%
TZVP	1,475	1,499	1,463	0,8%
LANL2DZ	1,498	1,567	1,539	2,4%
DGDZVP	1,476	1,513	1,509	0,9%
6-311+G(3df,3pd)	1,484	-	-	1,4%
6-311+G(d)	1,490	1,512	1,472	1,9%
Experimental $^1\Sigma$	1,463			

b. Frecuencia de vibración del CuH				
Base	Método			Porcentaje de discrepancia
Calculados $^1\Sigma$	B3LYP	QCISD	MP2	
6-31++G(3df,3pd)	1904	-	-	1,9%
TZVP	1858	1858	1916	4,3%
LANL2DZ	1823	1700	1765	6,1%
DGDZVP	1889	1770	1788	2,7%
6-311+G(3df,3pd)	1851	-	-	4,6%
6-311+G(d)	1865	1811	1938	3,9%
Experimental $^1\Sigma$	1941			

c. Energía de enlace del CuH				
Base	Método			Porcentaje de discrepancia
Calculados $^1\Sigma$	B3LYP	QCISD	MP2	
6-31++G(3df,3pd)	-2,766	-	-	0,6%
TZVP	-2,724	-1,321	-23,825	0,9%
LANL2DZ	-2,725	-1,328	-1,321	0,9%
DGDZVP	-2,713	-1,887	-1,885	1,3%
6-311+G(3df,3pd)	-2,713	-	-	1,4%
6-311+G(d)	-2,661	-1,351	-1,313	3,2%
Experimental $^1\Sigma$	-2,75			

d. Frecuencia de vibración del CuH2				
Base	Método			Porcentaje de discrepancia
Calculados 2B_2	B3LYP	QCISD	MP2	
6-31++G(3df,3pd)	639	-	-	0,4%
TZVP	650	632	291	2,1%
LANL2DZ	593	552	-	6,9%
DGDZVP	636	589	107	0,1%
6-311+G(3df,3pd)	621	-	-	2,5%
6-311+G(d)	612	-	-	3,8%
Experimental 2B_2	637			

Teniendo en cuenta que el nivel de teoría B3LYP/6-31++G(3df,3pd) presentó problemas de convergencia. Entonces, seleccionamos el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP, que le sigue en porcentajes de discrepancia para el cálculo de las propiedades.

Es importante resaltar que los métodos para el tratamiento de la correlación electrónica, la teoría de los funcionales de la densidad cuenta con un amplio número de distintos funcionales; siendo el funcional B3LYP uno de los que mejores resultados ha brindado en el cálculo de propiedades de los sistemas de cobre-hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$.

1.2 LOCALIZACIÓN DE LOS PUNTOS ESTACIONARIOS SOBRE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL DE LOS SISTEMAS DE COBRE –HIDRÓGENO.

- **COMPLEJOS DE COBRE –HIDRÓGENO NEUTROS.**

Hicimos una exploración de las superficies de energía potencial de los de cobre-hidrógeno neutros e iónicos CuH_n $1 \leq n \leq 6$ y localizamos los puntos estacionarios energéticamente estables: mínimos y estados de transición de primer orden. En este trabajo consideramos los complejos como puntos energéticamente estables y estados de transición sobre la superficie de energía potencial.

Sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre-hidrógeno CuH_n con $n=1, 2, 4, 5, 6$ neutros, con el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP, localizamos únicamente un punto estacionario, mínimo, complejos **1a, 1b, 1e, 1f y 1g**, ver figura 3 y 4, mientras que sobre la superficie de energía potencial del CuH_n con $n=3$ localizamos tres puntos estacionarios.

Los sistemas con uno y dos átomos de hidrógeno se estabilizan mediante la formación de enlaces covalente tipo hidruro, monohidruro y dihidruro. Mientras que los sistemas

FIGURA 3: Grafos moleculares de los complejos de Cobre-Hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ neutros. Los círculos rellenos corresponden a los puntos críticos (3,-1).

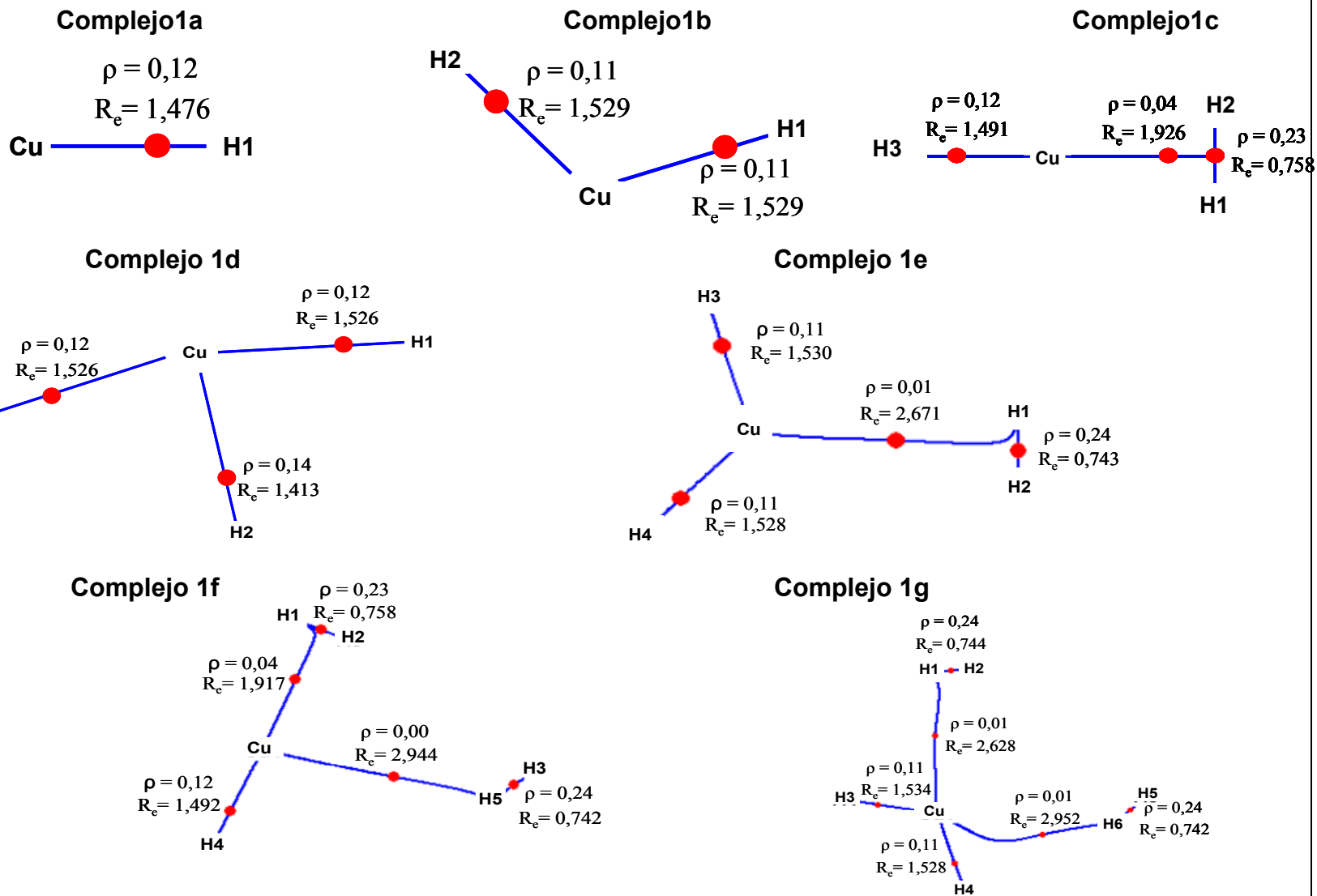
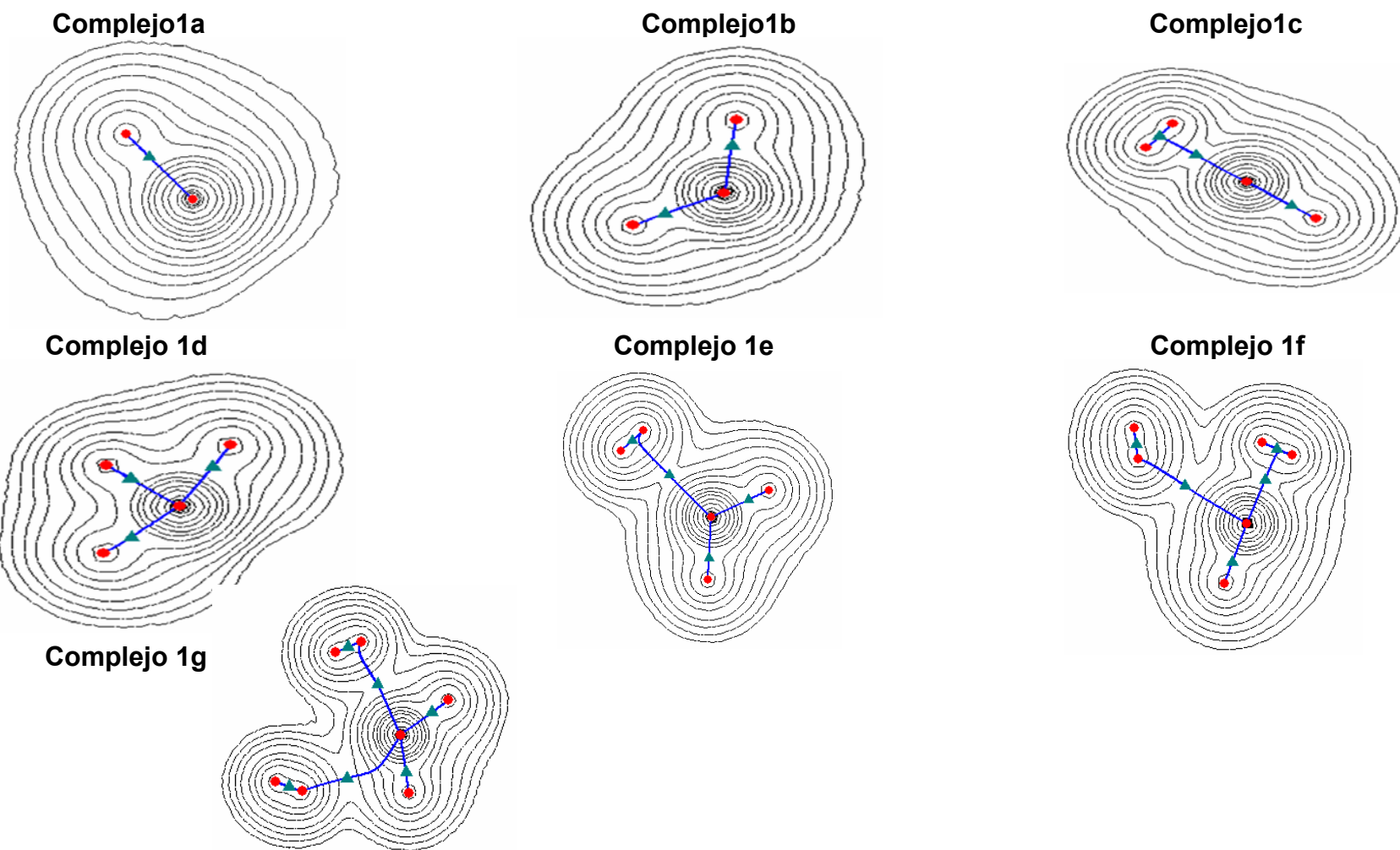
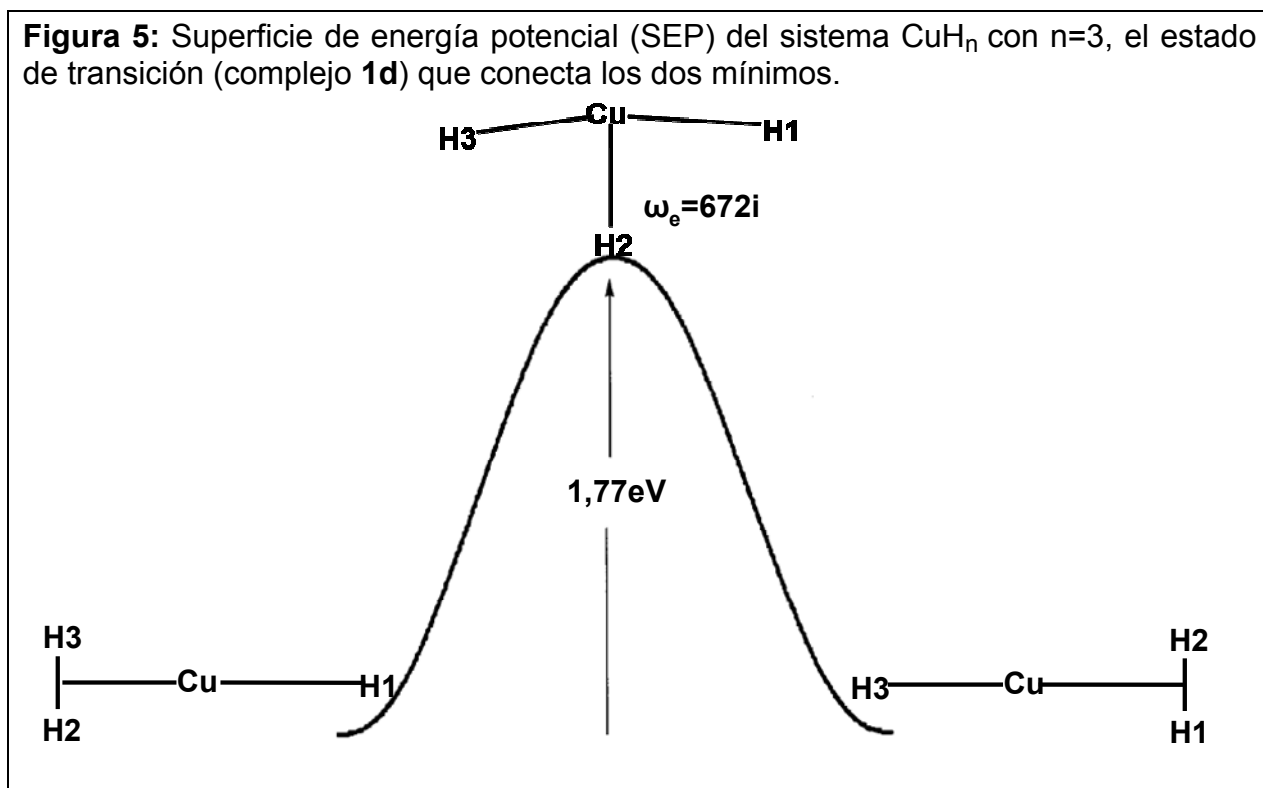


Figura 4: Mapas de contorno de la densidad de carga, $\rho(r)$, para los complejos de cobre –hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$. Obtenidos con la función de onda B3LYP/DGDZVP y el programa AIM 2000. Los puntos críticos (3,-1) se indican con triángulos y los puntos críticos (3,-3) con círculos rellenos.



con $3 \leq n \leq 6$ se estabilizan mediante la formación de uno y dos enlaces monohidruros e interacciones no covalentes de tipo van der Waals con las moléculas de hidrógeno.

Realizamos un análisis de frecuencias vibracionales para los puntos estacionarios localizados sobre la superficie de energía potencial del sistema de cobre –hidrógeno CuH_n con $n=3$. El complejo **1d**, que tiene forma de T, posee una frecuencia imaginaria de 672cm^{-1} y un valor propio negativo en su matriz hessiana, indicando que es un estado de transición (punto de silla de primer orden). Mientras, que los otros dos complejos, que se pueden ver en la figura 5, tienen todas las frecuencias reales y todos los valores propios positivos en su matriz hessiana, indicando que son mínimos sobre la superficie de energía potencial.



Efectuamos un cálculo de coordenadas intrínsecas (IRC, de sus siglas en inglés), y confirmamos que el estado de transición, complejo **1d**, que pertenece al grupo C_{2v} conecta los dos mínimos equivalentes en la superficie de energía potencial, figura 5,

que corresponden a un monohidruro de cobre coordinado a una molécula de hidrógeno y pertenecen al grupo C_{2v} . Solamente utilizamos un mínimo, complejo **1c**, para realizar el estudio de la superficie de densidad de carga, $\rho(r)$, debido a que los 2 son isómeros geométricos, solamente se intercambian los hidrógenos. El complejo **1c** tiene una energía de $-44678,1379922\text{eV}$ y el complejo **1d** tiene una energía de $-44676,3645587\text{eV}$.

- **COMPLEJOS DE COBRE –HIDRÓGENO IÓNICOS.**

Estas superficies de energía potencial (SEP) presentan varios puntos estacionarios. Localizamos sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre-hidrógeno iónicos CuH_n $1 \leq n \leq 6$ donde el estado de oxidación del cobre es +1, $\text{Cu}^{(I)}$, varios un punto estacionario, complejos **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2f** y **2g**, ver figura 6 y 8.

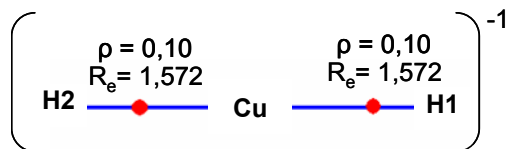
Sobre la superficie de energía potencial del sistema CuH_n con $n=2$ localizamos un punto estacionario, mínimo de geometría lineal con carga (-1), complejo **2a**. Sobre la superficie de energía potencial del sistema CuH_n con $n=3$ localizamos un punto estacionario, mínimo de geometría trigonal plana y carga (-2), complejo **2b**.

Localizamos sobre las superficies de energía potencial de los sistemas CuH_n con $n=4$ tres puntos estacionarios distintos, dos de los cuales se encuentran en la misma superficie de energía potencial, uno con geometría cuadrado plano que es un estado de transición con carga (-3), complejo **2c**, y un mínimo con carga (-3), complejo **2d**. El otro punto estacionario es un mínimo con carga (+1), complejo **2e**.

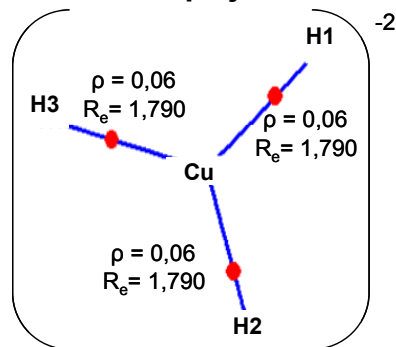
Realizamos un análisis de frecuencias vibracionales, para los puntos estacionarios localizados sobre la superficie de energía potencial del sistema de cobre –hidrógeno

FIGURA 6: Grafos moleculares de los complejos de cobre-hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ iónicos, $\text{Cu}^{(I)}$. Obtenidos con la función de onda B3LYP/DGDZVP y el programa AIM 2000. Los círculos rellenos corresponden a los puntos críticos (3,-1).

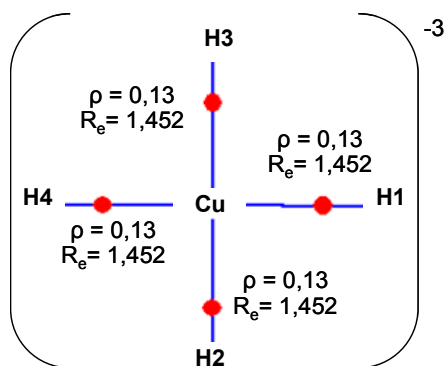
Complejo 2a



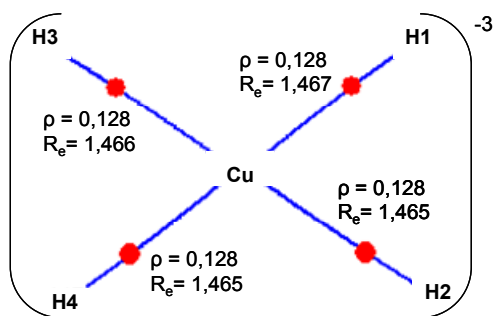
Complejo 2b



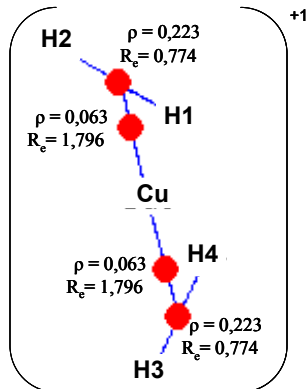
Complejo 2c



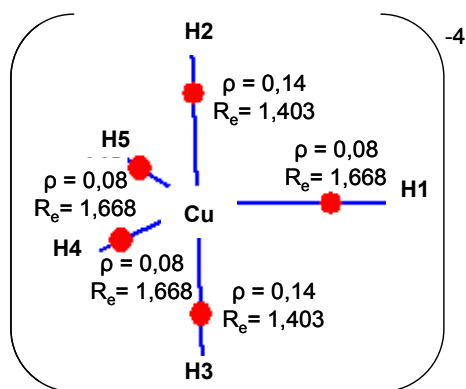
Complejo 2d



Complejo 2e



Complejo 2f



Complejo 2g

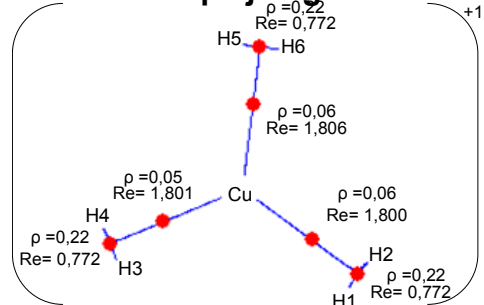


FIGURA 7: Grafos moleculares de los complejos de cobre-hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ iónicos, $\text{Cu}^{(II)}$. Obtenidos con la función de onda B3LYP/DGDZVP y el programa AIM 2000. Los círculos rellenos corresponden a los puntos críticos (3,-1).

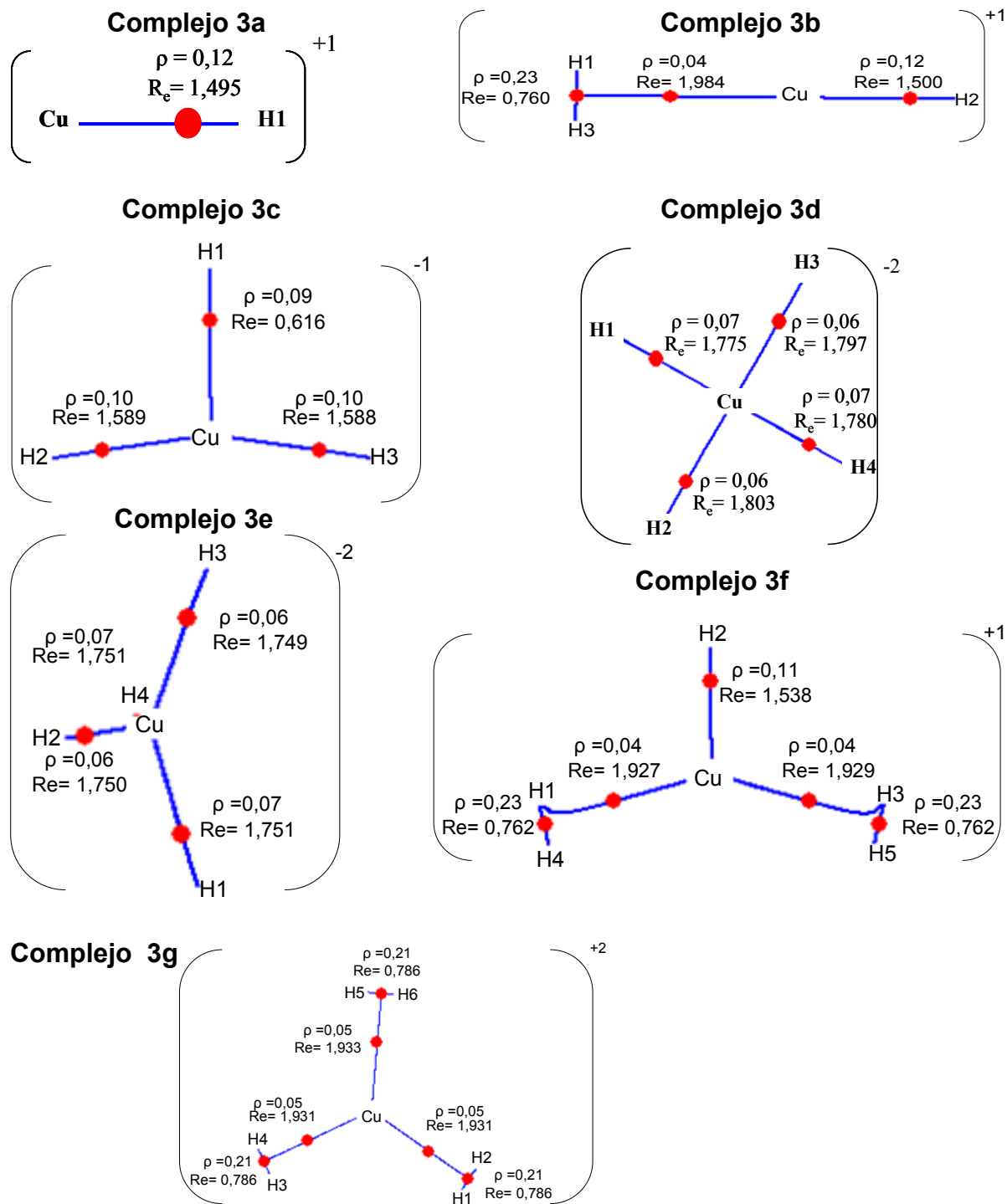
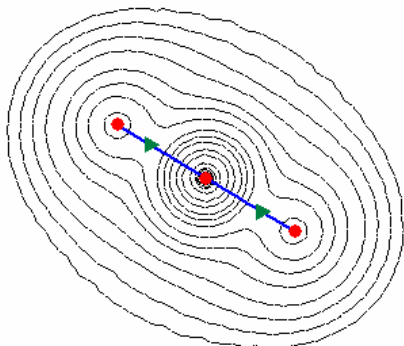
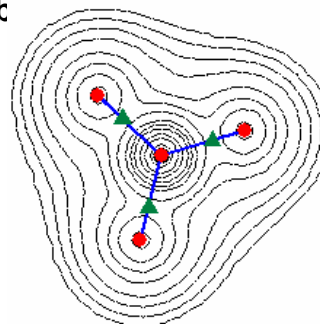


Figura 8: Mapas de contorno de la densidad de carga, $\rho(r)$, para los complejos de cobre – hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ iónicos, $\text{Cu}^{(II)}$. Obtenidos con la función de onda B3LYP/DGDZVP y el programa AIM 2000. Los puntos críticos (3,-1) se indican con triángulos y los puntos críticos (3,-3) con círculos rellenos.

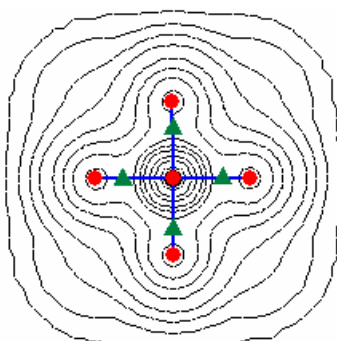
Complejo 2a



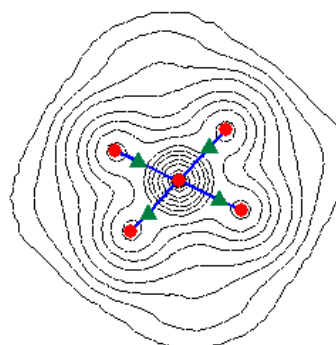
Complejo 2k



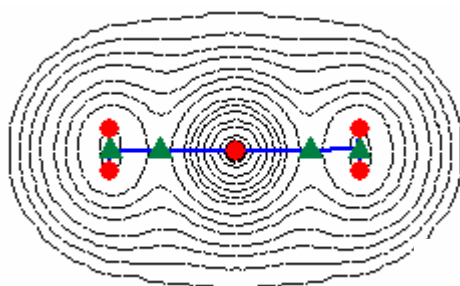
Complejo 2c



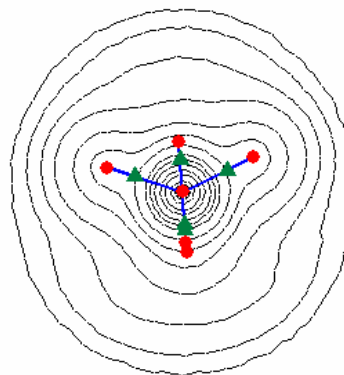
Complejo 2d



Complejo 2e



Complejo 2f



Complejo 2g

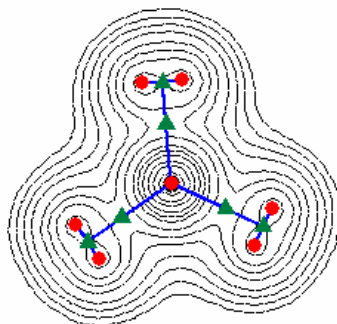
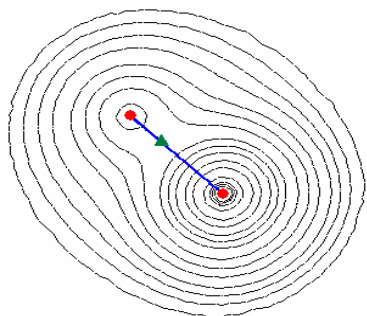
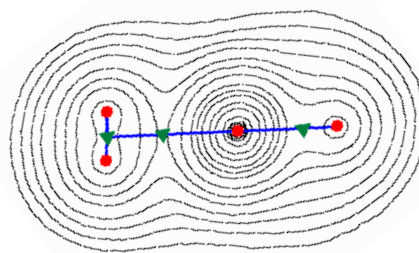


Figura 9: Mapas de contorno de la densidad de carga, $\rho(r)$, para los complejos de cobre – hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ iónicos, $\text{Cu}^{(II)}$. Obtenidos con la función de onda B3LYP/DGDZVP y el programa AIM 2000. Los puntos críticos (3,-1) se indican con triángulos y los puntos críticos (3,-3) con círculos rellenos.

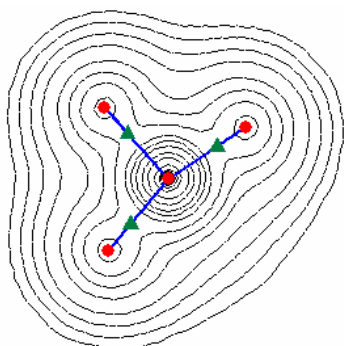
Complejo 3a



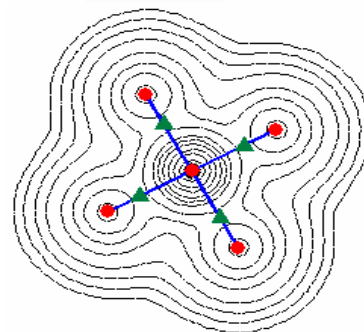
Complejo 3b



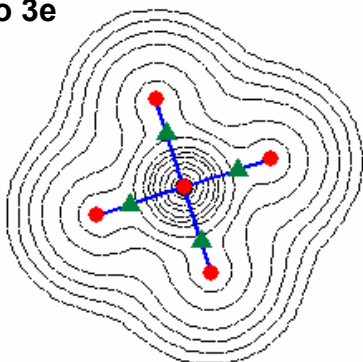
Complejo 3c



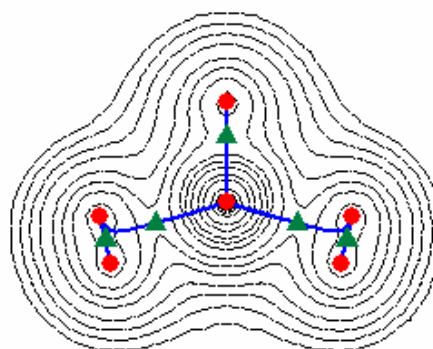
Complejo 3a



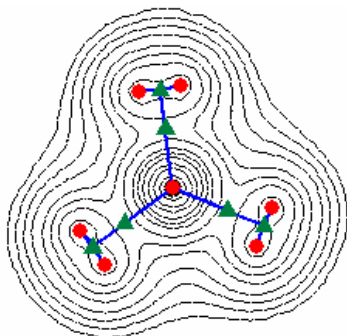
Complejo 3e



Complejo 3f



Complejo 3g



CuH_n con $n=4$ y carga (-3). El complejo **2c** posee una frecuencia imaginaria de 308cm^{-1} y un valor propio negativo en su matriz hessiana, indicando que es un estado de transición (puntos de silla de primer orden). Mientras, que el complejo **2d**, tienen todas las frecuencias reales y todos los valores propios positivos en su matriz hessiana, indicando que es un mínimo sobre la superficie de energía potencial.

Sobre la superficie de energía potencial del sistema CuH_n con $n=5$ localizamos un punto estacionarios, con carga (-4) y geometría bipiramide trigonal, complejos **2f**. Analizando las frecuencias vibracionales para el punto estacionario localizado, indican que es un estado de transición (punto de silla de primer orden). Debido a que tiene una frecuencia imaginaria de 160cm^{-1} y un valor propio negativo en su matriz hessiana.

Localizamos sobre la superficie de energía potencial del sistema CuH_n con $n=6$ un punto estacionarios, mínimo con carga (+1), complejo **2g**.

Localizamos sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre-hidrógeno CuH_n , $1 \leq n \leq 6$ iónicos, donde el estado de oxidación del cobre es +2, $\text{Cu}^{(II)}$, únicamente un punto estacionario, complejos **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e**, **3f** y **3g**, ver figuras 7 y 9.

Localizamos sobre la superficie de energía potencial del sistema CuH_n con $n=1$ únicamente un punto estacionario, mínimo con carga (+1), complejo **3a**. Sobre las superficies de energía potencial de los sistemas CuH_n con $n=3$ localizamos dos puntos estacionarios distintos, mínimos con cargas (+1 y -1), complejos **3b** y **3c**.

Sobre la superficie de energía potencial del sistema CuH_n con $n=4$ localizamos dos puntos estacionarios, con carga (-2), un estado de transición con geometría cuadrado plano y un mínimo, complejos **3d** y **3e**. Realizamos un análisis de frecuencias vibracionales, para los puntos estacionarios localizados sobre la superficie de energía

potencial del sistema CuH_n con $n=4$ y carga (-2). El complejo **3d** posee una frecuencia imaginaria de 404cm^{-1} y un valor propio negativo en su matriz hessiana, indicando que es un estado de transición (puntos de silla de primer orden). Mientras, que el complejo **3e**, tienen todas las frecuencias reales y todos los valores propios positivos en su matriz hessiana, que indican un mínimo sobre la superficie de energía potencial.

Localizamos sobre la superficie de energía potencial del sistema CuH_n con $n=5$ un punto estacionarios, mínimo con carga (+1), complejo **3f**.

Sobre la superficie de energía potencial del sistema CuH_n con $n=6$ localizamos un punto estacionarios, mínimo con carga (+1), complejo **3g**.

1.3 ANÁLISIS DE LAS TENDENCIAS EN CUATRO PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS COMPLEJOS DE COBRE –HIDRÓGENO.

En el anexo 1, reportamos los valores de ocho propiedades fisicoquímicas calculadas: R_e , ángulo de enlace, E , μ , ω_e , D_e , AE y PI , para los distintos puntos estacionarios localizados sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre - hidrógeno neutros e iónicos CuH_n $1 \leq n \leq 6$, con el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. Con base en los resultados obtenidos con este nivel de teoría, analizamos las tendencias de cuatro propiedades PI , μ , E y D_e , de los distintos puntos energéticamente estables.

Al aumentar el número de hidrógenos coordinados al metal, podemos observar que cuando el número de hidrógenos coordinados es impar CuH_n con $n=1, 3$ y 5 , el estado de oxidación del cobre es +1, complejos **1a**, **1c** y **1f**, ver figura 3 página 37, y se presenta un fragmento monohidruro, con valores de longitud de enlace entre $1,47$ y $1,49\text{Å}$. Mientras que cuando es par CuH_n con $n=2, 4$ y 6 , el estado de oxidación del

cobre es +2, complejos **1b**, **1e**, **1g**, ver figura 3, y se presenta un fragmento dihidruro, con valores de longitud de enlace cobre –hidrógeno entre 1,528 y 1,534 Å, ver tabla 2.

Tabla2. Parámetros geométricos de los distintos puntos estacionarios CuH_n $1 \leq n \leq 6$ Longitud de enlace en Ångstrom, ángulos en grados. Calculados con el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP.

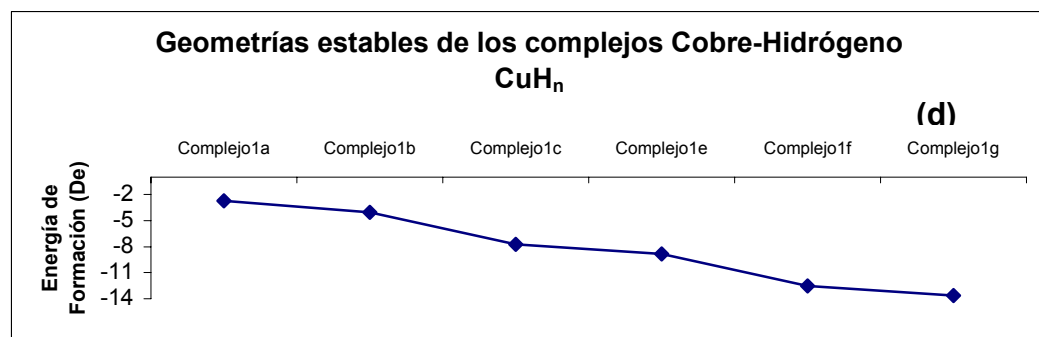
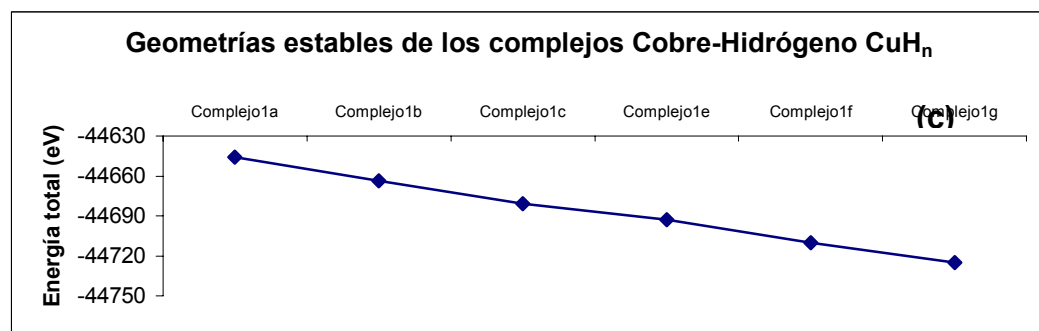
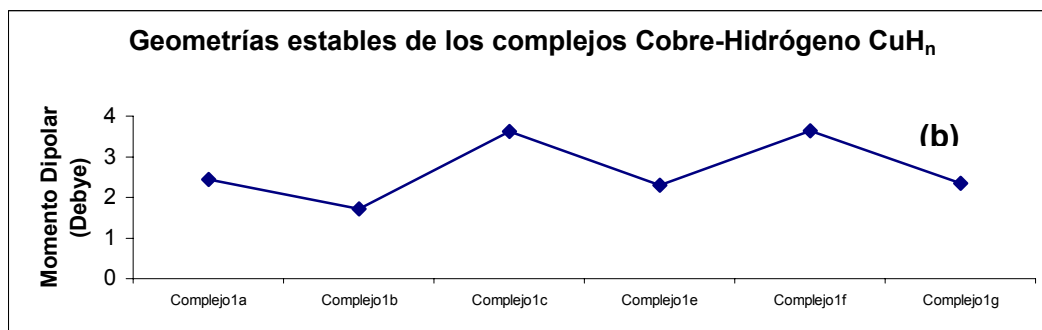
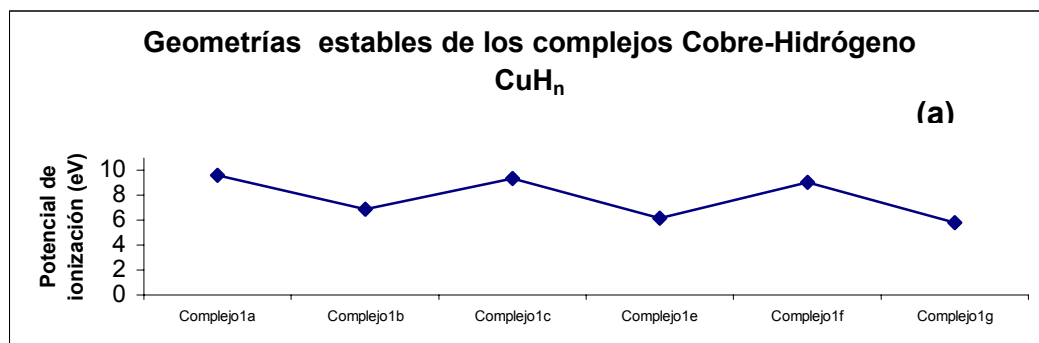
Propiedades	Complejos						
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
Cu-H1	1,476	1,529	1,926	1,526	2,671	1,917	2,628
Cu-H2		1,529	1,926	1,413	2,671	1,927	2,628
Cu-H3			1,491	1,526	1,530	3,449	1,534
Cu-H4					1,528	1,492	1,528
Cu-H5						2,944	2,952
CuH6							3,483
\angle H1-Cu-H2		123,0	168,654	80,8	15,815	22,8	15,7
\angle H2-Cu-H3			168,654	80,8	118,402	60,3	106,8
\angle H1-Cu-H4					119,094	167,0	117,8
\angle H1-Cu-H5						92,9	135,3
\angle H6-Cu-H3							174,0

- **ANÁLISIS DE LAS TENDENCIAS CON EL NIVEL DE TEORÍA B3LYP/DGDZVP DE LOS COMPLEJOS DE COBRE -HIDRÓGENO CuH_n $1 \leq n \leq 6$.**

En relación con el comportamiento del potencial de ionización de los puntos energéticamente estables de cobre –hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$, figura 10a, observamos que es más fácil sacar un electrón de los complejos **1b**, **1e** y **1g**, que poseen menor potencial de ionización valores de ~6eV, que de los complejos **1a**, **1c** y **1f**, que tienen valores de ~9eV.

La figura 10b, indica que el momento dipolar, que es producto de la carga por la longitud de enlace, no exhibe un comportamiento característico a medida que aumenta el número de hidrógenos coordinados al centro metálico, los complejos **1a**, **1e** y **1g** tienen valores de ~2,3, mientras que los complejos **1c** y **1f** tienen valores de 3,6 y el complejo

FIGURA 10: Propiedades fisicoquímicas calculadas con el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. (a) PI (b) μ (c) E (d) D_e .



1b tiene un valor de 1,717 que se sale del comportamiento que obedecen los demás valores. Debido a que el momento dipolar de una molécula poliatómica, depende tanto de la polaridad del enlace como de su geometría.

Con respecto a la energía total de los puntos energéticamente estables de cobre – hidrógeno estudiados, se puede observar en la figura 10c, que a medida que aumenta el número de hidrógenos coordinados al centro metálico, la energía disminuye y los complejos se vuelven más estables.

La energía de formación disminuye (se hace más negativa) a medida que aumenta el número de hidrógenos coordinados al átomo de cobre, mostrada en la figura 10d, para los puntos energéticamente estables de CuH_n , indicándonos que el complejo **1g** (CuH_6) es el que posee la mayor estabilidad. La energía de formación se refiere a la estabilidad del complejo.

2. ESTUDIO DEL ENLACE QUÍMICO DE LOS COMPLEJOS DE COBRE-HIDRÓGENO CuH_n $1 \leq n \leq 6$.

Hicimos un análisis topológico de la superficie de densidad de carga, $\rho(r)$, de los distintos puntos energéticamente estables y estados de transición sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre-hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ neutros e iónicos y localizamos los puntos críticos (3,-1).

Según la teoría de AIM, un punto crítico (3,-1) o punto crítico de enlace que se localiza entre dos núcleos próximos, indica inequívocamente la presencia de enlace químico entre ellos. De acuerdo con los valores para la densidad de carga, $\rho(r)$, en los puntos críticos (3,-1) los enlaces químicos se clasifican en covalentes ($>0,10$), y en no covalentes ($\sim 0,01$).

2.1 ESTUDIO DE LA DENSIDAD DE CARGA EN LOS PUNTOS CRÍTICOS (3,-1) DE LOS COMPLEJOS DE COBRE –HIDRÓGENO.

• COMPLEJOS DE COBRE –HIDRÓGENO NEUTROS

En el anexo 2, presentamos los valores de la densidad de carga, $\rho(r)$, el laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, la elipticidad, ϵ , la densidad local de energía, $Ed(r_c)$, los valores propios de la matriz hessiana, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, el cociente de los valores propios, λ_1/λ_3 , longitud de enlace, R_e y energía de formación D_e , para los puntos estacionarios localizados sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre – hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ neutros, calculadas utilizando el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. En la figura 3 presentamos los grafos moleculares y en la figura 4 los mapas de contorno de la densidad de carga, $\rho(r)$, para los distintos puntos energéticamente estables y estados de transición sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre –hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ neutros.

Examinando los valores de la densidad de carga, $\rho(r)$, podemos observar que, el enlace entre el átomo de cobre e hidrógeno, que está presente en los complejos **1a**, **1c** y **1f**, , ver figura 3 página 37, con un valor de densidad de carga, $\rho(r)$, en el punto crítico de enlace, de 0,12u.a. y en los complejos **1b**, **1e** y **1g**, , ver figura 3, donde hay dos átomos de hidrógeno enlazados al átomo de cobre con un valor de densidad de carga, $\rho(r)$, de 0,11u.a., es un enlace covalente según Bone, R. y Bader, R. [39].

La densidad de carga, $\rho(r)$, entre los átomos de hidrógeno en los complejos **1c**, **1e**, **1f** y **1g**, , ver figura 3, es de 0,23 u.a. y 0,24u.a. que indica la presencia de enlace covalente. Mientras que los valores de la densidad de carga, $\rho(r)$, en los puntos críticos de enlace intermolecular, es decir entre (el fragmento monohidruro o dihidruro) y la molécula de

hidrógeno están en el rango de 0,01 y 0,04u.a. lo que indica la estabilización mediante un enlace no covalente de tipo van der waals.

En el complejo **1d**, ver figura 3 página 37, hay tres enlaces entre el átomo de cobre e hidrógeno con valores de densidad de carga, $\rho(r)$, en los puntos crítico de enlace de 0,12u.a. y 0,14 u.a, característicos de un enlace covalente.

El punto crítico (3,-1) de enlace intermolecular entre el monohidruro de cobre y la molécula de hidrógeno H-Cu...H-H del complejo **1f**, donde la densidad de carga, $\rho(r)$, es nula y la distancia cobre –hidrógeno es 2,944Å, indica que a medida que aumenta la longitud de enlace disminuye la densidad de carga, $\rho(r)$, y que además es un típico aducto de van der Waals.

Las figuras 3 y 4, muestran que en los complejos **1a**, **1c** y **1f**, ver figura 4 y página 38, hay una trayectoria de enlace entre el átomo de cobre y el punto crítico del átomo de hidrógeno. Y en los complejos **1b**, **1e** y **1g**, ver figura 4, hay dos trayectorias de enlace entre el átomo de cobre y el punto crítico del átomo de hidrógeno.

En el complejo **1c**, ver figura 4, hay una trayectoria de enlace (conexión directa) entre el átomo de cobre y el punto crítico de entre los dos átomos de hidrógeno en la mitad del H₂. Mientras que en los complejos **1e**, **1f** y **1g**, ver figura 4, la trayectoria de enlace esta entre el átomo de cobre y uno de los átomos de la molécula de hidrógeno.

El laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, nos indica como cambia la densidad de carga, $\rho(r)$, en el espacio y sus valores no tienen una tendencia específica. Sin embargo, siguen un patrón que obedece la electronegatividad de los átomos implicados ya que el punto crítico es desplazado de las zonas de concentración de carga. En los distintos puntos energéticamente estables y estados de transición sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre-hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$, se ve

claramente este efecto, el hidrógeno mueve la frontera interatómica hacia sí, trasladando el punto crítico.

Los valores del laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, de los complejos de cobre – hidrógeno $1 \leq n \leq 6$ neutros, nos indica que las zonas donde se hacen más concentrada la carga, son las regiones del espacio en las que los valores del laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, es negativa y se presenta en los puntos críticos entre los átomos de hidrógeno, complejos **1c**, **1e**, **1f** y **1g**, ver figura 3 y página 37, donde el laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, presenta valores entre -0,85 y -0,92.

Las zonas de mayor dispersión de carga en las cuales los valores del laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, son positivos y elevados entre 0,01 y 0,19 se encuentran a lo largo de la trayectoria de enlace entre el monohidruro y la molécula de hidrógeno, que se pueden observar en los complejos **1c**, **1e**, **1f** y **1g**, ver figura 3. El valor del laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, en el enlace entre el átomo de cobre e hidrógeno de todos los complejos esta en el rango entre 0,01 y 0,06.

Los valores de elipticidad (ϵ), que es una propiedad electrónica que mide el grado de concentración de la densidad de carga, $\rho(r)$, en los alrededores de un punto crítico determinado. Los valores de ϵ entre los dos átomos de hidrógeno son menores están entre 0,01–0,00, indicando un enlace σ , simétrico con respecto al eje internuclear; además los valores de las curvaturas $\lambda_1=\lambda_2$, indican un enlace covalente [40]. En los enlaces entre el monohidruro de cobre y la molécula de hidrógeno H-Cu•••H-H se observan los valores más altos de, ϵ , mostrando una mayor tendencia del enlace a acumularse en el plano.

Los valores de la ϵ en los fragmentos monohidruro, presentes en los complejos **1a**, **1c** y **1f**, ver figura 3 y página 37, tienden a cero 0,01–0,00, indicando enlace covalentes.

Mientras que en los fragmentos dihidruro complejos **1b**, **1e** y **1g**, ver figura 4 y página 38, los valores están entre 0,04 – 0,03 .

Otra propiedad electrónica es la densidad local de energía $Ed(r_c)$, anexo 2, cuyos valores en los puntos críticos (3,-1) indican la estabilidad del enlace (cuanto mayor es su valor absoluto). Los enlaces covalentes entre los dos átomos de hidrógeno tienen los valores absolutos más grandes de $Ed(r_c)$, indicando que son los enlaces más estables. Mientras en el punto crítico (3,-1) entre el monohidruro de cobre y la molécula de hidrógeno H-Cu•••H-H presentan los valores más bajos y negativos de $Ed(r_c)$ indicando una débil estabilidad del enlace. Los fragmentos monohidruro y dihidruro poseen valores absolutos medios de $Ed(r_c) = 0,071 - 0,112$.

• COMPLEJOS DE COBRE –HIDRÓGENO IÓNICOS

En los anexos 5 y 6, presentamos los valores de la densidad de carga, $\rho(r)$, el laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, la elipticidad, ε , la densidad local de energía, $Ed(r_c)$, los autovalores de la matriz hessiana, λ_1 , λ_2 , λ_3 , el cociente de los autovalores, λ_1/λ_3 , longitud de enlace, R_e y energía de formación D_e , para los distintos puntos energéticamente estables y estados de transición sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre –hidrógeno ionizados, calculados utilizando el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. En las figuras 6 y 7 presentamos los grafos moleculares y en las figuras 8 y 9 los mapas de contorno de la densidad de carga, $\rho(r)$, para los distintos puntos energéticamente estables y estados de transición sobre las superficies de energía potencial de los sistemas de cobre –hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ iónicos.

La densidad de carga, $\rho(r)$, en el enlace entre el átomo de cobre e hidrógeno, que está presente en los complejos **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2f**, **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e** y **3f**, ver figuras 6 y 7

páginas 41 y 42, esta entre 0,06u.a.-0,14u.a.; el enlace entre el átomo de cobre e hidrógeno presente en los complejos **2a**, **2c**, **2d**, **2f**, **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e**, ver figuras 6 y 7, es un enlace covalente según Bone, R. y Bader, R. [39] mientras que los enlaces entre el átomo de cobre e hidrógeno en los complejos **2b**, **3d** y **3e**, ver figuras 6 y 7, tienen valores de densidad de carga, $\rho(r)$, de 0,06 y 0,07u.a. que según Bone, R. y Bader deberían ser enlace no covalente de tipo van der Waals.

La densidad de carga, $\rho(r)$, en punto crítico de enlace entre los dos átomos de hidrógeno, presente en los complejos **2e**, **2g**, **3b**, **3f**, y **3g**, ver figuras 6 y 7 página 41 - 42, es la más alta de 0,21u.a. y 0,23u.a., que indica la presencia de enlace covalente y se mantiene estabilizada con el monohidruro de cobre o el átomo de cobre mediante interacciones no covalentes de tipo van der Waals, que tienen unos valores de densidad de carga, $\rho(r)$, en el punto crítico de enlace intermolecular entre 0,04u.a. y 0,06u.a..

Las figuras 8 y 9 página 43-44, muestran que en los complejos **2a**, **2b**, **2c**, **2f**, **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e** y **3f**, hay trayectorias de enlace entre el átomo de cobre y el punto crítico entre los átomos de hidrógeno.

En los complejos **2e**, **2g**, **3b**, y **3g**, ver figura 8 y 9 página 43-44, hay una trayectoria de enlace (conexión directa) entre el átomo de cobre y el punto crítico de la molécula de hidrógeno en la mitad del H₂. Mientras, que en el complejo **3f** la trayectoria de enlace está entre el átomo de cobre y el punto crítico de uno de los átomos de la molécula de hidrógeno.

Las zonas de mayor dispersión de carga en las cuales los valores del laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, son positivos y elevados entre 0,13 y 0,21 están a lo largo de la trayectoria de enlace entre el átomo de cobre y la molécula de hidrógeno, que se pueden observar en los complejos **2e**, **2g**, **3f** y **3g**, ver figura 6 y 7. El valor del

laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, en el enlace entre el átomo de cobre e hidrógeno de todos los complejos varían entre -0,05 y 0,14.

Los valores de ϵ , en los enlaces entre los átomos de cobre e hidrógeno son los menores y están entre 0,00 -0,08. Las ϵ de 0,00 y algunas de 0,01 indican un enlace σ , simétrico con respecto al eje internuclear; además los valores de las curvaturas λ_1 y λ_2 son muy similares, indicando un enlace covalente. Mientras que otras ϵ entre los átomos de cobre e hidrógeno de 0,01 y mayores, indican enlaces no covalentes.

En el punto crítico de enlace entre el monohidruro de cobre y la molécula de hidrógeno H-Cu•••H-H se observan los valores más altos de ϵ , entre 0,57- 1,13 mostrando una mayor tendencia del enlace a acumularse en el plano.

Los valores de ϵ en los enlaces entre los dos átomos de hidrógeno presente en los complejos **2e**, **2g**, **3b**, **3f** y **3g**, ver figura 6 y 7 página 41-42, tienden a cero 0,01- 0,03, corroborando la covalencia del enlace.

Los valores de la densidad local de energía $Ed(r_c)$, nos indican que el enlace covalente entre los átomos de hidrógeno presentan los valores absolutos más grandes de $Ed(r_c)$, indicando que forman los enlaces más estables. Mientras en el punto crítico de enlace entre el monohidruro de cobre y la molécula de hidrógeno H-Cu•••H-H se presentan los valores más bajos de $Ed(r_c)$ que indican una débil estabilidad del enlace. Los enlaces entre el átomo de cobre e hidrógeno poseen valores absolutos medios de $Ed(r_c)$ 0,022- 0,09.

CONCLUSIONES

Con base en nuestros resultados podemos concluir que:

Los métodos mecano-cuánticos y el análisis topológico de la densidad de carga son una herramienta poderosa para el estudio del enlace químico de los complejos cobre – hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$.

Los resultados obtenidos indican que el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP esta en buen acuerdo con los valores experimentales para el monohidruro y el dihidruro de cobre reportados [10,12,13,15].

En los complejos de cobre-hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ neutros, la energía de formación disminuye a medida que se aumentan los átomos de hidrógeno coordinados al metal.

Los complejos neutros con número par presentan un fragmento dihidruro, mientras que los complejos con número impar uno monohidruro.

Los complejos CuH_n con $n=1,2$ monohidruro y dihidruro, tienen una densidad de carga, $\rho(r)$, en el rango de 0,11-0,12 u.a., que indica que son covalentes mientras que con $3 \leq n \leq 6$ son del tipo $\text{H}_n\text{Cu}\cdots(\text{H}_2)_m$ (donde m $1 \leq m \leq 2$ son las moléculas de hidrógeno), con interacciones no covalentes del tipo van der Waals entre el monohidruro o el dihidruro y las moléculas de H_2 ya que la densidad de carga, $\rho(r)$, en el punto crítico de enlace intermolecular esta entre 0,01 u.a. y 0,04u.a.

El átomo de cobre, en los complejos de cobre –hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ iónicos, coordina hasta cinco hidruros.

En los complejos con CuH_n $1 \leq n \leq 6$ iónicos, los enlaces entre los átomos de cobre e hidrógeno, además de ser covalentes son del tipo van der Waals, debido a que tienen una densidad de carga, $\rho(r)$, en el rango de 0,06 -0,14 u.a..

El enlace intermolecular entre el monohidruro de cobre y la molécula de hidrógeno $\text{H-Cu}\cdots(\text{H}_2)$ y entre el átomo de cobre y la molécula de hidrógeno $\text{Cu}\cdots(\text{H}_2)_m$, en los complejos iónicos, tiene valores de densidad de carga, $\rho(r)$, en el punto crítico de enlace que están entre 0,04u.a. y 0,06u.a., característico de un enlace no covalente de tipo van der Waals.

RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se recomienda:

Hacer un estudio mecanocuántico de la estructura y el enlace químico de los complejos de AgH_n y AuH_n con $1 \leq n \leq 6$ y realizar una comparación con los complejos de cobre-hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$.

ANEXOS

ANEXO 1: Propiedades fisicoquímicas de los complejos de cobre-hidrógeno CuH_n con $1 \leq n \leq 6$, momento dipolar en Debye, μ , energía total, E, energía de formación, De, afinidad electrónica, AE, y potencial de ionización, PI, (eV) frecuencia, ω_e , (cm^{-1}), parámetro geométrico: longitud de enlace, Re, (Å) y ángulos en grados. Calculadas con el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP.

		Complejos						
		1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
Estado electrónico		$^1\Sigma$	2B_2	1A	1A_1	2A	1A	2A
E. de oxidación del Cu		1	2	1	3	2	1	2
Energía total		-44645,8929205	-44663,4745477	-44678,1379922	-44676,3645587	-44692,8975071	-44710,1599801	-44724,9221533
μ		2,443	1,717	3,622	1,094	2,301	3,636	2,348
De		-2,71	-4,05	-7,91	6,14	-8,86	-12,50	-13,65
AE		-0,11	2,36	-0,42	1,35	1,17	-0,30	-
PI		9,63	6,87	9,37	7,59	6,19	9,06	5,82
Cu-H ₁		1,476	1,529	1,492	1,526	2,671	1,917	2,628
Cu-H ₂			1,529	1,918	1,413	0,743	0,758	0,744
Cu-H ₃				1,915	1,526	1,530	3,449	1,534
Cu-H ₄						1,528	1,492	1,528
Cu-H ₅							2,944	3,483
Cu-H ₆								2,952
∠	H ₁ -Cu-H ₂		123,0	168,5	80,8	85,9	79,3	90,7
∠	H ₁ -Cu-H ₃			168,6	80,8	102,6	83,1	91,1
∠	H ₃ -Cu-H ₄					119,1	167,0	117,8
∠	H ₄ -Cu-H ₅						100,1	77,3
∠	H ₄ -Cu-H ₆							68,0
ω_e (cm^{-1})		1889	636	377	-672	82	21	46
			1624	417	696	140	76	77
			1760	440	798	171	120	86
				779	1792	189	163	163
				1893	1876	299	210	170
				4133	2186	631	391	181
						1630	411	202
						1755	448	221
						4404	781	249
							1894	325
							4135	633
							4424	1630
								1751
								4401
								4423

ANEXO 2: Valores para la densidad de carga, $\rho(r)$, (e/a_0^3), el laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, (e/a_0^5), la elipticidad (ξ), la densidad local de energía, $Ed(r_c)$, (hartree/ a_0^3), parámetro geométrico (longitud de enlace en Å) y energía de formación (De) calculados con la función de onda B3LYP/DGDZVP para los distintos puntos energéticamente estables de los sistemas de cobre-hidrógeno CuH_n , $1 \leq n \leq 6$ neutros.

Complejos	enlace	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ξ	λ_1	λ_2	λ_3	$ \lambda_1/\lambda_3 $	Ed(r)	Re (Å)	De (eV)
1a	Cu-H	0,12	0,04	0,00	-0,22	-0,22	0,49	0,46	-0,086	1,476	-2,713
1b	Cu-H1	0,11	0,04	0,04	-0,20	-0,19	0,43	0,46	-0,072	1,529	-4,049
	Cu-H2	0,11	0,04	0,04	-0,20	-0,19	0,43	0,46	-0,072	1,529	
1c	Cu...H1-H3	0,04	0,19	0,90	-0,06	-0,03	0,27	0,20	-0,009	1,926	-7,719
	Cu-H2	0,12	0,05	0,01	-0,21	-0,21	0,48	0,45	-0,083	1,491	
	H1-H3	0,23	-0,85	0,01	-0,80	-0,80	0,75	1,08	-0,216	0,758	
1d	Cu-H1	0,12	0,06	0,00	-0,19	-0,19	0,43	0,44	-0,075	1,526	-5,946
	Cu-H2	0,14	-0,07	0,01	-0,29	-0,29	0,50	0,58	-0,112	1,413	
	Cu-H3	0,12	0,06	0,00	-0,19	-0,19	0,43	0,44	-0,075	1,526	
1e	Cu...H1-H2	0,01	0,04	0,24	-0,01	-0,01	0,05	0,14	0,003	2,671	-8,859
	H1-H2	0,24	-0,92	0,00	-0,85	-0,85	0,77	1,09	-0,230	0,743	
	Cu-H3	0,11	0,04	0,03	-0,20	-0,19	0,43	0,46	-0,072	1,530	
	Cu-H4	0,11	0,04	0,03	-0,20	-0,19	0,43	0,46	-0,072	1,528	
1f	Cu...H1-H2	0,04	0,19	0,89	-0,06	-0,03	0,27	0,20	-0,010	1,917	-12,502
	H1-H2	0,23	-0,85	0,01	-0,80	-0,80	0,75	1,08	-0,216	0,758	
	Cu-H5	0,00	0,01	0,24	0,00	0,00	0,02	0,17	0,001	2,944	
	Cu-H4	0,12	0,05	0,01	-0,21	-0,21	0,48	0,45	-0,083	1,492	
	H5-H3	0,24	-0,92	0,00	-0,85	-0,85	0,77	1,10	-0,231	0,742	
1g	Cu...H1-H2	0,01	0,03	0,78	-0,01	0,00	0,05	0,16	0,002	2,628	-13,645
	H1-H2	0,24	-0,92	0,00	-0,85	-0,85	0,77	1,09	-0,230	0,744	
	Cu-H3	0,11	0,05	0,03	-0,19	-0,19	0,43	0,45	-0,071	1,534	
	Cu-H4	0,11	0,04	0,03	-0,20	-0,19	0,43	0,46	-0,073	1,528	
	Cu...H6-H5	0,01	0,01	0,36	0,00	0,00	0,02	0,21	0,000	2,952	
	H6-H5	0,24	-0,91	0,00	-0,83	-0,83	0,76	1,10	-0,227	0,742	

ANEXO 3: Propiedades fisicoquímicas de los complejos de cobre-hidrógeno CuH_n con $1 \leq n \leq 6$ iónicos, momento dipolar en Debye, μ , energía total, E, Energía de formación, De, (eV), frecuencia, ω_e , (cm⁻¹), parámetro geométrico: longitud de enlace, Re, (Å) y ángulos en grados. Calculadas con el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP.

Propiedades	Complejos						
	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g
Carga neta del complejo	-1	-2	-3	-3	1	-4	1
Estado	1-A1	1-A	1-A'	1A'	1-A	1-A1'	1-A
μ	0,002	0,001	0,011	0,011	0,009	0,001	0,005
Energía total	-44663,208	-44672,645	-44673,163	-44673,177	-44686,709	-44672,575	-44719,105
De	-6,409	-2,226	10,875	10,861	-2,671	25,083	-7,827
Cu-H1	1,572	1,790	1,452	1,467	1,792	1,668	1,847
Cu-H2	1,572	1,790	1,452	1,465	1,797	1,403	1,843
Cu-H3		1,790	1,452	1,466	1,797	1,403	1,846
Cu-H4			1,452	1,465	1,796	1,668	1,842
Cu-H5						1,668	1,846
Cu-H6							1,847
\angle H1-Cu-H2	180	120	90	72	25	90	24
\angle H2-Cu-H3		120	180	180	165	180	120
\angle H1-Cu-H4			180	180	164	120	121
\angle H1-Cu-H5						120	144
\angle H2-Cu-H6							120
ω_e (cm ⁻¹)	697	460	308i	499	136	160i	206
	1571	465	709	767	194	280	208
	1680	562	1076	922	211	284	273
		891	1084	1466	665	563	326
		902	1453	1616	706	565	351
		1042	1970	1879	920	1113	358
			1970	1935	926	1113	583
			2003	2043	3919	1129	587
			2443	2409	3931	2123	613
						2124	856
						2160	857
						2739	859
							3939
							3942
							3950

ANEXO 4: Propiedades fisicoquímicas de los complejos de cobre-hidrógeno CuH_n con $1 \leq n \leq 6$ iónicos, momento dipolar en Debye, μ , energía total, E, Energía de formación, De, (eV), frecuencia, ω_e , (cm⁻¹), parámetro geométrico: longitud de enlace, Re, (Å) y ángulos en grados. Calculadas con el nivel de teoría B3LYP/DGDZVP.

Propiedades	Complejos						
	3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g
Carga neta del complejo	1	0	1	-2	-2	1	2
Estado	2- Σ	2-B2	2-A1	2-A'	2-A	2-A	2-A
Momento dipolar	0,850	1,717	1,552	0,032	0,011	1,319	0,011
Energía total	-44636,267	-44677,719	-44668,772	-44687,486	-44687,664	-44701,098	-44700,391
Energía enlace	6,913	-20,920	1,646	-3,447	-3,626	-3,440	10,887
Cu-H1	1,495	1,616	2,021	1,775	1,751	1,966	1,974
Cu-H2		1,589	1,500	1,803	1,749	1,538	1,971
Cu-H3		1,588	2,021	1,797	1,749	1,966	1,973
Cu-H4				1,780	1,751	2,017	1,971
Cu-H5						2,016	1,973
Cu-H6							1,973
\angle H1-Cu-H2		98,6	169,153	89,987	96,446	96,108	22,978
\angle H2-Cu-H3		162,6	169,153	179,928	95,857	96,357	120,139
\angle H3-Cu-H4				90,075	95,813	145,513	22,988
\angle H4-Cu-H2						118,127	143,124
\angle H2-Cu-H5							119,900
Frecuencia	1730	309	285	404i	442	146	275
		633	314	340	450	165	293
		668	516	531	482	180	296
		1338	661	533	482	223	300
		1524	1707	647	811	271	337
		1619	4140	779	891	445	349
				846	892	504	611
				880	930	663	618
				1131	1129	674	622
						1538	686
						4103	689
						4105	702
							3834
							3952
							3960

ANEXO 5: Valores para la densidad de carga, $\rho(r)$, (e/a_0^3), el laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, (e/a_0^5), la elipticidad (ξ), la densidad local de energía, $Ed(r_c)$, (hartree/ a_0^3), parámetro geométrico (longitud de enlace en Å) y energía de formación (De) calculados con la función de onda B3LYP/DGDZVP para los distintos puntos energéticamente estables de los sistemas de cobre-hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ iónicos.

Complejos	enlace	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ξ	λ_1	λ_2	λ_3	$ \lambda_1/\lambda_3 $	Ed(r)	Re (Å)
2a	Cu-H1	0,10	0,11	0,00	-0,15	-0,15	0,41	0,37	-0,060	1,572
	Cu-H2	0,10	0,11	0,00	-0,15	-0,15	0,41	0,37	-0,060	1,572
2b	Cu-H1	0,06	0,13	0,08	-0,08	-0,07	0,28	0,27	-0,022	1,790
	Cu-H2	0,06	0,13	0,08	-0,08	-0,07	0,28	0,27	-0,022	1,790
	Cu-H3	0,06	0,13	0,08	-0,08	-0,07	0,28	0,27	-0,022	1,790
2c	Cu-H1	0,13	0,10	0,01	-0,22	-0,22	0,54	0,41	-0,092	1,452
	Cu-H2	0,13	0,10	0,01	-0,22	-0,22	0,54	0,41	-0,092	1,452
	Cu-H3	0,13	0,10	0,01	-0,22	-0,22	0,54	0,41	-0,092	1,452
	Cu-H4	0,13	0,10	0,01	-0,22	-0,22	0,54	0,41	-0,092	1,452
2d	Cu-H1	0,13	0,09	0,01	-0,21	-0,21	0,52	0,41	-0,088	1,467
	Cu-H2	0,13	0,09	0,01	-0,21	-0,21	0,52	0,41	-0,088	1,465
	Cu-H3	0,13	0,09	0,01	-0,21	-0,21	0,52	0,41	-0,088	1,466
	Cu-H4	0,13	0,09	0,01	-0,21	-0,21	0,52	0,41	-0,089	1,465
2e	Cu...H1-H2	0,06	0,21	1,13	-0,75	-0,74	0,70	1,07	-0,021	1,748
	Cu...H3-H4	0,06	0,21	1,12	-0,75	-0,74	0,70	1,07	-0,021	1,755
	H1-H2	0,22	-0,79	0,02	-0,09	-0,04	0,34	0,26	-0,200	0,774
	H3-H4	0,22	-0,79	0,02	-0,09	-0,04	0,34	0,26	-0,200	0,774
2f	Cu-H1	0,08	0,11	0,04	-0,12	-0,11	0,34	0,34	-0,040	1,668
	Cu-H2	0,14	0,13	0,00	-0,25	-0,25	0,64	0,40	-0,102	1,403
	Cu-H3	0,14	0,13	0,00	-0,25	-0,25	0,64	0,40	-0,102	1,403
	Cu-H4	0,08	0,11	0,04	-0,12	-0,11	0,34	0,34	-0,040	1,668
	Cu-H5	0,08	0,11	0,04	-0,12	-0,11	0,34	0,34	-0,040	1,668
2g	Cu...H1-H2	0,06	0,21	1,09	-0,08	-0,04	0,32	0,25	-0,016	1,800
	H1-H2	0,22	-0,79	0,02	-0,75	-0,74	0,70	1,07	-0,202	0,772
	Cu...H3-H4	0,06	0,21	1,10	-0,08	-0,04	0,32	0,25	-0,016	1,801
	H3-H4	0,22	-0,79	0,02	-0,75	-0,74	0,70	1,07	-0,201	0,772
	Cu...H5-H6	0,06	0,20	1,09	-0,08	-0,04	0,32	0,24	-0,016	1,806
	H5-H6	0,22	-0,79	0,02	-0,75	-0,74	0,70	1,07	-0,201	0,772

ANEXO 6: Valores para la densidad de carga, $\rho(r)$, (e/a_0^3), el laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, (e/a_0^5), la elipticidad (ε), la densidad local de energía, $Ed(r_c)$, (hartree/ a_0^3), parámetro geométrico (longitud de enlace en Å) y energía de formación (De) calculados con la función de onda B3LYP/DGDZVP para los distintos puntos energéticamente estables de los sistemas de cobre-hidrógeno CuH_n $1 \leq n \leq 6$ iónicos.

Complejos	enlace	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ξ	λ_1	λ_2	λ_3	$ \lambda_1/\lambda_3 $	$Ed(r)$	Re (Å)
3a	Cu-H	0,12	-0,05	0,00	-0,23	-0,23	0,42	0,56	-0,086	1,495
3b	Cu...H2-H4	0,04	0,15	0,57	-0,05	-0,03	0,22	0,20	-0,005	1,984
	Cu-H3	0,12	-0,05	0,00	-0,23	-0,23	0,42	0,56	-0,086	1,500
	H2-H4	0,23	-0,84	0,02	-0,79	-0,78	0,73	1,09	-0,212	0,760
3c	Cu-H1	0,09	0,08	0,02	-0,14	-0,14	0,37	0,39	-0,048	1,616
	Cu-H2	0,10	0,10	0,01	-0,15	-0,15	0,39	0,38	-0,057	1,589
	Cu-H3	0,10	0,10	0,01	-0,15	-0,15	0,39	0,38	-0,057	1,588
3d	Cu-H1	0,07	0,11	0,01	-0,08	-0,08	0,28	0,31	-0,025	1,775
	Cu-H2	0,06	0,11	0,02	-0,08	-0,08	0,26	0,30	-0,022	1,803
	Cu-H3	0,06	0,11	0,02	-0,08	-0,08	0,26	0,30	-0,023	1,797
	Cu-H4	0,07	0,11	0,01	-0,08	-0,08	0,27	0,31	-0,025	1,780
3e	Cu-H1	0,07	0,12	0,01	-0,09	-0,09	0,29	0,30	-0,027	1,751
	Cu-H2	0,07	0,12	0,01	-0,09	-0,09	0,29	0,30	-0,027	1,749
	Cu-H3	0,07	0,12	0,00	-0,09	-0,09	0,29	0,30	-0,028	1,749
	Cu-H4	0,07	0,12	0,00	-0,09	-0,09	0,29	0,30	-0,027	1,751
3f	Cu...H1-H4	0,04	0,16	0,57	-0,05	-0,03	0,24	0,22	-0,007	1,927
	Cu-H2	0,11	0,00	0,00	-0,20	-0,20	0,40	0,50	-0,071	1,538
	Cu...H3-H5	0,04	0,16	0,57	-0,05	-0,03	0,24	0,22	-0,007	1,929
	H1-H4	0,23	-0,84	0,01	-0,79	-0,77	0,72	1,08	-0,210	0,762
	H3-H5	0,23	-0,83	0,01	-0,79	-0,77	0,72	1,08	-0,210	0,762
3g	Cu...H1-H2	0,05	0,14	0,60	-0,06	-0,04	0,24	0,26	-0,009	1,931
	H1-H2	0,21	-0,74	0,03	-0,70	-0,68	0,64	1,09	-0,184	0,786
	Cu...H3-H4	0,05	0,15	0,60	-0,06	-0,04	0,25	0,25	-0,009	1,931
	H3-H4	0,21	-0,74	0,03	-0,70	-0,68	0,64	1,09	-0,185	0,786
	Cu...H6-H5	0,05	0,13	0,61	-0,06	-0,04	0,23	0,27	-0,009	1,933
	H6-H5	0,21	-0,73	0,03	-0,69	-0,67	0,64	1,09	-0,183	0,786

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] BRESTENSKY, D.; HUSELAND, D.; MC. GETTIGAN, C.; STRYKER, J. Simplified, "one-pot" procedure for the synthesis of $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{CuH}]_6$ a stable copper hydride for conjugate reductions. *Tetrahedron Letters*, 29, **1988**, 3749.
- [2] BRESTENSKY, D.; STRYKER, J. Regioselective conjugate reduction and reductive silylation of α,β -unsaturated aldehydes using $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{CuH}]_6$. *Tetrahedron Letters*, 30, **1989**, 5677.
- [3] CHEN, J.; DAEUBLE, J.; BRESTENSKY, D.; STRYKER, J. Highly Chemoselective Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Ketones and Aldehydes to Unsaturated Alcohols Using Phosphine-Stabilized Copper(I) Hydride Complexes. *Tetrahedron*. 56, **2000**, 2153.
- [4] LIPSHUTZ, B.; CHRISMAN, W.; NOSON, K. Hydrosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CuH})]_6$. *Journal of Organometallic Chemistry*. 624, **2001**, 367.
- [5] REN, Y.; XU, X.; SUN, K; XU J. A new and effective method for providing optically active monosubstituted malononitriles: selective reduction of α,β -unsaturated dinitriles catalyzed by copper hydride complexes. *Tetrahedron: Asymmetry*. 16, **2005**, 4010.
- [6] RAO, V.; RAO, M.; RAO, P. Dissociation energy of the ground state of the CuH molecule. *J. Quant. Spectrosc. Radial*. 25, **1981**, 547.
- [7] CASOLARO, M.; CHELLI, M.; GINANNESCHI, M.; LASCHI, F.; MUNIZ-MIRANDA, M.; PAPINI, A.; SBRANA, G. Spectroscopic and potentiometric study of copper(II) complexes with L-histidyl-glycyl-L-histidyl-glycine in aqueous solution. *Spectrochimica Acta, Part A*. 55, **1999**, 1675.

[8] HANAOKI, A.; KAWASHIMA, T.; KONISHI, T.; TAKANO, T.; MABUCHI, D.; ODANI, A.; YAMAUCHI, O. Copper(II)–tripeptide complexes in aqueous solution. Effects of the C-terminal chelate ring size on the coordination structure of doubly deprotonated complex species. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 77, **1999**, 147.

[9] GEREGA, K.; KOZLOWSKI, H.; MASIUKIEWICZ, E.; PETTIT, L.; PYBURN, S.; RZESZOTARSKA, B. Metal Complexes of Luteinizing Hormone-Releasing Hormone (LHRH). Potentiometric and Spectroscopic Studies. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 33, **1988**, 11.

[10] HARRISON, J. Electronic Structure of diatomic molecules composed of a first-Row transition metal and main group element (H-F). *Chem. Rev.* 100, **2000**, 679.

[11] FISCHER, E.; ARMENTROUT, P. Reaction of Co^+ , Ni^+ and Cu^+ with Cyclopropane and Ethylene Oxide. Metal-Methylidene Ion Bond Energies. *J. Phys. Chem.* 94, **1990**, 1674.

[12] ANDREWS, L.; WANG, X. Infrared Spectra and Structures of the Stable CuH_2^- , AgH_2^- , AuH_2^- , and AuH_4^- Anions and the AuH_2 Molecule. *J. Am. Chem. Soc.* 125, **2003**, 11751.

[13] WANG, X.; ANDREWS, L. Infrared Spectra and DFT Calculations for the Coinage Metal Hydrides MH , $(\text{H}_2)\text{MH}$, MH_2 , M_2H , M_2H^- , and $(\text{H}_2)\text{CuHCu}$ in Solid Argon, Neon, and Hydrogen. *J. Phys. Chem. A.* 107, **2003**, 8492.

[14] DAZA, M.; RESTREPO, G.; URIBE, E.; VILLAVECES, J. Quantum chemical and chemotopological study of fourth row Monohydrides. *Chemical Physics Letters*, 428, **2006**, 55.

-
- [15] PLATTS, J. Theoretical electron densities in transition metal dihydrides. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. 545, **2001**, 111.
- [16] SZABO, A.; OSTLUND, N. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Inc: Mineola, New York, **1982**.
- [17] BECKE, A. Density-Functional Thermochemistry. IV. A New Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact-Exchange Mixing. *J. Chem. Phys.* 104, **1996**, 1040.
- [18] KOHN, W.; SHAM, L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *J. Phys. Rev.* 140, **1965**, A1133.
- [19] FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [20] FRIEDRICH, B. AIM2000, University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany.
- [21] KUBAS, G. ; RYAN, R. ; SWANSON, B. ; VERGAMINI, P.; WASSERMAN, H. Characterization of the First Examples of Isolable Molecular Hydrogen Complexes, $M(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2(\text{H}_2)$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $R = \text{Cy}, i\text{-Pr}$). Evidence for a Side-on Bonded H_2 Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* 106, **1984**, 451.
- [22] MASERAS, F.; LLEDÓS, A.; CLOT, E.; EISENSTEIN, O. Transition Metal Polyhydrides: From Qualitative Ideas to Reliable Computational Studies. *Chem. Rev.* 100, **2000**, 601.

[23] HEINEKEY, M.; LLEDÓS, A.; LLUCH, J. Elongated dihydrogen complexes: what remains of the H–H Bond?. *J. Chem. Soc. Rev.* 33, **2004**, 175.

[24] SAILLARD, J.; HOFFMANN, R. C-H and H-H Activation in Transition Metal Complexes and on Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 106, **1984**, 2006.

[25] RAYNER-CANHAM G.; OVERTON, T. Descriptive Inorganic Chemistry. Third Edition. W. H. Freedman and Company: New York, **2002**.

[26] BURTOVYY, R.; WŁOSEWICZ, D.; CZOPNIK, A.; TKACZ, M. Heat capacity of copper hydride. *Thermochimica Acta* 400, **2003**, 121.

[27] BURTOVYY, R.; UTZIG, E.; TKACZ, M. Studies of the thermal decomposition of copper hydride. *Thermochimica Acta* 363, **2000**, 157.

[28] GOEDKOOP, J.; ANDRESEN, A. The crystal structure of copper hydrides. *Acta Crystallogr.* 8, **1955**, 118.

[29] GILLESPIE, R.; POPELIER, P. Chemical bonding and molecular geometry from Lewis to electron densities. Oxford University Press, **2001**.

[30] CUBILLOS, G.; POVEDA, J.; VILLAVECES, J. Hacia una historia epistemológica de la Química. ed. Guadalupe, **1989**.

[31] ROGERS, G. Química inorgánica: introducción a la Química de coordinación del estado sólido y descriptivo. McGraw- Hill, **1995**.

[32] GARRITZ, A.; RINCON, C. Valencia y números de oxidación. Corolario para docentes. **1997**.

[33] LEVINE, I. Química Cuántica. Prentice Hall. Quinta edición. **2001**.

[34] HANNA, M. mecánica cuántica para químicos. Fondo educativo interamericano. Tercera edición. **1985**.

[35] CHANG, R.; COLLEGE, W. Química. Séptima edición. McGraw- Hill, **2002**.

[36] FRENKING, G.; FRÖHLICH, N. The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds. *Chem. Rev.* 100, **2000**, 717.

[37] BADER, R. F. W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory, Oxford University Press: Oxford, UK, **1990**.

[38] TAL, Y.; BADER, R.; DANG, T.; OJHA, M.; ANDERSON, S. Quantum topology. IV. Relation between the topological and energetic stabilities of molecular structures. *J. Chem. Phys.* 9, **1981**, 74.

[39] BONE, R.; BADER, R. Identifying and Analyzing Intermolecular Bonding Interactions in van der Waals Molecules. *J. Phys. Chem.* 100, **1996**, 10892.

[40] SÁNCHEZ, P. Densidad electrónica y enlace químico. De la molécula al cristal Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. **2002**.