

**EFFECTO DEL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL COMPLEJO $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'$ -
DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA) SOBRE SU CAPACIDAD DE TRANSFERENCIA
DE OXÍGENO**

LAURA MARCELA NOGUERA MUÑOZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2010**

**EFFECTO DEL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL COMPLEJO $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'$ -
DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA) SOBRE SU CAPACIDAD DE TRANSFERENCIA
DE OXÍGENO**

LAURA MARCELA NOGUERA MUÑOZ

Trabajo de grado presentado para optar al título de Química

Directores:

Dra. Martha Cecilia Daza Espinosa

Dr. Fernando Martínez Ortega

Dr. Edgar Alberto Páez Mozo

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

2010

DEDICATORIA

Al amor, porque sin él nada sería posible...

“Los encontré en el desierto por tierras secas y azotadas por el viento; los envolví entre mis brazos, los instruí y los cuidé como a la niña de mis ojos.” Dt 32, 10.

Como águila que revolotea sobre el nido y anima a sus polluelos a volar, así el Señor extendió sus alas y, tomándome me llevó a cuevas

AGRADECIMIENTOS

A mi familia de sangre y de esos lazos que son tan o más fuertes que los de la sangre (Oseas, 11, 4).

A mi directora Martha Cecilia Daza Espinosa

A los profesores Fernando Martínez y Edgar Páez por la oportunidad.

A mis compañeros del grupo de bioquímica teórica.

TABLA DE CONTENIDO

	PÁG.
INTRODUCCIÓN	14
1. ESTADO DEL ARTE	16
1.1 REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ÁTOMOS DE OXÍGENO	16
1.2 MÉTODOS TEÓRICOS UTILIZADOS PARA EL ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE DIOXOMOLIBDENO.	18
1.2.1 La ecuación de Schrödinger	18
1.2.2 Aproximación de Hartree Fock	20
1.2.3 Base	22
1.2.3.1 <i>Teoría del orbital molecular.</i>	22
1.2.4 Teoría del funcional de la densidad	24
1.3 TEORÍA DE ÁTOMOS EN MOLÉCULAS	25
1.3.1 Parámetros topológicos de la densidad electrónica.	27
2. METODOLOGÍA	29
2.1 SELECCIÓN DEL MÉTODO Y DE LA BASE	29
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL DEL COMPLEJO MO(O) ₂ BR ₂ (4,4'-DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA) NEUTRO Y DE SUS ANIONES (-1 Y -2).	30
2.3 DETERMINACIÓN DEL ESTADO FUNDAMENTAL Y ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL COMPLEJO MO(VI)(O) ₂ BR ₂ (4,4'-DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA) Y DE SUS ANIONES (-1) Y (-2).	30
2.4 ANÁLISIS TOPOLÓGICO DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA DEL COMPLEJO MO(O) ₂ BR ₂ (4,4'-DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA) NEUTRO Y DE SUS ANIONES (-1 Y -2).	33

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.	34
3.1 DETERMINACIÓN DEL ESTADO FUNDAMENTAL Y ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL COMPLEJO $\text{MO(VI)(O)}_2\text{BR}_2(4,4'\text{-DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA})$ Y DE SUS ANIONES (-1) Y (-2).	35
3.2 ANÁLISIS GEOMÉTRICO DEL COMPLEJO $\text{MO(VI)(O)}_2\text{BR}_2(4,4'\text{-DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA})$ Y DE SUS ANIONES (-1) Y (-2).	39
3.3 ANÁLISIS TOPOLÓGICO DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA DEL COMPLEJO $\text{MO(VI)(O)}_2\text{BR}_2(4,4'\text{-DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA})$ Y DE SUS ANIONES -1 Y -2.	43
3.3.1 Efecto de los cálculos con bases construidas con pseudo-potenciales sobre el análisis topológico de la distribución de densidad electrónica.	43
3.3.2 Clasificación topológica de las interacciones enlazantes presentes en el complejo $\text{Mo(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina})$ neutro y en sus aniones (-1) y (-2).	46
3.3.3 Efecto de la carga electrónica sobre las propiedades topológicas de la densidad electrónica del complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina})$ y sobre su disponibilidad de donar un átomo de oxígeno.	49
4. CONCLUSIONES	55
BIBLIOGRAFÍA	57

LISTA DE FIGURAS

	PÁG.
Figura 1 Representación esquemática de una superficie de energía potencial	20
Figura 2. Geometría del complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(2,2'\text{-bipiridina})$.	38
Figura 3. Geometría del complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina})$.	40
Figura 4 a. Grafo molecular del complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina}]$ obtenido con la función de onda UB3LYP/DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br). b. Grafo molecular del complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina}]$ utilizando la teoría AIM y la función de onda UB3LYP/LANL2DZ	44
Figura 5. a. Mapa de relieve de la densidad electrónica del complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina}]$ obtenido con la función de onda UB3LYP/DGDZVP. b. Mapa de relieve de la densidad electrónica del complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina}]$ obtenido con la función de onda UB3LYP/LANL2DZ LANL2DZ	45

LISTA DE TABLAS

	PÁG.
Tabla 1: Puntos críticos de la densidad electrónica. 271.3.1 Parámetros topológicos de la densidad electrónica.	27
Tabla 2. Energías (kJ/mol) de los estados electrónicos singulete, triplete y quintuplete (kJ/mol) del complejo Mo(VI)(O) ₂ Br ₂ [4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina], y de sus aniones -1 y -2 calculadas con el funcional UB3LYP y las bases DGDZVP y LANL2DZ	35
Tabla 3. Energías electrónicas totales (en kJ/mol) de las reacciones de reducción por uno y dos electrones del complejo Mo(VI)(O) ₂ Br ₂ [4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina] calculadas con el funcional UB3LYP y las bases DGDZVP y LANL2DZ.	37
Tabla 4. Parámetros geométricos del complejo Mo(O) ₂ Br ₂ [2,2'-bipiridina] (longitudes de enlace (Å) y ángulos (°)) calculados con el funcional UB3LYP y las bases LANL2DZ, DGDZVP, y DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br).	39
Tabla 5. Parámetros geométricos del complejo Mo(VI)(O) ₂ Br ₂ [4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina] (longitudes de enlace (Å) y ángulos (°)) y sus aniones (-1) y (-2), calculados con el funcional UB3LYP y las bases LANL2DZ, DGDZVP, y DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br).	41
Tabla 6. Cargas AIM (u.a.) sobre los átomos de Mo ₁₇ , O ₁₈ , O ₁₉ , Br ₂₀ , Br ₂₁ , N ₂₂ y N ₂₃ . El parámetro \square carga (u.a) fue calculado como la diferencia entre la carga del átomo en el complejo cargado y en el complejo neutro.	42
Tabla 7. Parámetros topológicos H(r) kJ/mol, $\nabla^2\rho(r)$ u.a y $ V(r) /G(r)$ en el punto crítico de enlace (3, -1) de las interacciones enlazantes presentes en el complejo [Mo(VI)(O) ₂ Br ₂ (4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)] (complejo neutro) y en sus aniones [Mo(VI)(O) ₂ Br ₂ (4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)]-1 (anión -1) y [Mo(VI)(O) ₂ Br ₂ (4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)]-2 (anión -2).	47

Tabla 8: Parámetros topológicos $\rho(r)$ (u.a), $\nabla^2\rho(r)$ (u.a) y ε (u.a) en el punto crítico de enlace (3, -1) y longitudes de enlace R_e Å de las interacciones Mo-O, Mo-Br, Mo-N, O18-H y O19-H presentes en el complejo $[\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina}]]$ (complejo neutro) y en sus aniones (-1 y -2) 51

Tabla 9: Parámetros topológicos $\rho(r)$ (u.a), $\nabla^2\rho(r)$ (u.a) y ε (u.a) en el punto crítico de enlace (3, -1) y longitud de enlace R_e Å de las interacciones C-C, C-H, C-N y C-O presentes en el complejo $[\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina}]]^0$ (complejo neutro) y en sus aniones $[\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina}]]^{-1}$ (anión -1) y $[\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina}]]^{-2}$ (anión -2). 52

RESUMEN

TITULO: EFECTO DEL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL COMPLEJO $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2$ (4,4'-DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA) SOBRE SU CAPACIDAD DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO

AUTOR: Laura Marcela Noguera Muñoz**

PALABRAS CLAVES: transferencia electrónica, transferencia de oxígeno, análisis topológico.

RESUMEN:

Se estudió el efecto de la transferencia de uno y dos electrones al complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2$ [4,4'-Dicarboxi-2,2'-Bipiridina] sobre su capacidad de transferencia de átomos de oxígeno empleando herramientas de la mecánica cuántica: el funcional UB3LYP y las bases DGDZVP, LANL2DZ y DGDZVP (Mo) 6-311+g(d) (Br, H, N y O).

Inicialmente, se determinaron las multiplicidades de espín de los estados fundamentales del complejo y de sus aniones (-1) y (-2). Se encontró que en el estado fundamental el complejo neutro y el anión (-2) tienen multiplicidad de espín uno y el anión (-1) en el estado fundamental tiene multiplicidad de espín dos.

Posteriormente, se analizó el efecto de la base para reproducir la geometría del complejo y describir de la densidad electrónica. La base LANL2DZ describe una geometría molecular que está en buen acuerdo con los resultados experimentales del complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2$ [2,2'-Bipiridina], semejante al complejo estudiado, pero no representa correctamente la topología de la superficie de densidad electrónica del átomo de molibdeno. Las bases DGDZVP y DGDZVP (Mo) 6-311+g(d) (Br, H, N y O) describen la geometría del complejo de acuerdo con los datos experimentales y describen correctamente la densidad electrónica del complejo.

Con la función de onda obtenida con el funcional UB3LYP y la base DGDZVP (Mo) 6-311+g(d) (Br, H, N y O) se realizó un análisis topológico de la superficie de densidad electrónica. Se observó la variación de las propiedades topológicas de la densidad electrónica en los puntos críticos (3, -1) de las interacciones enlazantes al transferir uno y dos electrones al complejo $\text{Mo}(\text{VI}) (\text{O})_2\text{Br}_2$ [4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina]. Según esta variación, se pudo concluir que los electrones transferidos no se dirigen hacia una única región del del complejo, sino se distribuyen en todo el espacio.

* Trabajo de grado.

** Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander.
Directora: Martha C. Daza

ABSTRACT

TITLE: OXIDATION STATE EFFECT OF MOLYBDENUM(VI) DIOXO-DIBROMO (4,4'-DICARBOXYLATO-2,2'-BIPYRIDINE) ON ITS ABILITY TO TRANSFER OF OXYGEN*.

AUTHOR: Laura Marcela Noguera Muñoz**

KEYWORDS: Oxygen transfer, electron transfer, topological analysis.

:

It was studied the effect of the one and two electrons transfers to the $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxylic-2,2'-bipyridine}]$ complex as an oxygen atom transfer agent using Quantum Mechanics methods: the UB3LYP functional and the DGDZVP, LANL2DZ y DGDZVP (Mo) 6-311+g(d) (Br, H, N y O) basis set.

First at all, it was determined the spin multiplicities of the ground states of the complex and its anions (-1) y (-2). It was found that the neutral complex and the (-2) anion have spin multiplicity one; the anion (-1) have spin multiplicity two. All of them located in the ground state.

Next, it was analyzed the basis set effect to reproduce the complex geometry and to describe the electronic density. LANL2DZ basis set indicates a molecular geometry which is in good agreement with the experimental results of the $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2[2,2'\text{-bipyridine}]$ complex, similar to the studied complex, but it does not represent rightly the electronic density surface topology of the molybdenum atom. DGDZVP and DGDZVP (Mo) 6-311+g(d) (Br, H, N y O) basis sets reproduce the complex geometry according to the experimental results and describe rightly the electronic density surface topology of the complex.

It was made a topological analysis of the electronic density surface with the wave function obtained using the UB3LYP functional and the DGDZVP (Mo) 6-311+g(d) (Br, H, N y O) basis set. It was noted the topological properties variations of the electronic density in the critical points (3,-1) of the bonding interactions when there are transferred one and two electrons to $\text{Mo}(\text{VI}) (\text{O})_2\text{Br}_2 [4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina}]$ complex. Considering this, it was concluded that the electrons transferred do not move toward an only region of the complex, but these are distributed over all the space.

* Thesis of Grade

**Faculty of Sciences. School Chemical, Director: Martha C. Daza

INTRODUCCIÓN

La unidad dioxo-molibdeno (VI) hace parte de los centros catalíticos de oxotransferasas como la nitrato reductasa y sulfito oxidasa, cuya acción es depositar un átomo de oxígeno sobre una molécula [1, 2, 3]. Esta unidad catalítica ha sido objeto de estudio para la preparación de compuestos biomiméticos [10].

En el Centro de Investigación en Catálisis de la UIS CICAT, se han sintetizado catalizadores que contienen la función dioxo-molibdeno (VI) y han mostrado capacidad catalítica oxidativa hacia fosfinas, alcoholes y arilalcanos [4]. Sin embargo, los catalizadores se desactivaban durante su ciclo catalítico, debido a la formación de dímeros (Mo-O-Mo). Para aumentar la capacidad oxidativa de los complejos y evitar la formación del dímero, se protegió el centro de molibdeno mediante la adición de ligandos voluminosos y el anclaje sobre una superficie de TiO₂ [5]. Con esto se logró un aumento en la capacidad de oxo-transferencia, la cual fue explicada argumentando que el TiO₂ irradiado con luz ultravioleta transfiere electrones desde su banda de conducción hasta la esfera de coordinación del complejo. Y que estos electrones debilitan el enlace Mo=O y facilitan la salida de un oxígeno [6].

Con el objeto de evaluar si una posible transferencia electrónica desde el TiO₂ hasta el complejo Mo(VI)(O)₂Br₂[4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina] favorece la transferencia de átomos de oxígeno, se estudió la naturaleza de los enlaces Mo-O, Mo-Br y Mo-N cuando al complejo se le transfieren uno y dos electrones. Es decir, se estudió el complejo Mo(VI)(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) neutro, y sus aniones (-1 y -2).

Para hacer lo anterior, se obtuvieron las geometrías moleculares más estables del complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina}]$ y de sus aniones (-1) y (-2) mediante el funcional UB3LYP de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) [7], implementado en Gaussian 03 [8] y las bases DGDZVP, LANL2DZ y DGDZVP (Mo) 6-311+g(d) (Br, H, N y O). En los resultados se evidenció que el nivel de teoría UB3LYP/LANL2DZ es el más adecuado para calcular la geometría de equilibrio del complejo $[\text{Mo(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina})]$ neutro y de sus aniones (-1) y (-2).

Aplicando la teoría de átomos en moléculas propuesta por Bader calculamos las magnitudes para las propiedades topológicas de la densidad electrónica: densidad electrónica ($\rho(r)$), Laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho(r)$), densidad de energía cinética ($G(r)$), elipticidad (ϵ), densidad de energía potencial ($V(r)$), densidad de energía total $H(r)$ ($H(r)=G(r)+V(r)$) y la relación $|V(r)|/G(r)$. Con base en estas propiedades determinamos el efecto de la transferencia de uno y dos electrones sobre los enlaces que se encuentran en la esfera de coordinación del molibdeno.

En este trabajo de grado encontramos que la transferencia de uno y dos electrones al complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina}]$ aumenta su estabilidad energética. También comprendimos el porqué la topología de la densidad electrónica del complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina}]$ no se describe correctamente con funciones de onda generadas a partir del nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ porque esta base utiliza pseudo-potenciales para describir los electrones internos. Por otra parte observamos que en el punto crítico de enlace (3, -1) de las interacciones enlazantes del complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina}]$, la densidad electrónica varía de forma semejante cuando a este complejo se le hace una transferencia de uno y dos electrones. Es decir, no se observó un cambio drástico en las propiedades topológicas de la densidad de carga el punto crítico de enlace (3, -1).

1. ESTADO DEL ARTE

Es de gran importancia comprender el mecanismo de la reacción de transferencia de un átomo de oxígeno catalizado por complejos de oxo-molibdeno, catalizadores biomiméticos de las oxotransferasas. En este sentido el presente trabajo está relacionado con el estudio del efecto de la carga del complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'$ -dicarboxi-2,2'-bipiridina) sobre su capacidad de transferencia de átomos de oxígeno, desde un punto de vista teórico. A continuación presentamos información sobre estos catalizadores y mostramos generalidades de los métodos teóricos empleados en este trabajo de grado.

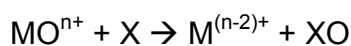
1.1 REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ÁTOMOS DE OXÍGENO

En la naturaleza, las enzimas que contienen molibdeno están distribuidas en todas las formas de vida. Estas enzimas catalizan procesos metabólicos y participan activamente en ciclos globales bio-geoquímicos de elementos tales como carbono, nitrógeno, azufre, arsénico y selenio [9]. Por ejemplo, la enzima xantina oxidasa cataliza la oxidación de la xantina a ácido úrico, la sulfito oxidasa oxida sulfitos en el hígado y la nitrato reductasa cataliza la reducción de nitrato a nitrito en el ciclo del nitrógeno de las plantas [10]. Las enzimas que catalizan la transferencia de átomos de oxígeno son las oxo-transferasas [11].

Debido a su relevancia biológica e industrial, las reacciones de transferencia de átomos de oxígeno que involucran complejos de oxo-molibdeno de alta valencia han sido ampliamente investigadas [12, 2, 13]. La mayoría de reacciones de transferencia de átomos de oxígeno involucran centros metálicos de alta valencia, y la reacción procede con reducción simultánea del centro donador por dos

electrones como se muestra en el esquema 1 [9]. Tanto las parejas $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2/\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$ como $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}/\text{Mo}^{\text{IV}}$ han sido reportadas por efectuar oxidación de sustratos

Esquema 1



Los sustratos seleccionados para el estudio de la reacción de transferencia de átomos de oxígeno han sido las fosfinas terciarias, las cuales presentan alta solubilidad en solventes orgánicos y son hábiles para ajustar su reactividad a través de la sustitución del fósforo. El primer paso en la reacción de transferencia de átomos de oxígeno desde un centro de dioxo-molibdeno (VI) hasta una fosfina terciaria involucra el ataque nucleofílico sobre el orbital molecular π^* del $\text{Mo}=\text{O}$ y un ataque nucleofílico simultáneo sobre el orbital $\text{P}-\text{C} \sigma^*$ por el grupo oxo terminal. Esto resulta en un carácter hipervalente del fósforo en el estado de transición y al final el complejo intermedio fosforil es reducido por dos electrones. El siguiente paso es una reacción de solvólisis, donde el óxido de fosfina es reemplazado por un solvente [14].

Durante la reacción de transferencia de átomos de oxígeno, la densidad electrónica en el átomo de molibdeno es decisiva [15]. Se ha observado que la transferencia de átomos de oxígeno se facilita tanto electrónicamente como energéticamente por la presencia de un grupo oxo “espectador vecino” capaz de donar carga al centro activo de oxo-molibdeno, es decir de transferir densidad electrónica a la unidad $\text{Mo}=\text{O}$. Estudios reportados acerca del efecto de los sustituyentes en el centro de dioxo-molibdeno muestran que los grupos electro-donantes y electro-aceptores tienen efectos opuestos en la oxo-transferencia, los grupos electro-aceptores aumentan la velocidad de la reacción y los sustituyentes electro-aceptores disminuyen la velocidad de la reacción [16, 9].

En el Centro de Investigación en Catálisis de la UIS CICAT se sintetizó el complejo de $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)}$, el cual mostró actividad catalítica oxidativa hacia fosfinas, alcoholes y arilalcanos. El anclaje del complejo sobre superficies de TiO_2 provocó un aumento considerable de su capacidad oxidativa. C. Páez y colaboradores plantearon la hipótesis que existe una transferencia de electrones desde la banda de conducción del TiO_2 hasta la esfera de coordinación del complejo. Estos electrones debilitan el enlace $\text{Mo}=\text{O}$ y facilitan la salida de un oxígeno [5]. A través de la investigación realizada en este proyecto de grado queremos dar argumentos que nos permitan confirmar o refutar el anterior planteamiento.

1.2 MÉTODOS TEÓRICOS UTILIZADOS PARA EL ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE DIOXOMOLIBDENO.

En esta sección haremos una presentación breve de la ecuación de Schrödinger, la aproximación de Born-Oppenheimer, y los métodos mecano-cuánticos empleados para estudiar el efecto de la carga electrónica del complejo $\text{Mo}(\text{VI})(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)}$ sobre su capacidad de transferencia de átomos de oxígeno.

1.2.1 La ecuación de Schrödinger

La mecánica cuántica relaciona las propiedades moleculares con el movimiento y las interacciones de electrones y núcleos [17]. Resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1) se puede, en principio, determinar la estructura electrónica y las propiedades de cualquier sistema de interés químico y de sus posibles estados estacionarios. Es decir la energía y todas las propiedades de un sistema químico pueden ser obtenidas a partir de la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Donde el operador hamiltoniano independiente del tiempo, H , para un sistema de núcleos y electrones descritos por vectores R_A y r_i respectivamente, corresponde a:

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

En la anterior ecuación, M_A es la razón de la masa del núcleo A con la masa de un electrón, y Z_A es el número atómico del núcleo A. El primer término en la ecuación (2) es el operador para la energía cinética de los electrones; el segundo término es el operador para la energía cinética de los núcleos; el tercer término representa la atracción de coulomb entre los electrones y los núcleos; el cuarto y quinto término representan respectivamente la repulsión entre electrones y núcleos respectivamente

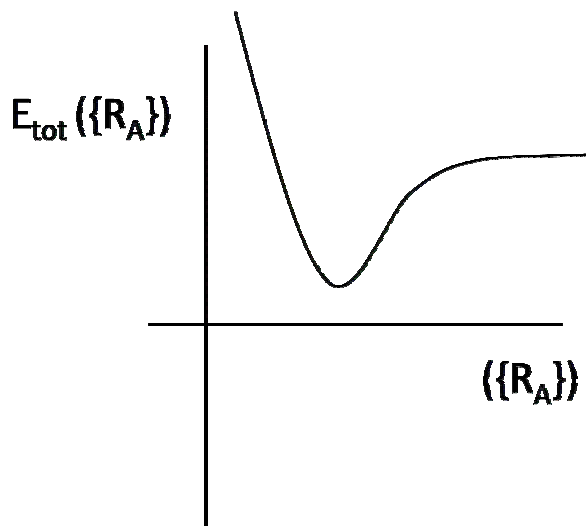
La ecuación de Schrödinger puede resolverse de manera exacta sólo para el átomo de hidrógeno. En la práctica, para resolver la ecuación de Schrödinger en sistemas poli-atómicos se debe recurrir a aproximaciones. Una de estas, es la de Born-Oppenheimer, la cual separa los movimientos electrónico y nuclear. Esto es posible porque las masas de los núcleos son 1840 veces mayores que las de los electrones y por consiguiente los núcleos se mueven más lentamente. Entonces, la aproximación de Born-Oppenheimer considera que los electrones en una molécula se mueven en el campo de los núcleos fijos. Teniendo en cuenta esta aproximación, el segundo término de la ecuación (2), la energía cinética de los núcleos se hace cero, y el último término de la ecuación (2), la repulsión entre los núcleos se considera como una constante. Los demás términos constituyen el

Hamiltoniano electrónico que describe el movimiento de N electrones en el campo de M cargas puntuales.

$$- \quad - \quad - \quad (3)$$

La energía total para los núcleos debe incluir la constante de repulsión nuclear. Es por esto que la energía total es la energía obtenida a partir de la solución de la ecuación electrónica, más la constante de repulsión nuclear. La energía total $E_{\text{tot}}(\{R_A\})$ provee un potencial para el movimiento nuclear. Esta función constituye una superficie de energía potencial como se muestra esquemáticamente en la figura 1 para el caso de una molécula diatómica. En el caso de moléculas poliatómicas se obtiene una hipersuperficie de energía potencial. Así según la aproximación de Born-Oppenheimer los núcleos se mueven sobre una superficie de energía potencial [18].

Figura 1 Representación esquemática de una superficie de energía potencial



1.2.2 Aproximación de Hartree Fock

El hamiltoniano electrónico describe N electrones en el campo eléctrico de M núcleos y depende de 3N coordenadas electrónicas. Para el átomo de hidrógeno,

se conoce la función de onda exacta. Para los átomos de helio y de litio, se han calculado funciones de onda muy precisas. Para átomos poli-electrónicos dar solución exacta a la ecuación electrónica (**ecuación 3**) es imposible debido al término de repulsión electrónica ($1/r_{ij}$) [19]. En este caso, la ecuación electrónica se soluciona considerando un sistema más simple que contiene electrones no interactuantes. Para esto la ecuación de Schrödinger se separa en n ecuaciones hidrogenoides de un solo electrón, y la función de onda solución de la ecuación electrónica es el producto de n orbitales hidrogenoides de un solo electrón.

$$\Psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \Phi_1) f_2(r_2, \theta_2, \Phi_2) \dots f_n(r_n, \theta_n, \Phi_n) \quad (4)$$

Donde los orbitales hidrogenoides son

$$f = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \Phi) \quad (5)$$

La siguiente etapa es usar una función variacional que tenga la misma forma que la ecuación (4) pero sin que esté restringida al orbital hidrogenoide o cualquier otra forma particular. Así pues, se toma

$$\Phi^{(0)} = g_1(r_1, \theta_1, \Phi_1) g_2(r_2, \theta_2, \Phi_2) \dots g_n(r_n, \theta_n, \Phi_n) \quad (6)$$

y se buscan las funciones g_1, g_2, \dots, g_n que minimizan la integral variacional $\int \Phi^* \mathbf{H} \Phi dv / \int \Phi^* dv$. A través de un tratamiento matemático se llega a una función de onda que es una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger.

Por medio del método de Hartree Fock se puede dar solución de manera aproximada a la ecuación de Schrödinger. La diferencia entre la energía exacta y la energía correspondiente a la energía de Hartree-Fock es llamada energía de correlación, y esta se debe a la interacción electrostática entre los electrones.

1.2.3 Base

1.2.3.1 *Teoría del orbital molecular.* La teoría del orbital molecular usa funciones de un electrón u orbitales para aproximar a la función de onda del sistema. Un orbital molecular, $\Psi(x, y, z)$, es una función de las coordenadas cartesianas x, y, z de un solo electrón. Un orbital espacial, $\Psi_i(\mathbf{r})$, es una función del vector posición \mathbf{r} y describe la distribución espacial de un electrón tal que $|\Psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ es la probabilidad de encontrar al electrón en el elemento de volumen $d\mathbf{r}$. Usualmente, se considera que los orbitales moleculares forman un conjunto ortonormal.

$$\int d\mathbf{r} \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (7)$$

En las aplicaciones prácticas, una restricción adicional se impone, requiere que los orbitales moleculares individuales sean expresados como combinaciones lineales de un conjunto de funciones de onda de un electrón conocidas como funciones de base. Si las funciones de la base son $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$, entonces un orbital individual puede ser escrito como:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (8)$$

Donde $c_{\mu i}$ son los coeficientes de expansión de orbitales moleculares. Estos coeficientes proporcionan la descripción orbital con alguna flexibilidad, pero claramente no permiten una descripción completa del orbital a menos que las ϕ_{μ} definan una base completa. Si la base fuese completa, la expansión sería exacta, para lo cual necesitaríamos un número infinito de funciones. Es por esto que el problema de encontrar los orbitales se limita de encontrar descripciones completas de la función tridimensional Ψ_i a encontrar solamente un conjunto finito de coeficientes lineales para cada orbital.

La existencia de una amplia multitud de bases es atribuible, al menos en parte, a la dificultad de encontrar un sencillo conjunto de funciones que sean lo suficientemente flexibles para producir “buenos” resultados sobre un amplio rango de geometrías moleculares y simultáneamente que tengan el menor tiempo de cálculo de acuerdo con el nivel de exactitud requerido

Por este motivo, en la selección de la base se debe tener en cuenta tanto la física del problema, que nos aproxima a los orbitales moleculares exactos, como el esfuerzo computacional, el cual se incrementa según el número de funciones a la cuarta potencia. Los dos tipos de funciones más utilizadas en las bases son las funciones gaussianas y las funciones de Slater.

1.2.3.2 Potenciales efectivos. Los electrones internos en la mayoría de casos no son afectados por cambios en el enlace químico. Este es el fundamento de la aproximación pseudopotencial, la cual solo calcula explícitamente las funciones de onda y sustituye las energías de los electrones de valencia y las funciones de los electrones internos por potenciales efectivos.

Por otra parte, la aproximación pseudopotencial puede incorporar los efectos relativistas que son importantes para elementos pesados [20]. Esto conduce a los conocidos efectos relativistas o cuasi-relativistas, los cuales tienen un potencial derivado con base en la teoría de la relatividad y un Hamiltoniano de valencia no relativista. Los potenciales efectivos son expandidos analíticamente en términos de las funciones radiales tipo gaussianas y permiten reducir el costo computacional de los cálculos en sistemas que tienen muchos electrones [21, 22, 23].

1.2.4 Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT, de density functional theory) ha sido ampliamente utilizada para el estudio de la estructura electrónica y de las propiedades físico-químicas de las moléculas; Esta teoría permite introducir el efecto de la correlación electrónica y se basa en un teorema que fue demostrado por Hohenberg y Kohn en 1964. El teorema afirma que para moléculas con un estado basal no degenerado, la energía electrónica del estado basal es determinada completamente por la densidad electrónica. Esto significa que la energía del estado basal E_0 es un funcional de la densidad electrónica.

$$E_0 = E_0[\rho(\vec{r})] \quad (9)$$

En otras palabras, podríamos decir que existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica de un sistema y su energía. Sin embargo, el funcional que conecta estas dos cantidades es aún desconocido [21].

El reto de los métodos de los funcionales de la densidad es diseñar un funcional que conecte la densidad electrónica con la energía del estado basal. La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA) y consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto. Este valor se considera como el que tendría un gas de electrones libres de esa densidad.

Existen otras aproximaciones para el funcional de intercambio y correlación. Por ejemplo las Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA, de generalized gradient approximation), estas son semi-locales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. Una serie de funcionales con aproximaciones mejoradas puede obtenerse al suponer que la energía de intercambio y correlación depende explícitamente de los orbitales de Kohn-Sham.

El más común de estos funcionales es el de Intercambio Exacto (EXX), que incluye de manera completa la energía de intercambio electrónico y que puede derivarse desde primeros principios.

En este trabajo nosotros empleamos el funcional híbrido de correlación e intercambio B3LYP. El funcional B3LYP está basado en los funcionales GGA, es una combinación lineal del término de intercambio HF, las contribuciones de intercambio (Becke88) y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP). Este funcional ha sido ampliamente utilizado en el estudio de reacciones de transferencia de átomos de oxígeno catalizadas por complejos de oxo-molibdeno[24, 25,].

1.3 TEORÍA DE ÁTOMOS EN MOLÉCULAS

La teoría de átomos en moléculas permite estudiar las interacciones interatómicas en términos de las propiedades topológicas de la densidad electrónica $\rho(r)$. Por medio de esta teoría, los enlaces químicos pueden ser caracterizados a través de las propiedades topológicas de $\rho(r)$, como ha sido establecido por Bader [26].

La teoría de átomos en moléculas (AIM, de atoms in molecules) parte de la descripción del sistema a estudiar, sea una molécula, un conjunto de moléculas o un cristal, como un sistema estacionario formado por átomos. Esta teoría define los conceptos de átomo, enlace, estructura y estabilidad estructural, en términos de las propiedades topológicas de una distribución electrónica del sistema [27]. Para este tipo de sistemas existe solo una partición que permite tratar cada una de las regiones como un subsistema cuántico dentro del cual todas las magnitudes del sistema total están bien definidas. Dicho tipo de partición está definida por superficies de flujo cero, que son superficies cuyos puntos cumplen la condición:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (10)$$

Donde \mathbf{n} es un vector perpendicular a la superficie. En general, cada uno de los volúmenes delimitados por las superficies de flujo nulo contiene un único núcleo atómico, por lo que estas regiones son denominadas dominios atómicos y su contenido se asigna al átomo correspondiente.

La densidad electrónica, ρ , es una cantidad física que tiene un valor definido en cada punto del espacio; es un campo escalar definido en el espacio tridimensional. Sus propiedades topológicas son convenientemente resumidas en términos del número y tipo de sus puntos críticos. Estos son puntos sobre la superficie de densidad electrónica en donde la primera derivada de $\rho(\mathbf{r})$ se hace cero y así ellos determinan las posiciones extremas en la densidad electrónica: máximos, mínimos o puntos de silla.

Los puntos críticos se clasifican a partir de las propiedades de la matriz hessiana, que es una matriz simétrica formada por las segundas derivadas parciales de la densidad electrónica. En el caso tridimensional la hessiana es:

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

Los tres valores propios de la matriz hessiana son denominados curvaturas y sus signos son los que determinan el tipo de punto crítico. Para facilitar el análisis, los puntos críticos se identifican con dos números (ω, σ) . ω es el rango, que es el número de curvaturas diferentes de cero y σ es la firma, que es la suma algebraica de los signos de las curvaturas. Una curvatura negativa indica que la densidad es

un máximo en la dirección del vector propio asociado, mientras que una curvatura positiva significa que la densidad presenta un mínimo en la dirección del vector propio. En un estado estable del sistema todos los puntos críticos tienen necesariamente rango $\omega = 3$, apareciendo puntos con rango inferior en estados de transición entre estados estables.

Solamente hay cuatro posibles valores de firma para los puntos críticos de rango 3, los cuales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Puntos críticos de la densidad electrónica.

(ω, σ)	Tipo de punto crítico
(3, -3)	Punto crítico de núcleo.
(3, -1)	Punto crítico de enlace.
(3, +1)	Punto crítico de anillo.
(3, +3)	Punto crítico de caja.

1.3.1 Parámetros topológicos de la densidad electrónica.

- **Laplaciano de la densidad electrónica**

El Laplaciano de una función corresponde a la segunda derivada de la función.

Para la densidad electrónica, se define como:

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \quad (11)$$

El Laplaciano está construido a partir de las segundas derivadas parciales y es esencialmente una medida de la curvatura de la función en tres dimensiones. A

través del Laplaciano de cualquier campo escalar se puede observar donde el campo está localmente concentrado o agotado. Tiene un valor positivo en las regiones en las que el campo escalar está localmente agotado y un valor negativo si el campo escalar está localmente concentrado.

- **Elipticidad**

La densidad electrónica tiene una distribución circular alrededor del eje de una molécula diatómica y generalmente alrededor de un enlace sencillo, por ejemplo, el enlace C-C del etano. Sin embargo, en el eteno la densidad electrónica tiene una distribución elíptica alrededor del enlace C-C, y el valor de la densidad electrónica es más grande en una dirección perpendicular al plano molecular que en el plano molecular. La magnitud que mide el grado de acumulación preferencial en un plano es llamada elipticidad, ϵ [28].

- **Relación $|V(r)|/G(r)$**

En el punto crítico de enlace, los valores V_{cp} y G_{cp} representan, respectivamente, la energía cinética y potencial en el punto crítico de enlace. Una disminución en el valor de la energía cinética en el punto crítico de enlace se relaciona con una disminución de la densidad electrónica en ese punto, porque una menor acumulación de electrones implica menos repulsión entre ellos. En contraste, una disminución en la densidad de electrónica en el punto crítico de enlace se relaciona con una disminución en la energía potencial en ese punto porque una capacidad menor de acumular electrones en el punto crítico de enlace implica valores pequeños de $\rho(r)$.

La relación entre las densidades electrónicas locales $|V(r)|$ y $G(r)$, $|V(r)|/G(r)$, representa la presión ejercida sobre y por los electrones en el punto crítico de enlace. Una relación $|V(r)|/G(r) > 1$ indica que la interacción es estabilizada por una concentración de carga local.

2. METODOLOGÍA

2.1 SELECCIÓN DEL MÉTODO Y DE LA BASE

Hofmann y colaboradores hicieron una evaluación de diferentes funcionales para el estudio de la reacción de reducción de sulfóxido por complejos de molibdeno [24]. Ellos concluyeron que los métodos B97-1, B1B95 y B3LYP fueron los mejores cuando se compararon energías relativas de los puntos estacionarios más importantes en la reacción. La geometría del equilibrio del complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)}$ neutro y de sus aniones (-1 y -2) se obtuvo utilizando el funcional UB3LYP.

Las bases seleccionadas fueron: DGDZVP, LANL2DZ, DGDZVP (Mo) y 6-311+g(d) (Br, H, N y O). Las bases DGDZVP y LANL2DZ son las bases para los metales de transición del cuarto periodo implementadas en el programa Gaussian 03. La base múltiple DGDZVP (Mo) y 6-311+g(d) (Br, H, N y O) incluye funciones difusas y de polarización.

Con las anteriores bases y el funcional UB3LYP determinamos la geometría en el equilibrio del complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)}$ y de sus aniones (-1 y -2) [29].

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL DEL COMPLEJO MO(O)2BR2(4,4'-DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA) NEUTRO Y DE SUS ANIONES (-1 Y -2).

Se realizaron cálculos para determinar las geometrías de equilibrio sobre las superficies de energía potencial con el funcional UB3LYP y las bases mencionadas en el numeral 3.1. Para verificar si las geometrías obtenidas correspondían a mínimos sobre la superficie de energía potencial, después de la optimización de la geometría, hicimos un análisis termoquímico en el que incluimos el cálculo de las frecuencias vibracionales. Ya que no encontramos frecuencias negativas pudimos concluir que las geometrías obtenidas correspondían a mínimos sobre las superficies de energía potencial.

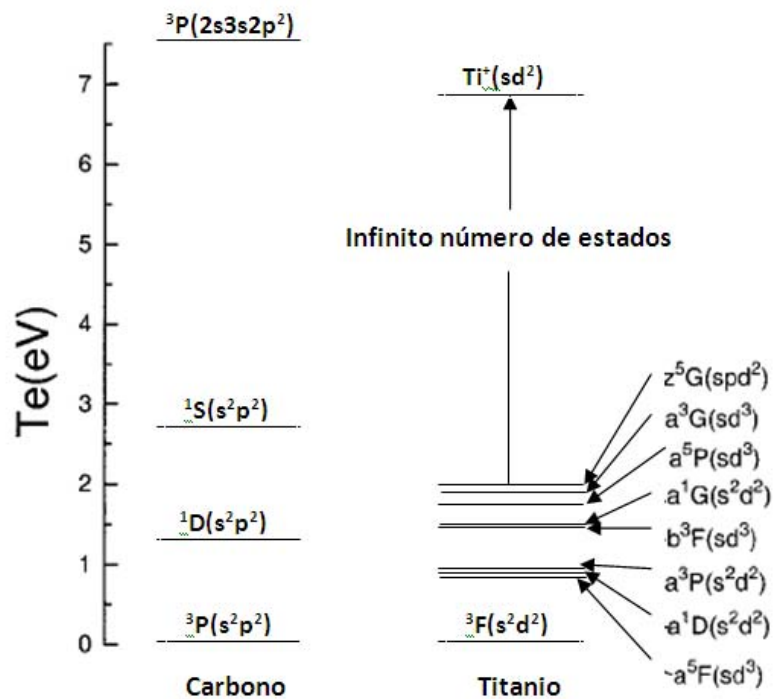
2.3 DETERMINACIÓN DEL ESTADO FUNDAMENTAL Y ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL COMPLEJO MO(VI)(O)2BR2(4,4'-DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA) Y DE SUS ANIONES (-1) Y (-2).

La multiplicidad de espín (M) es el número de orientaciones de espín permitidas en el espacio [30] y se puede calcular a partir del número cuántico de momento angular de espín (S) como: $M = 2S + 1$, donde S es el valor del número cuántico de espín. Para un electrón el número cuántico de espín es $\frac{1}{2}$ y la multiplicidad de espín es $M = 2S + 1 = 2$. Para dos electrones, el número cuántico de espín es 0 si los electrones tienen orientaciones opuestas y 1 si tienen la misma orientación. En el primer caso la multiplicidad de espín es $M = 2 \times 0 + 1 = 1$ y en el segundo caso es $M = 2 \times (\frac{1}{2}) + 1 = 3$.

Los complejos metálicos son sistemas electrónicamente complejos. Poseen, al igual que los metales de transición, diferentes estados electrónicos con diferencias mínimas de energía. En el diagrama 1 se comparan los niveles de energía del

carbono y el titanio, en ella se pueden apreciar las diferencias energéticas entre el estado fundamental y los estados excitados de un elemento de los grupos principales (Carbono) y un elemento de transición (Titanio).

Diagrama 1: Diagrama de energías de los átomos de carbono y de titanio.



El estado fundamental y los dos primeros estados excitados del átomo de carbono parten de la configuración $2s^22p^2$ y los dos estados excitados están 1.26 y 2.68 eV por encima del estado basal. La siguiente configuración es $2s^2p^3$, y el estado $5S$ resultante está en 4.18 eV.

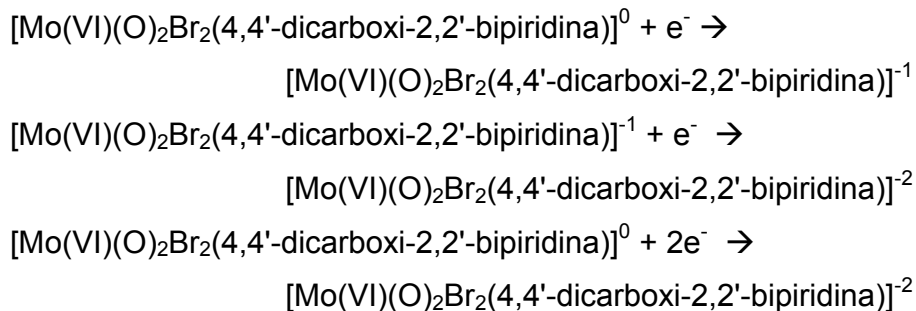
La configuración de más baja energía en la que un electrón es excitado desde un orbital que está ocupado en el estado basal es la $2s2p^23s$, la cual está 7.5 eV por

encima del estado basal. Realmente mientras el carbono tiene cuatro estados electrónicos en 7.5 eV después del estado basal, el titanio tiene un número infinito de estados electrónicos (su energía de ionización es 6.84 eV) [31].

El átomo de molibdeno tiene configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^5 5s^1$. Teniendo en cuenta que en el complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina}]$ el estado de oxidación del átomo de molibdeno es (VI) la configuración electrónica del molibdeno es $[\text{Kr}] 4d^0$. Para esta configuración el valor de la multiplicidad de espín es $M=2S + 1 = 1$, es decir el molibdeno en el complejo neutro tiene multiplicidad de espín uno.

Después de una transferencia de un electrón desde el TiO_2 al complejo neutro, la configuración electrónica del molibdeno es $[\text{Kr}] 4d^1$. Para esta configuración electrónica el valor de la multiplicidad de espín es 2, es decir el molibdeno en el complejo anión (-1) tiene multiplicidad de espín dos. Mientras que cuando se adicionan dos electrones al complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina}]$ la multiplicidad de espín del complejo puede ser 1 o 3.

Con base en reacciones de reducción por uno y dos electrones, se comparó la estabilidad del complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina})$ con respecto a la de sus aniones (-1) y (-2). Los cálculos se hicieron con las energías de los estados fundamentales más estables.



2.4 ANÁLISIS TOPOLÓGICO DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA DEL COMPLEJO $\text{MO}(\text{O})_2\text{BR}_2(4,4'\text{-DICARBOXI-2,2'\text{-BIPIRIDINA)}$ NEUTRO Y DE SUS ANIONES (-1 Y -2).

Con las funciones de onda correspondientes a la geometría del equilibrio del complejo $\text{Mo}(\text{VI})(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)}$ neutro y de sus aniones calculadas con el nivel de teoría UB3LYP/ DGDZVP(Mo) 6-311+g(d)(Br, C, H, N y O) se obtuvieron las superficies de densidad electrónica. Hicimos un análisis topológico de la densidad electrónica y se determinaron propiedades como el valor de la densidad electrónica, la elipticidad, el laplaciano, la energía cinética y potencial y la energía total en los diferentes puntos críticos de enlace (3,-1) y las cargas atómicas sobre Mo, O, Br, y N. Para esto se utilizó la metodología implementada en AIM2000 [26]. Verificamos que las superficies tuvieran una topología correcta; es decir que cumplieran la relación de Poincaré-Hopf [32] : $n - b + r - c = 1$ (donde n es el número de atractores nucleares (3,-3) y b, r y c son el número de puntos críticos de enlace (3,-1), anillo (3,+1) y caja (3,+3), respectivamente).

Con base en el signo del $\nabla^2\rho(r)$ clasificamos las interacciones enlazantes (Mo-O, Mo-N, Mo-Br, C-O, C-C y C-H) presentes en el complejo y en sus aniones como interacciones de capa compartida o de capa cerrada.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

La transferencia de átomos de oxígeno se facilita tanto electrónicamente como energéticamente por la presencia de un grupo oxo “espectador vecino” capaz de transferir densidad electrónica a la unidad Mo=O [33]. Puede decirse que la transferencia electrónica hacia el centro activo del donador de oxígeno es clave en la donación de oxígeno [15, 9]. Páez y colaboradores encontraron que la capacidad catalítica oxidativa del complejo Mo(VI)(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) se incrementó casi cinco veces cuando el complejo se ancló sobre superficies de TiO₂ y se irradió con luz ultravioleta [5].

Con el objeto de evaluar si una posible transferencia electrónica desde el TiO₂ hasta el complejo Mo(VI) (O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) favorece la transferencia de átomos de oxígeno, en este trabajo estudiamos los cambios en los enlaces químicos alrededor del molibdeno en el complejo neutro y en sus aniones -1 y -2. Utilizamos la teoría de átomos en moléculas propuesta por Bader y calculamos las magnitudes para las propiedades topológicas de la densidad electrónica: densidad electrónica ($\rho(r)$), Laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho(r)$), densidad de energía cinética ($G(r)$), densidad de energía potencial ($V(r)$), densidad de energía total $H(r)$ ($H(r)=G(r)+V(r)$) y las relaciones $|V(r)|/G(r)$ y $H(r)/\rho(r)$.

3.1 DETERMINACIÓN DEL ESTADO FUNDAMENTAL Y ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL COMPLEJO $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-DICARBOXI-2,2'\text{-BIPIRIDINA)})$ Y DE SUS ANIONES (-1) Y (-2).

En la tabla 2 se reportan las energías de los diferentes estados electrónicos de espín de los complejos $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)})$, y sus aniones -1 y -2. Los resultados muestran que:

- El estado electrónico fundamental del complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)})$ corresponde a un singulete.
- El estado electrónico fundamental del complejo $[\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)})]^{-1}$ corresponde a un duplete
- El estado electrónico fundamental del complejo $[\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)})]^{-2}$ corresponde a un singulete.

Tabla 2. Energías (kJ/mol) de los estados electrónicos singulete, triplete y quintuplete (kJ/mol) del complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)]}$, y de sus aniones -1 y -2 calculadas con el funcional UB3LYP y las bases DGDZVP y LANL2DZ

Estado electrónico	DGDZVP	LANL2DZ
$\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)})$		
Singulete	-26643130.3	-2932374.5
Triplete	-26642982.9	-2932237.0
Quintuplete	-26642767.1	-2932033.2
$[\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)})]^{-1}$		
Duplete	-26643390.8	-2932654.5
Cuadruplete	-26643215.9	-2932485.4
Hexaplete	-26642996.7	-2932275.7
$[\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)})]^{-2}$		
Singulete	-26643331.3	-2932610.5
Triplete	-26643295.1	-2932579.8
Quintuplete	-26643117.6	-2932406.5

El análisis de la estabilidad del complejo Mo(VI) (O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) y de sus aniones en términos de las energía totales relativas (ver tabla 3) reveló que la ganancia de un electrón por parte del complejo Mo(VI) (O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) neutro para formar el complejo [Mo(VI)(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)]⁻¹ es exorgénica y libera 260.5 kJ/mol utilizando la base DGDZVP y 280.0 kJ/mol empleando la base LANL2DZ .

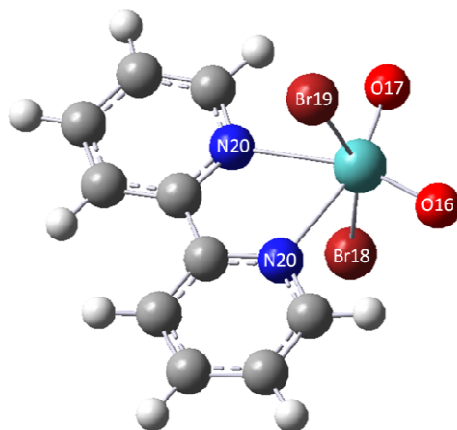
Adicionalmente, la ganancia neta de dos electrones por parte del complejo Mo(VI) (O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) neutro para formar el complejo [Mo(VI) (O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)]⁻² también es exorgénica y libera 210.0 y 236.0 kJ/mol (calculados con las bases DGDZVP y LANL2DZ, respectivamente), una cantidad de 50.5 y 44.0kJ/mol menor que la reacción de reducción por un electrón. Interpretando estos resultados en términos de estabilidad energética, los complejos aniónicos son mucho más estables que el complejo neutro, siendo el complejo [Mo(VI) (O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)]⁻¹ más estable que el complejo neutro por -260.5 y -280.0 kJ/mol (empleando las bases DGDZVP y LANL2DZ respectivamente). Por último, es importante resaltar que la aceptación de un electrón por parte del complejo [Mo(VI) (O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)]⁻¹ para formar el complejo [Mo(VI) (O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)]⁻², como reacción intermedia, es endorgénica por 59.5kJ/mol en el cálculo realizado con la base DGDZVP y 44.0kJ/mol con la base LANL2DZ.

Tabla 3. Energías electrónicas totales (en kJ/mol) de las reacciones de reducción por uno y dos electrones del complejo Mo(VI)(O)₂Br₂[4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina] calculadas con el funcional UB3LYP y las bases DGDZVP y LANL2DZ.

Reacción	DGD ZVP	LANL 2DZ
Mo(VI) (O) ₂ Br ₂ (4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) + 1e ⁻ → [Mo(VI) (O) ₂ Br ₂ (4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)] ⁻¹	- 260. 5	- 280.0
[Mo(VI) (O) ₂ Br ₂ (4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)] ⁻¹ + 1e ⁻ → [Mo(VI) (O) ₂ Br ₂ (4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)] ⁻²	59.5	44.0
Mo(VI) (O) ₂ Br ₂ (4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) + 2e ⁻ → [Mo(VI) (O) ₂ Br ₂ (4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)] ⁻²	- 201. 0	- 236.0

En la literatura no se encontraron parámetros geométricos para el complejo Mo(VI)(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina), en cambio sí para el complejo Mo(VI)(O)₂Br₂(2,2'-bipiridina). Es por esto que partimos del complejo Mo(VI)(O)₂Br₂(2,2'-bipiridina) para evaluar el efecto de la base sobre la geometría. La geometría del equilibrio de este complejo se obtuvo utilizando el funcional UB3LYP y las bases LANL2DZ, DGDZVP, y DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br) y se compararon los resultados con los encontrados experimentalmente [34].

Figura 2. Geometría del complejo Mo(O)₂Br₂(2,2'-bipiridina).



El complejo Mo(VI)(O)₂Br₂(2,2'-bipiridina) es un octaedro distorsionado centrado sobre el átomo de molibdeno y los átomos de oxígeno en configuración cis y los de bromuro en configuración trans como se observa en la figura 2. En la tabla 4 se presentan las longitudes de enlace Mo-O, Mo-N y Mo-Br y los ángulos Br18-Mo-Br19 y O16-Mo-O17 del complejo Mo(O)₂Br₂(2,2'-bipiridina).

Las longitudes de enlace Mo-O y Mo-Br calculadas con la base LANL2DZ que incluye potenciales efectivos del core son mayores y más cercanas a los valores experimentales que aquellas longitudes de enlace calculadas con las otras bases. Esto podría atribuirse a que la base LANL2DZ incluye dentro de la aproximación pseudopotencial los efectos relativistas, los cuales son importantes en los metales de transición. Igualmente, las longitudes de enlace Mo-N calculadas con la base LANL2DZ son menores en aproximadamente 6 pm y más cercanas a los valores experimentales que las calculadas con la base DGDZVP, DGDZVP(Mo) 6-311g(+)_d(C, N, H, Br, O, N).

La base DGDZVP(Mo) 6-311g(+)_d(C, N, H, Br, O, N) reproduce los ángulos O-Mo-O y Br-Mo-Br de 154.9° y 108.1° encontrados experimentalmente. Los ángulos de enlace O-Mo-O y Br-Mo-Br calculados con las bases LANL2DZ y DGDZVP son, a

su vez, muy cercanos a los valores experimentales siendo apenas mayores entre 0.2° y 1.4°.

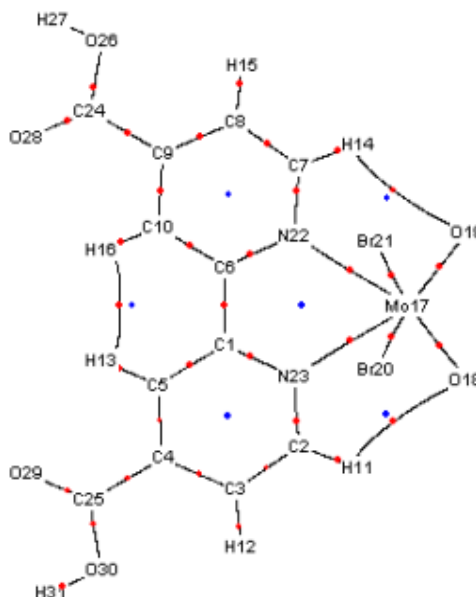
Tabla 4. Parámetros geométricos del complejo Mo(O)₂Br₂[2,2'-bipiridina] (longitudes de enlace (Å) y ángulos (°)) calculados con el funcional UB3LYP y las bases LANL2DZ, DGDZVP, y DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br).

Base	Mo-O ₁₆	Mo-O ₁₇	Mo-Br ₁₈	Mo-Br ₁₉	Mo-N ₂₀	Mo-N ₂₁	Br ₁₈ -Mo-Br ₁₉	O ₁₆ -Mo-O ₁₇
DGDZVP	1.722	1.722	2.570	2.570	2.386	2.386	155.5	108.3
LANL2DZ	1.733	1.733	2.633	2.632	2.322	2.322	156.3	108.7
DGDZVP(Mo) 6-311+ G(d)(C, N, H, O, Br)	1.723	1.723	2.565	2.565	2.380	2.380	154.9	108.1
Exp.[27]	1.826	1.843	2.781	2.461	2.449	2.259	154.9	108.1

3.2 ANÁLISIS GEOMÉTRICO DEL COMPLEJO MO(VI) (O)₂BR₂(4,4'-DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA) Y DE SUS ANIONES (-1) Y (-2).

Para analizar el efecto de la carga en la geometría del complejo Mo(O)₂Br₂(2,2'-bipiridina) se compararon los parámetros geométricos de los aniones -1 y -2 con los del complejo neutro. En la tabla 5 se muestran los parámetros geométricos del complejo Mo(VI)(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) en los que se observaron mayores cambios, los cuales corresponden a las longitudes de los enlaces Mo-O, Mo-n, Mo-Br y los ángulos Br-Mo-Br, N-Mo-N y O-Mo-O. La geometría del complejo Mo(VI)(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) y la numeración de los átomos utilizada se muestra en la figura 3.

Figura 3. Geometría del complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina})$.



Las distancias de enlace Mo-O y el ángulo O-Mo-O son mayores en los aniones -1 y -2 que en el complejo $\text{Mo}(\text{VI})(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina})$ neutro. En el anión (-1), la distancia de enlace Mo-O es entre 1 y 2 pm mayor que en el complejo neutro y en el anión (-2) la distancia de enlace Mo-O es 3 pm más larga que en complejo neutro, ver tabla 5. En contraste, se observan aumentos más prominentes para la longitud de enlace Mo-Br y el ángulo Br-Mo-Br. En el caso del anión (-1) la longitud de enlace Mo-Br es 8 o 9 pm mayor y en el complejo (-2) es entre 12 y 18 pm mayor que en el complejo neutro. Adicionalmente, el ángulo O-Mo-O aumenta entre 9 y 10° en el complejo anión (-1) y entre 20 y 21° en el complejo anión (-2).

Tabla 5. Parámetros geométricos del complejo Mo(VI)(O)₂Br₂[4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina] (longitudes de enlace (Å) y ángulos (°)) y sus aniones (-1) y (-2), calculados con el funcional UB3LYP y las bases LANL2DZ, DGDZVP, y DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br).

Base	Neutro		Anión (-1)		Anión (-2)	
	Mo-O ₁₈	Mo-O ₁₉	Mo-O ₁₈	Mo-O ₁₉	Mo-O ₁₈	Mo-O ₁₉
DGDZVP	1.720	1.720	1.738	1.738	1.750	1.750
LANL2DZ	1.733	1.733	1.748	1.748	1.761	1.761
DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br)	1.722	1.722	1.740	1.740	1.756	1.756
	Mo-Br ₂₀	Mo-Br ₂₁	Mo-Br ₂₀	Mo-Br ₂₁	Mo-Br ₂₀	Mo-Br ₂₁
DGDZVP	2.566	2.566	2.651	2.651	2.745	2.745
LANL2DZ	2.633	2.625	2.714	2.714	2.801	2.801
DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br)	2.562	2.562	2.652	2.652	2.684	2.684
	Mo-N ₂₂	Mo-N ₂₃	Mo-N ₂₂	Mo-N ₂₃	Mo-N ₂₂	Mo-N ₂₃
DGDZVP	2.396	2.396	2.304	2.274	2.256	2.256
LANL2DZ	2.328	2.328	2.260	2.260	2.206	2.206
DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br)	2.387	2.387	2.313	2.313	2.247	2.247
	O ₁₈ -Mo-O ₁₉		O ₁₈ -Mo-O ₁₉		O ₁₈ -Mo-O ₁₉	
DGDZVP	108.2		111.4		113.4	
LANL2DZ	108.7		111.2		110.9	
DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br)	108.1		111.6		113.0	
	Br ₂₀ -Mo-Br ₂₁		Br ₂₀ -Mo-Br ₂₁		Br ₂₀ -Mo-Br ₂₁	
DGDZVP	154.7		164.5		175.7	
LANL2DZ	155.4		164.5		175.4	
DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br)	154.1		163.8		173.6	
	N ₂₂ -Mo-N ₂₃		N ₂₂ -Mo-N ₂₃		N ₂₂ -Mo-N ₂₃	
DGDZVP	67.7		69.0		69.8	
LANL2DZ	69.7		70.8		71.3	
DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br)	68.1		69.2		69.8	

Los cambios geométricos observados en los aniones -1 y -2 del complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina})$ están de acuerdo con los cambios observados en las cargas en las cargas atómicas del Mo, O, Br, y N. Las cargas atómicas AIM y el cambio de la carga ($\Delta\text{Carga} = \text{carga del átomo en el complejo cargado} - \text{carga del átomo en el complejo neutro}$) sobre los átomos de oxígeno, molibdeno, bromo y nitrógeno se reportan en la tabla 6. Se observó que el átomo de molibdeno disminuye muy levemente su carga positiva al aumentar el número total de electrones en el complejo (desde -0.052 a -0.070 u.a.). Adicionalmente, los átomos de oxígeno y bromo aumentan su carga negativa, siendo más significativo el aumento en los átomos de bromo (desde -0.131 a -0.214 u.a.) que en los de oxígeno (desde -0.074 a -0.130). Este aumento mayor de carga sobre los átomos de bromo es reflejado en la mayor elongación de la longitud de enlace Mo-Br y una mayor apertura del ángulo Br-Mo-Br, que para la longitud de enlace Mo-O y el ángulo O-Mo-O.

Tabla 6. Cargas AIM (u.a.) sobre los átomos de Mo17, O18, O19, Br20, Br21, N22 y N23. El parámetro $\square\text{Carga}$ (u.a) fue calculado como la diferencia entre la carga del átomo en el complejo cargado y en el complejo neutro.

Átomo	Carga Neutro	$\square\text{Carga}$	
		Anión (- 1)	Anión (- 2)
Mo17	2.254	-0.052	-0.070
O18	-0.755	-0.074	-0.124
O19	-0.753	-0.074	-0.130
Br20	-0.469	-0.131	-0.214
Br21	-0.469	-0.131	-0.214
N22	-1.280	0.029	0.060
N23	-1.280	0.029	0.061

3.3 ANÁLISIS TOPOLÓGICO DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA DEL COMPLEJO MO(VI)(O)₂BR₂(4,4'-DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA) Y DE SUS ANIONES -1 Y -2.

3.3.1 Efecto de los cálculos con bases construidas con pseudo-potenciales sobre el análisis topológico de la distribución de densidad electrónica.

Teniendo en cuenta que la base LANL2DZ reprodujo mejor los resultados experimentales, la seleccionamos como la base para construir la superficie de densidad electrónica y realizar el análisis topológico. Al determinar los puntos críticos sobre la superficie de densidad de carga es necesario verificar si el grafo molecular obtenido cumple el Teorema de Poincaré-Hopf, el cual afirma que todo grafo molecular debe cumplir la ecuación:

$$n - b + r - c = 1 \quad (12)$$

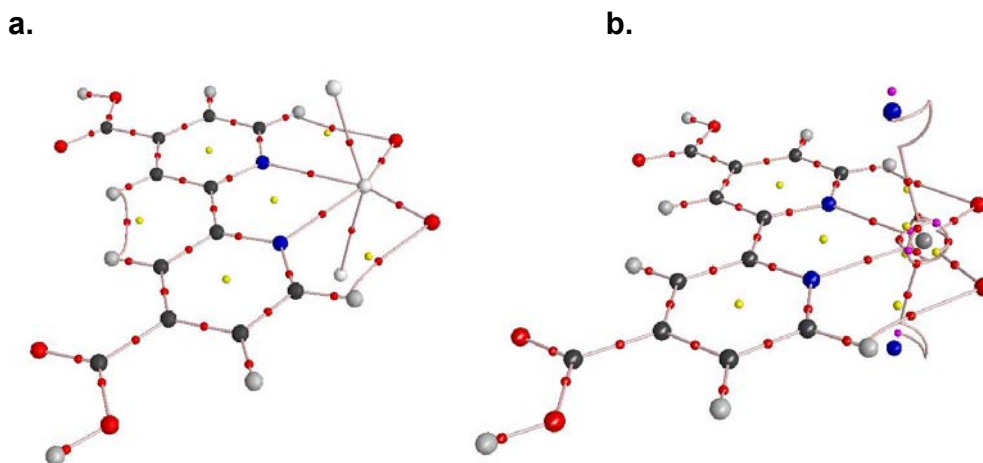
Donde n es el número de núcleos, b el número de puntos críticos de enlace, r, número de puntos críticos de anillo y c el número de puntos críticos de caja [27]. En la superficie de densidad electrónica obtenida con la de función de onda UB3LYP/LANL2DZ se encontraron 31 puntos críticos nucleares (3, -3), 41 puntos críticos de enlace (3, -1), 11 puntos críticos de anillo (3, +1) y 3 puntos críticos de caja (3, +3), figura 4. La topología de la densidad electrónica de este grafo molecular no es correcta ya que no cumple con el teorema de Poincaré - Hopf.

La topología obtenida con la función de onda UB3LYP/DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br) fue correcta, figura 4. El grafo molecular se encontraron 31 puntos críticos nucleares (3, -3), 36 puntos críticos de enlace (3, -1), 6 puntos críticos de anillo (3, +1) y ningún punto crítico de caja (3, +3).

Alrededor del átomo de molibdeno del grafo molecular mostrado en la figura 4b se pueden observar una serie de puntos críticos que no aparecen en el grafo molecular de la figura 4a.

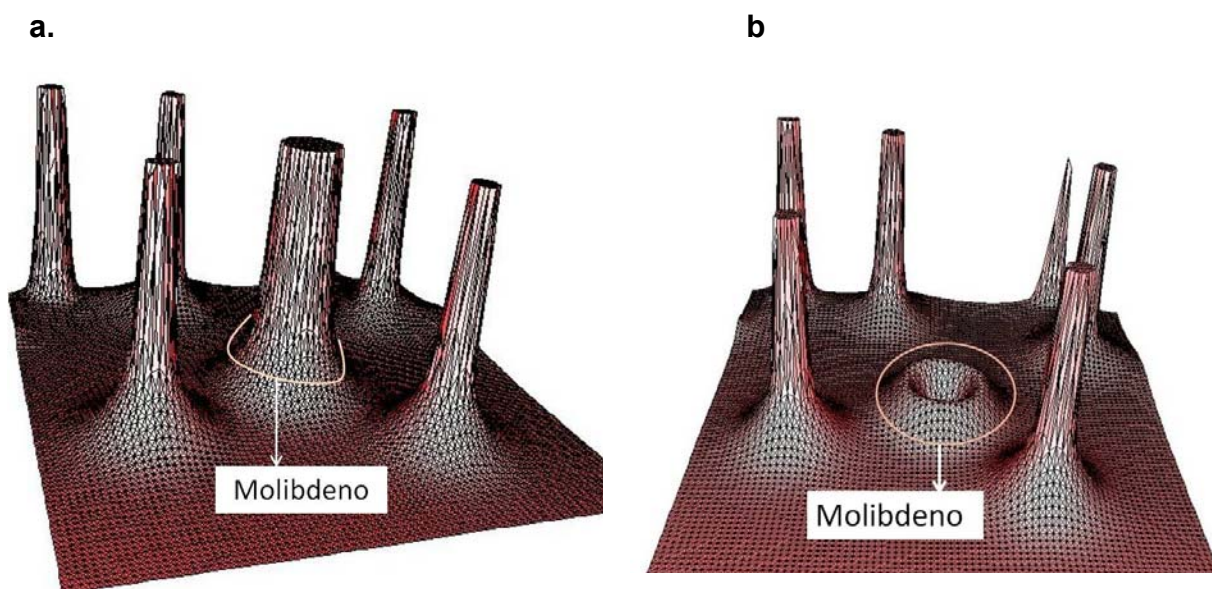
Para entender por qué se obtuvieron grafos moleculares diferentes con las funciones de onda UB3LYP/DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br) y UB3LYP/LANL2DZ, se construyeron dos mapas de relieve de la densidad electrónica del complejo Mo(VI)(O)₂Br₂[4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina], usando las funciones de onda de las bases DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br) (figura 5a) y LANL2DZ (figura 5b). La densidad electrónica calculada con la función de onda DGDZVP exhibe un máximo en los núcleos de todos los átomos, incluso en el de molibdeno. La densidad electrónica calculada con la función de onda LANL2DZ presenta máximos en casi todos los núcleos, menos en el átomo de molibdeno.

Figura 4 a. Grafo molecular del complejo Mo(O)₂Br₂[4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina] obtenido con la función de onda UB3LYP/DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br). b. Grafo molecular del complejo Mo(O)₂Br₂[4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina] utilizando la teoría AIM y la función de onda UB3LYP/LANL2DZ



La presencia de puntos críticos diferentes en el grafo molecular de la figura 4b tiene su explicación en la naturaleza de tipo potencial efectivo de la base LANL2DZ. La densidad electrónica obtenida con pseudopotenciales tiene un continuo de puntos críticos máximos en la región que está alrededor del núcleo de molibdeno. En el espacio tridimensional esto corresponde a un continuo de puntos críticos (1, -1). Una perturbación tal como la presencia de otros átomos elimina la degeneración y los convierte en puntos críticos (3, -1) y (3, -3) [22]. Así en el grafo molecular de la figura 4b se presentan un número de puntos críticos como estos cercanos al núcleo de molibdeno.

Figura 5. a. Mapa de relieve de la densidad electrónica del complejo $\text{Mo(O)2Br2[4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina]}$ obtenido con la función de onda UB3LYP/DGDZVP. b. Mapa de relieve de la densidad electrónica del complejo $\text{Mo(O)2Br2[4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina]}$ obtenido con la función de onda UB3LYP/LANL2DZ LANL2DZ



3.3.2 Clasificación topológica de las interacciones enlazantes presentes en el complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)}$ neutro y en sus aniones (-1) y (-2).

En la tabla 7 se muestran los parámetros topológicos $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ y $|V(r)|/G(r)$ en el punto crítico de enlace de las interacciones enlazantes presentes en el complejo $\text{Mo}(\text{VI})(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)}$ y en sus aniones (-1) y (-2).

De acuerdo con la teoría de átomos en moléculas [26] y tomando en cuenta el signo de $\nabla^2\rho(r)$ en el punto crítico de enlace, las interacciones atómicas pueden ser divididas en dos clases: De capa cerrada con un valor positivo de $\nabla^2\rho(r)$, o de capa compartida con un valor negativo de $\nabla^2\rho(r)$ [35]. Con base en lo anterior y en los valores de $\nabla^2\rho(r)$ mostrados en la tabla 7 podemos decir que:

- Las interacciones Mo-O, Mo-Br, Mo-N, O(18)-H, O(19)-H, C(24)-O(28) y C25-O29 presentes en el complejo $\text{Mo}(\text{VI})(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)}$ y en sus aniones (-1) y (-2) pueden ser clasificadas como interacciones de capa cerrada.
- Las interacciones restantes presentes en el complejo $\text{Mo}(\text{VI})(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)}$ y en sus aniones (-1) y (-2) pueden ser clasificadas como interacciones de capa compartida.

Sin embargo, además de los criterios mencionados para hacer la anterior clasificación, otros parámetros topológicos como la densidad de energía total $H(r)$ y la relación $|V(r)|/G(r)$ se han tenido en cuenta y las interacciones enlazantes se han clasificado en: Interacciones puras de capa compartida, interacciones puras de capa cerrada e interacciones intermedias. Las interacciones puras de capa compartida, son aquellas en las que $\nabla^2\rho(r)$ es negativo, la relación $|V(r)|/G(r)$ es mayor que dos y el valor de $H(r)$ es negativo y menor que el negativo de la densidad de energía cinética $-G(r)$. Las interacciones

de capa cerrada tienen valores positivos de $\nabla^2\rho(r)$. En las interacciones puras de capa cerrada, el valor $H(r)$ es mayor que cero y la relación $|V(r)|/G(r)$ es menor que uno. Las interacciones intermedias tienen valores positivos de $\nabla^2\rho(r)$, $H(r)$ es mayor que cero y la relación $|V(r)|/G(r)$ está entre uno y dos. Según esto y los valores mostrados en la tabla 7, de las interacciones enlazantes del complejo $\text{Mo(VI)(O)2Br2(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)}$ y de sus aniones (-1) y (-2) se puede decir que:

- Las interacciones Mo-O, Mo-Br, Mo-N, C(24)-O(28) y C25-O29 presentes en el complejo $\text{Mo(VI)(O)2Br2(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)}$ y en sus aniones (-1) y (-2) pertenecen al grupo de interacciones intermedias.
- Los puentes de hidrógeno O(18)-H y O(19)-H presentes en el complejo $\text{Mo(VI)(O)2Br2(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)}$ y en sus aniones (-1) y (-2) pertenecen al grupo de interacciones puras de capa cerrada.
- Las interacciones restantes pertenecen al grupo de interacciones puras de capa compartida.

Tabla 7. Parámetros topológicos $H(r)$ kJ/mol, $\nabla^2\rho(r)$ u.a y $|V(r)|/G(r)$ en el punto crítico de enlace (3, -1) de las interacciones enlazantes presentes en el complejo $[\text{Mo(VI)(O)2Br2(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)}]$ (complejo neutro) y en sus aniones $[\text{Mo(VI)(O)2Br2(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)}-1$ (anión -1) y $[\text{Mo(VI)(O)2Br2(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)}-2$ (anión -2).

Enlace	Neutro			Anión (-1)			Anión (-2)		
	H(r)	$\nabla^2\rho(r)$	$V(r)/G(r)$	H(r)	$\nabla^2\rho(r)$	$V(r)/G(r)$	H(r)	$\nabla^2\rho(r)$	$V(r)/G(r)$
Mo-O18	2380. 8	0.848	1.4	2217. 7	0.827	1.4	2093. 8	0.81	1.4
Mo-O19	2380. 8	0.847	1.4	2217. 5	0.826	1.4	2094. 4	0.811	1.4
Mo-Br20	267.2	0.131	1.3	213.2	0.124	1.2	198.0	0.124	1.1
Mo-Br21	267.1	0.131	1.3	213.2	0.124	1.2	198.0	0.124	1.1
Mo-N22	275.1	0.207	1	348.9	0.253	1	431.3	0.296	1.1
Mo-N23	275.0	0.207	1	349.0	0.253	1	431.1	0.296	1.1

Enlace	Neutro			Anión (-1)			Anión (-2)		
	H(r)	$\nabla^2\rho(r)$	$V(r)/G(r)$	H(r)	$\nabla^2\rho(r)$	$V(r)/G(r)$	H(r)	$\nabla^2\rho(r)$	$V(r)/G(r)$
C3-C2	1353. 2	- 0.884	- 4.3	1409. 2	- 0.898	- 4.2	1480. 0	- 0.916	- 4.1
C4-C3	1329. 3	- 0.852	- 4.2	1242. 2	- 0.801	- 4.2	1140. 8	- 0.742	- 4.2
C1-C5	1340. 0	- -0.86	- 4.2	1320. 0	- 0.849	- 4.2	1326. 2	- 0.847	- 4.2
C5-C4	1336. 0	- 0.857	- 4.2	1344. 5	- 0.853	- 4.1	1320. 7	- 0.834	- 4.1
C6-C1	945.9 1340.	0.697	4.8	1020. 4	- 0.734	- 4.7	1091. 1	- 0.768	- 4.6
C10-C6	1340. 0	- -0.86	- 4.2	1320. 0	- 0.849	- 4.2	1326. 4	- 0.847	- 4.2
C7-C8	1353. 2	- 0.884	- 4.3	1409. 2	- 0.898	- 4.2	1480. 2	- 0.916	- 4.1
C8-C9	1329. 3	- 0.852	- 4.2	1242. 2	- 0.801	- 4.2	1140. 8	- 0.742	- 4.2
C9-C10	1336. 0	- 0.857	- 4.2	1344. 5	- 0.853	- 4.1	1320. 7	- 0.834	- 4.1
C2-N23	3276. 0	- 0.818	- 2.6	3048. 2	- -0.9	- 2.7	2724. 1	- 0.978	- 2.9
N23-C1	2951. 8	- 0.974	- 2.8	2685. 3	- 1.023	- 3	2346. 2	- -1.04	- 3.2
N22-C6	2951. 7	- 0.974	- 2.8	2684. 9	- 1.023	- 3	2345. 9	- -1.04	- 3.2
N22-C7	3275. 8	- 0.818	- 2.6	3048. 1	- -0.9	- 2.7	2723. 6	- 0.978	- 2.9
C9-C24	919.0 -	0.689	4.9	1003. 3	- -0.72	- 4.7	1128. 4	- 0.761	- 4.4
C4-C25	919.0 3119.	0.689	4.9	1003. 3	- -0.72	- 4.7	1128. 1	- 0.761	- 4.4
C24-O26	3119. 2	- 0.477	- 2.3	2914. 0	- 0.494	- 2.4	2609. 2	- -0.51	- 2.4
C24-O28	5741. 9	- 0.053	- 2	5536. 9	- 0.018	- 2	5215. 4	- 0.122	- 2
C25-O29	5741. 9	- 0.053	- 2	5536. 9	- 0.018	- 2	5215. 7	- 0.122	- 2
C25-O30	3119. 2	- 0.477	- 2.3	2914. 1	- 0.494	- 2.4	2609. 5	- -0.51	- 2.4
C2-H	927.9	1.084	11.8	929.1	1.078	-10.9	929.2	1.063	0.025
C3-H	919.2	-1.03	10.3	922.2	-	-10	922.7	-	0.024

Enlace	Neutro			Anión (-1)			Anión (-2)		
	H(r)	$\nabla^2\rho(r)$	$V(r)/G(r)$	H(r)	$\nabla^2\rho(r)$	$V(r)/G(r)$	H(r)	$\nabla^2\rho(r)$	$V(r)/G(r)$
O18-H	38.2	0.038	0.8	50.9	0.047	21.2	61.5	0.055	0.476
H-H	36.0	0.044	0.7	35.8	0.044	14.9	35.9	0.043	1.102
C7-H	928.0	1.084	11.8	929.1	1.078	-10.9	929.2	1.063	0.026
C8-H	919.2	-1.03	10.3	922.2	0.998	-10	922.6	0.963	0.024
O19-H	38.1	0.038	0.8	50.9	0.047	21.3	61.4	0.055	0.475
C10-H	925.8	-1.03	10.1	925.3	1.012	-9.8	923.0	0.995	0.009
030-H	6	1.806	10.3	7	1.806	-5.7	7	1.804	0.016
O26-H	6	1.806	10.3	7	1.806	-5.7	7	1.805	0.016
C5-H	925.8	-1.03	10.1	925.2	1.012	-9.8	923.0	0.995	0.009

3.3.3 Efecto de la carga electrónica sobre las propiedades topológicas de la densidad electrónica del complejo $\text{Mo(VI)(O)2Br2(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)}$ y sobre su disponibilidad de donar un átomo de oxígeno.

El análisis topológico de la densidad de carga del complejo $\text{Mo(VI)(O)2Br2(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)}$ y de sus aniones $[\text{Mo(VI)(O)2Br2(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)}]^{-1}$ y $[\text{Mo(VI)(O)2Br2(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)}]^{-2}$ se realizó con el fin de comparar las propiedades topológicas en los puntos críticos de enlace presentes en sus superficies de densidad de carga. Para la construcción de las superficies de densidad de carga se utilizó la función de onda de la geometría del equilibrio obtenida con el nivel de teoría UB3LYP/DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br). En la tabla 8 se muestran las longitudes de enlace y los parámetros topológicos $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ y ϵ en el punto crítico de enlace de las interacciones Mo-O, Mo-N, Mo-Br, O18-H y O19-H, presentes en el complejo $\text{Mo(VI)(O)2Br2(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)}$ y en sus aniones (-1) y (-2).

En el análisis geométrico ya se evaluó la variación en la longitud de enlace como efecto de la carga electrónica (más un electrón y más dos electrones). En esta sección se relaciona el aumento o disminución de la longitud de enlace con parámetros topológicos como $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ y ϵ en el punto crítico de enlace (3, -1). En la tabla 8 se muestra que la longitud de los enlaces Mo-O y Mo-Br aumenta al mismo tiempo que $\rho(r)$ y $\nabla^2\rho(r)$ en el punto crítico de enlace disminuyen. Es decir que al transferir uno y dos electrones al complejo [Mo(VI)(O)2Br2(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)] neutro la longitud de sus enlaces Mo-O aumenta 0.018 y 0.034Å respectivamente, la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace (3, -1) de las interacciones Mo-O disminuye 0.012 u.a en el caso del complejo aniónico y 0.022 u.a en el caso del complejo dianiónico y el valor $\nabla^2\rho(r)$ disminuye 0.021 y 0.037 u.a en los aniones (-1 y -2) respectivamente. Además, como consecuencia de la transferencia electrónica los parámetros topológicos de los enlaces Mo-Br también se ven afectados; La densidad de carga disminuye 0.013 u.a en el caso del complejo anión (-1) con respecto al complejo neutro y 0.018 del complejo anión (-2) al complejo neutro, el laplaciano de la densidad de carga disminuye 0.007 u.a del complejo neutro a los complejos anión (-1) y anión (-2). Las densidades de carga en los puntos críticos de enlace de las interacciones Mo-O y Mo-Br disminuyen, mientras que la densidad de carga en el punto crítico de enlace de la interacción Mo-N aumenta 0.008 para el caso del anión (-1) y 0.018 para el anión (-2).

Tabla 8: Parámetros topológicos $\rho(r)$ (u.a), $\nabla^2\rho(r)$ (u.a) y ϵ (u.a) en el punto crítico de enlace (3, -1) y longitudes de enlace R_e Å de las interacciones Mo-O, Mo-Br, Mo-N, O18-H y O19-H presentes en el complejo $[\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2[4,4'\text{-dicarboxi-2,2'-bipiridina}]]$ (complejo neutro) y en sus aniones (-1 y -2)

Enlace	Complejo Neutro				Anión (-1)				Anión (-2)			
	$R_e(\text{Å})$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ϵ	$R_e(\text{Å})$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ϵ	$R_e(\text{Å})$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ϵ
Mo-O18	1.722	0.241	0.848	0.026	1.740	0.229	0.827	0.036	1.756	0.220	0.810	0.040
Mo-O19	1.722	0.241	0.847	0.026	1.740	0.229	0.826	0.036	1.756	0.220	0.811	0.039
Mo-Br20	2.562	0.068	0.131	0.004	2.652	0.055	0.124	0.092	2.684	0.050	0.124	0.173
Mo-Br21	2.562	0.068	0.131	0.004	2.652	0.055	0.124	0.092	2.684	0.050	0.124	0.173
Mo-N22	2.387	0.053	0.207	0.088	2.313	0.061	0.253	0.206	2.247	0.071	0.296	0.314
Mo-N23	2.387	0.053	0.207	0.088	2.313	0.061	0.253	0.206	2.247	0.071	0.296	0.314

En la tabla 9 se muestran las longitudes de enlace y los parámetros topológicos $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ y ϵ en el punto crítico de enlace de las interacciones Mo-O, Mo-N, Mo-Br, O18-H y O19-H, presentes en el complejo Mo(VI)(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) y en sus aniones (-1) y (-2). De esta tabla es importante resaltar que parámetros topológicos como $\rho(r)$ y $\nabla^2\rho(r)$ no tienen una variación importante, en cambio la variación en ϵ y la longitud de los enlaces si es importante en relación con los valores mostrados en la tabla 8. La elipticidad se incrementa notablemente en el punto crítico de enlace de las interacciones que se encuentran alrededor del molibdeno. Esto significa que la transferencia de uno y dos electrones al complejo Mo(VI)(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) hacen que los enlaces formados por el molibdeno disminuyan su estabilidad.

Tabla 9: Parámetros topológicos $\rho(r)$ (u.a), $\nabla^2\rho(r)$ (u.a) y ϵ (u.a) en el punto crítico de enlace (3, -1) y longitud de enlace R_e Å de las interacciones C-C, C-H, C-N y C-O presentes en el complejo [Mo(VI)(O)₂Br₂[4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina]]⁰ (complejo neutro) y en sus aniones [Mo(VI)(O)₂Br₂[4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina]]⁻¹ (anión -1) y [Mo(VI)(O)₂Br₂[4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina]]⁻² (anión -2).

Enlace	Complejo neutro (0)				Complejo anión (-1)				Complejo anión (-2)			
	R_e (Å)	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ϵ	R_e (Å)	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ϵ	R_e (Å)	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ϵ
C2-H	1,08	0,28	1,08	0,02	1,08	0,28	1,07	0,02	1,08	0,28	1,06	0,02
	5	6	4	3	5	6	8	4	5	5	3	5
C3-H	1,08	0,28	1,03	0,01	1,08	0,28	0,99	0,01	1,08	0,27	0,96	0,02
	3	2	0	0	3	0	8	6	4	7	3	4
C7-H	1,08	0,28	1,08	0,02	1,08	0,28	1,07	0,02	1,08	0,28	1,06	0,02
	5	6	4	3	5	6	8	4	5	5	3	6
C8-H	1,08	0,28	1,03	0,01	1,08	0,28	0,99	0,01	1,08	0,27	0,96	0,02
	3	2	0	0	3	0	8	6	4	7	3	4
C10-H	1,08	0,28	-	0,00	1,08	0,28	-	0,00	1,08	0,28	-	0,00
	3	2	1,03	9	3	1	1,01	9	4	0	0,99	9

Enlace	Complejo neutro (0)				Complejo anión (-1)				Complejo anión (-2)			
	$R_e(\text{Å})$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ϵ	$R_e(\text{Å})$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ϵ	$R_e(\text{Å})$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ϵ
			0				2				5	
			-				-				-	
C5-H	1,08	0,28	1,03	0,00	1,08	0,28	1,01	0,00	1,08	0,28	0,99	0,00
	3	2	0	9	3	1	2	9	4	0	5	9
			-				-				-	
C3-C2	1,39	0,31	0,88	0,20	1,38	0,32	0,89	0,23	1,37	0,32	0,91	0,28
	3	7	4	1	4	1	8	7	2	6	6	4
			-				-				-	
C4-C3	1,39	0,31	0,85	0,17	1,41	0,30	0,80	0,16	1,43	0,28	0,74	0,15
	7	2	2	3	3	2	1	5	4	9	2	3
			-				-				-	
C1-C5	1,39	0,31	0,86	0,20	1,40	0,31	0,84	0,20	1,39	0,31	0,84	0,21
	7	4	0	3	0	2	9	3	8	2	7	4
			-				-				-	
C5-C4	1,39	0,31	0,85	0,18	1,39	0,31	0,85	0,19	1,39	0,31	0,83	0,20
	6	3	7	1	4	3	3	8	8	0	4	4
			-				-				-	
C6-C1	1,48	0,27	0,69	0,12	1,46	0,28	0,73	0,15	1,44	0,29	0,76	0,17
	4	3	7	3	5	2	4	0	8	0	8	4
			-				-				-	
C10-C6	1,39	0,31	0,86	0,20	1,40	0,31	0,84	0,20	1,39	0,31	0,84	0,21
	7	4	0	3	0	2	9	3	8	2	7	4
			-				-				-	
C7-C8	1,39	0,31	0,88	0,20	1,38	0,32	0,89	0,23	1,37	0,32	0,91	0,28
	3	7	4	1	4	1	8	7	2	6	6	4
			-				-				-	
C8-C9	1,39	0,31	0,85	0,17	1,41	0,30	0,80	0,16	1,43	0,28	0,74	0,15
	7	2	2	3	3	2	1	5	4	9	2	3
			-				-				-	
C9-C10	1,39	0,31	0,85	0,18	1,39	0,31	0,85	0,19	1,39	0,31	0,83	0,20
	6	3	7	2	4	3	3	8	8	0	4	4
			-				-				-	
C2-N23	1,33	0,33	0,81	0,09	1,34	0,33	0,90	0,07	1,36	0,32	0,97	0,06
	9	5	8	1	9	1	0	7	3	4	8	9
			-				-				-	
N23-C1	1,35	0,33	0,97	0,12	1,36	0,32	1,02	0,11	1,37	0,32	1,04	0,10
	0	4	4	1	1	8	3	5	5	0	0	7
			-				-				-	
N22-C6	1,35	0,33	0,97	0,12	1,36	0,32	1,02	0,11	1,37	0,32	1,04	0,10
	0	4	4	1	1	8	3	5	6	0	0	7
			-				-				-	
N22-N22	1,33	0,33	-	0,09	1,34	0,33	-	0,07	1,36	0,32	-	0,06

Enlace	Complejo neutro (0)				Complejo anión (-1)				Complejo anión (-2)			
	R _e (Å)	ρ(r)	∇ ² ρ(r))	ε	R _e (Å)	ρ(r)	∇ ² ρ(r))	ε	R _e (Å)	ρ(r)	∇ ² ρ(r))	ε
C7	9	5	0,81 8	1	9	1	0,90 0	7	3	4	0,97 8	9
C9- C24	1,49 7	0,26 9	0,68 9	0,09 8	1,47 7	0,27 6	0,72 0	0,13 3	1,45 0	0,28 7	0,76 1	0,19 3
C4- C25	1,49 7	0,26 9	0,68 9	0,09 8	1,47 7	0,27 6	0,72 0	0,13 3	1,45 0	0,28 7	0,76 1	0,19 2
C24- O26	1,35 1	0,30 3	0,47 7	0,00 1	1,36 5	0,29 2	0,49 4	0,00 7	1,38 7	0,27 8	0,51 0	0,00 2
C25- O30	1,35 1	0,30 3	0,47 7	0,00 1	1,36 5	0,29 2	0,49 4	0,00 7	1,38 7	0,27 8	0,51 0	0,00 2
030-H	0,97 6	0,33 6	1,80 6	0,01 3	0,97 4	0,34 0	1,80 6	0,01 4	0,97 3	0,34 3	1,80 4	0,01 6
O26-H	0,97 6	0,33 6	1,80 6	0,01 3	0,97 4	0,34 0	1,80 6	0,01 4	0,97 3	0,34 3	1,80 5	0,01 6

4. CONCLUSIONES

- Los parámetros geométricos del complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(2,2'\text{-bipiridina})$ calculados con el funcional UB3LYP y las bases DGDZVP, LANL2DZ y DGDZVP(Mo) 6-311+G(d)(C, N, H, O, Br) presentan una desviación inferior al 6% de los obtenidos experimentalmente.
- El estado electrónico fundamental del complejo $\text{Mo(VI)(O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina})}$ y de su anión -2 tienen multiplicidad de espín singulete, mientras que su anión -1 corresponde a un doblete.
- El complejo aniónico $[\text{Mo(VI) (O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina})}]^{-1}$ es energéticamente más estable que el complejo neutro $[\text{Mo(VI) (O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina})}]$ y que el complejo $[\text{Mo(VI) (O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina})}]^{-2}$.
- Las superficies de densidad electrónica obtenidas con funciones de onda obtenidas con bases que utilizan potenciales efectivos para describir los electrones internos presentan una topología incorrecta; es decir que no cumplen la relación de Poincaré-Hopf [26]: $n-b+r-c=1$ (donde n es el número de atractores nucleares (3,-3) y b , r y c son el número de puntos críticos de enlace (3,-1), anillo (3,+1) y caja (3,+3), respectivamente).
- El estudio del cambio del estado de oxidación en el complejo $[\text{Mo(VI) (O)}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina})}]$ permitió observar la variación de las propiedades topológicas de la densidad electrónica en los puntos críticos (3, -1) de las interacciones enlazantes. Dada la magnitud de la variación en las propiedades topológicas de la densidad electrónica podemos concluir que los

electrones transferidos no se dirigen hacia una única región de la densidad de carga del complejo, sino se distribuyen en todo el espacio.

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] HILLE, R. The Mononuclear Molybdenum Enzymes. En: Chem. Rev., Vol, 96, (1996), p. 2757-2816.
- [2] KHN, FRITZ.; SANTOS, A. Mononuclear Organomolybdenum(VI) Dioxo Complexes: Synthesis, Reactivity, and Catalytic Applications. En: Chem. Rev. Vol, 106, (2006); p. 2455-2475.
- [3] HOLM, R.; KENNEPOHL, P.; SOLOMON, E. Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology. En: Chem. Rev. Vol, 96, (1996), p. 2239-2314.
- [4] ARZOUMANIAN, A.; MAURINO.; AGRIFOGLIO. Thiocyanatodioxomolybdenum (VI) complexes as efficient oxidizing agents. En: J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 117, (1997), p. 471-478
- [5] PÁEZ, C.; CASTELLANOS, N.; MARTINEZ, F. Oxygen atom transfer photocatalyzed by molybdenum(VI) dioxodibromo-(4,0-dicarboxylate-2,2'-bipyridine) anchored on TiO₂. En: Catal. Today., Vol. 133, (2008), p. 619-624.
- [6] C. A. Páez Martínez, Tesis Doctoral, Universidad Industrial de Santander 2007.

[7] HOHENBERG, P.; KOHN, H. Inhomogeneous electron gas. En: Phys. Rev. B., Vol, 136, (1964), p. 864.

[8] Gaussian 03, Revision D.1: Frisch, M. J. et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.

[9] BASU, P.; NEMYKIN, V. Substituent Effect on Oxygen Atom Transfer Reactivity from Oxomolybdenum Centers: Synthesis, Structure, Electrochemistry, and Mechanism. En: Inorg. Chem. Vol, 48 (2009); p. 6306-6313.

[10] HILLE, R. The Mononuclear Molybdenum Enzymes. En: Chem. Rev. Vol, 96 (1996); p.2757-2816.

[11] PIETSCH, M.; HALL, M. Theoretical studies on models for the Oxo-Transfer reaction of dioxomolybdenum enzymes. En: Inorg. Chem. Vol, 35, (1996); p. 1273-1278.

[12] PENG, G.; NICHOLS, J. Models for the molybdenum(VI/V) centers of the molybdenum hydroxylases and related enzymes. Geometry, electronic structure, and EPR g-tensor predictions from *ab Initio* and semiempirical molecular orbital studies. En: Inorg. Chem. Vol, 33, (1994); p. 2857-2864.

[13] THOMSON, L.; HALL, M. A Theoretical Study of the Primary Oxo Transfer Reaction of a Dioxo Molybdenum(VI) Compound with Imine Thiolate Chelating Ligands: A Molybdenum Oxotransferase Analogue. En: J. Am. Chem. Soc. Vol, 123,(2001); p. 3995-4002.

[14] KAIL, B.; PÉREZ, L.; BASU, P. Mechanistic investigation of the oxygen-atom-transfer reactivity of dioxo-molybdenum(VI) complexes. En: Chem. Eur. J. Vol, 12, (2006); p. 7501-7509.

[15] KÜHN, F.; SANTOS, A.; ROMÃO, C. Octahedral bipyridine and bipyrimidine dioxomolybdenum(VI) complexes: characterization, application in catalytic epoxidation, and density functional mechanistic study. En: Chem. Eur. J. Vol, 8 (2002); p. 2370-2383.

[16] GÜNYAR, A.; ZHOU, M.; BAXTER, P.; BASSIONI, G. Studies on bis(halogeno) dioxomolybdenum(VI)-bipyridine complexes: Synthesis and catalytic activity. En: Dalton Trans. Vol, 1 (2009); p. 8746-8754.

[17] HEHRE, Warren J., RADOM, Leo, SCHLEYER, Paul y POPLE, Jhon. AB INITIO MOLECULAR ORBITAL. 1 ED. Nueva York: John Wiley & Sons, Inc, 1986, 1p.

[18] SZABO, Attila y OSTLUND, Neil. Modernum quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory. 3 ed. Nueva York: Macmillan Publishing CO, 1996, 39p.

[19] LEVINE, Iran L. Química cuántica. 5 ed. Madrid: Prentice Hall, 2001, 299p.

[20] PYYKKÖ, P. Relativistic Effects in Structural Chemistry. En: Chem. Rev. Vol, 88 (1988); p. 563 – 584.

[21] LABANOWSKI, Jan K. Simplified introduction to ab initio basis sets. Terms and notation [online] Texinfo 1ed. [Ohio, Estados Unidos]; Supercoputer Center, dic 1996 [citado 22 de julio., 2010]. Disponible desde Internet: <URL: <http://www.ccl.net/cca/documents/basis-sets/basis.html>>

[22] DAVIDSON, E.; FELLER, D. Basis set selection for molecular calculation. En: Chem. Rev. Vol, 86 (1986); p. 681-696.

[23] VYBOISHCHIKOV, S.; SIERRAALTA, A.; FRENKING, G. Topological analysis of electron density distribution taken from a pseudopotential calculation. En: J. Comp. Chem. Vol, 18 (1996); p. 416-429.

[24] CALHORDA, M.J.; COSTA, P.J. Expanding the role of oxomolybdenum(VI) catalysts: a DFT interpretation of X-H activation leading to reduction or oxidation. En: Dalton Trans. (2009); p. 8155-8161.

[25] HOFMANN, M. What is the best theoretical method to study molybdenum dithiolene complexes? En: J. Mol. Structure: THEOCHEM. Vol, 773, (2006); p. 59–70 .

[26] SIERRAALTA, A.; RUETTE, F. H₂ interaction with S atoms of a MoS₂ modelled catalytic site: electronic density analysis for S-H formation. En: J. Mol. Catal. A: Chem. Vol, 109, (1996); p. 227-238.

[27] BADER, R. Atoms in molecules a quantum theory. 1ed. Oxford University Press, 1990, 6p.

[28] GILLESPIE, R. J.; POPELIER, P.; Chemical bonding and molecular geometry: From Lewis to electron density. New York: Oxford University Press. 2001, 163p.

[29] JENSEN, Frank. Introduction to computational chemistry. 2 ed. Denmark: John Wiley & Sons, Ltd, 2007, 192p.

[³⁰] Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. Principles of Molecular Photochemistry An Introduction, University Science Book, United States of America, 2009, p. 88.

[³¹] Harrison J. F. Electronic structure of diatomic molecules composed of a first-row transition metal and main-group element (H-F). En: Chem. Rev.100 (2000) 679.

[32] BIEGLER-KÖNIG, F.; SCHÖNBOHM, J.; BAYLES, D. J.; J. Comput. Chem. 22 (2001) 545

[33] RAPPÉ, A.; GODDARD, W. Bivalent spectator oxo bonds in metathesis and epoxidation alkenes. En: Nature. Vol, 285 (1980); p. 311-312.

[34] FENN, R. H. Crystal Structure of Dioxodibromo-2,2'-bipyridylrhenolybdenum(VI) Mo(O₂)(C₁₀N₂H₈) Br₂. En: J. Chem. Soc. (A). (1969); p. 1764 – 1769.

[35] URIBE, E.; DAZA, M.; VILLAVECES, J.L. CoH_n (n = 1–3): Classical and non-classical cobalt polyhydride. En: Chem. Phys. Lett. Vol, 490 (2010); p. 143–147