

QUIMIOTOPOLOGÍA DE LAS INTERACCIONES ENTRE ELEMENTOS DEL  
CUARTO PERIODO Y EL HIDRÓGENO. ESTRUCTURA Y ENLACE QUÍMICO

Qca. Emilbus Azelleb Uribe Guerrero

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2011

QUIMIOTOPOLOGÍA DE LAS INTERACCIONES ENTRE ELEMENTOS DEL  
CUARTO PERIODO Y EL HIDRÓGENO. ESTRUCTURA Y ENLACE QUÍMICO

Qca. Emilbus Azelleb Uribe Guerrero

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de  
Doctora en Química.

Directora:

Dra. Martha Cecilia Daza Espinosa

Codirector:

Dr. José Luis Villaveces Cardoso

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2011

*Quiero dedicar este trabajo a:*

*Dios que me ha dado la fortaleza  
para cumplir mis metas y sueños.*

*Mis padres por su comprensión y ayuda en todo momento.  
Porque me han enseñado a encarar las adversidades sin  
perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento. Y  
porque me han dado todo lo que soy  
con una gran dosis de amor y  
sin pedir nunca nada a cambio.*

*Aldo, a él especialmente le dedico esta Tesis.  
Por ser mi luz y constante fuente de motivación,  
por su paciencia, comprensión, empeño, fuerza,  
y por ser tal y como es ....  
Nunca le podré estar suficiente agradecida  
por todo lo que ha hecho por mí.*

## AGRADECIMIENTOS

A:

*Mis directores, los doctores Martha Cecilia Daza y José Luis Villaveces, por mostrarme el fascinante mundo de la química matemática, por haber aceptado dirigir esta investigación y por ser excelentes mentores. Sin su colaboración y paciencia esta investigación no habría tenido el éxito que tuvo.*

*Los doctores Alberto Vela, Cristian Blanco, Guillermo Restrepo y Jairo René Martínez por aceptar ser los evaluadores de mi tesis, por sus valiosos aportes y enseñanzas.*

*Mis compañeros del grupo de Bioquímica Teórica por su ayuda, comprensión, motivación y enseñanzas. Creo que son gente extraordinaria y tuve mucha suerte de tenerlos como compañeros de trabajo.*

*Colciencias, por la beca-crédito fondo doctorados nacionales 2006 (segundo semestre 2006-segundo semestre de 2009). Y a la UIS, por la beca para estudiantes de posgrado (primer semestre de 2006).*

*Mi familia, por el apoyo y por todo su cariño desde que vine al mundo. Todo lo que soy, lo debo a ustedes.*

*Y por último, pero no menos importante, a Andreita Gómez, Andreita Agudelo, Asdrúbal, Atenea, Aurelio, Berna, Carlitos, César, Claudis, Forero, Gabriel, Geyler, Gloria, Javi, Jorge, Juanl, JuanCa, Katolín, Luca, Mario, Mary Cote, Nana, Néstor, Rafa, Rafa Amado, Silvina, Steff, Susi, Ticha, Yanetita, Yeison y Vic por su gran amistad, por sus incontables ayudas, por su apoyo y motivación durante estos años, por todo lo que hemos compartido y por lo que compartiremos porque sé que siempre podré contar con ustedes.*

*Muchas gracias.*

## CONTENIDO

|                                                                                                         | pág |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| INTRODUCCIÓN                                                                                            | 17  |
| 1 CONTEXTO TEÓRICO                                                                                      | 20  |
| 1.1 Enlace químico                                                                                      | 20  |
| 1.1.1 Complejos con interacciones metal de transición–hidrógeno.                                        | 22  |
| 1.1.1.1 Hidruros de metales de transición                                                               | 22  |
| 1.1.1.2 Complejos metal de transición–hidrógeno no clásicos o dihidrógeno                               | 23  |
| 1.1.2 Procesos de intercambio de hidrógeno en complejos con interacciones metal de transición-hidrógeno | 24  |
| 1.2 La ecuación de Schrödinger                                                                          | 25  |
| 1.2.1 Aproximación Born-Oppenheimer                                                                     | 26  |
| 1.2.2 Los métodos de la química cuántica                                                                | 28  |
| 1.2.2.1 Método Hartree-Fock (HF)                                                                        | 28  |
| 1.2.2.2 Teoría de los funcionales de la densidad                                                        | 32  |
| 1.3 Teoría de Átomos en Moléculas                                                                       | 34  |
| 1.3.1 Densidad electrónica                                                                              | 34  |
| 1.3.1.1 Puntos críticos y su clasificación                                                              | 34  |
| 1.3.2 El gradiente de la densidad electrónica                                                           | 37  |
| 1.3.3 Clasificación de las interacciones atómicas                                                       | 39  |
| 1.4 Química y matemática, una relación dinámica                                                         | 40  |
| 1.4.1 Quimiotopología                                                                                   | 42  |
| 1.4.1.1 Metodología del análisis de agrupamientos                                                       | 43  |
| 1.4.1.1.1 Homogeneización de las propiedades                                                            | 43  |
| 1.4.1.1.2 Obtención de un coeficiente de similitud                                                      | 43  |
| 1.4.1.1.3 Construcción de una matriz de semejanza                                                       | 45  |
| 1.4.1.1.4 Formación de agrupamientos                                                                    | 45  |
| 1.4.1.1.5 Construcción del árbol de clasificación                                                       | 47  |
| 1.4.1.2 Topología                                                                                       | 49  |
| 1.4.1.2.1 Número de selección                                                                           | 51  |
| 1.4.1.2.2 Propiedades topológicas                                                                       | 52  |
| 1.4.1.2.3 Sobre el significado de las propiedades topológicas                                           | 52  |

|                                                                                                                                | <b>pág</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2 METODOLOGÍA                                                                                                                  | 53         |
| 2.1 Localización de puntos estacionarios sobre las PESs de los complejos $MH_n$ , $M=Sc-Zn$ y $n=1-4$                          | 53         |
| 2.2. Clasificación de los complejos $MH_n$ , $M=Sc-Zn$ y $n=1-4$                                                               | 55         |
| 2.3 Caracterización de las interacciones metal de transición–hidrógeno presentes en los complejos $MH_n$ , $M=Sc-Zn$ y $n=1-4$ | 56         |
| 2.4 Análisis quimi-topológico de los complejos $MH_n$ , $M=Sc-Zn$ y $n=1-4$                                                    | 56         |
| 3 RESULTADOS                                                                                                                   | 61         |
| 3.1 Quimi-topología                                                                                                            | 61         |
| 3.2 Conjunto de las sustancias químicas (complejos $MH_n$ , con $M=Sc-Zn$ y $n=1-4$ )                                          | 63         |
| 3.2.1 Complejos $MH$ , $M=Sc-Zn$                                                                                               | 63         |
| 3.2.2 Complejos $MH_2$ , $M=Sc-Zn$                                                                                             | 66         |
| 3.2.3 Complejos $MH_3$ , $M=Sc-Zn$                                                                                             | 70         |
| 3.2.4 Complejos $MH_4$ , $M=Sc-Zn$                                                                                             | 74         |
| 3.3 Análisis quimi-topológico de los complejos $MH_n$ , $M=Sc-Zn$ y $n=1-4$                                                    | 78         |
| 3.3.1 Topología a partir de un dendrograma                                                                                     | 78         |
| 3.3.2 Topología a partir de un árbol consensual                                                                                | 85         |
| 4 CONCLUSIONES                                                                                                                 | 89         |
| BIBLIOGRAFÍA                                                                                                                   | 91         |
| DIVULGACIÓN DE RESULTADOS                                                                                                      | 97         |
| ANEXOS                                                                                                                         | 125        |

## LISTA DE TABLAS

|                                                                                                                                                                                                          | pág |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabla 1:</b> Algunas metodologías de agrupamiento.                                                                                                                                                    | 45  |
| <b>Tabla 2:</b> Matriz de semejanza de los objetos 1-6.                                                                                                                                                  | 46  |
| <b>Tabla 3:</b> Primera matriz de semejanza reducida.                                                                                                                                                    | 46  |
| <b>Tabla 4:</b> Segunda matriz de semejanza reducida.                                                                                                                                                    | 47  |
| <b>Tabla 5:</b> Tercera matriz de semejanza reducida.                                                                                                                                                    | 47  |
| <b>Tabla 6:</b> Cuarta matriz de semejanza reducida.                                                                                                                                                     | 47  |
| <b>Tabla 7:</b> Multiplicidades de espín ( $M$ ) de los complejos $MH_n$ .                                                                                                                               | 54  |
| <b>Tabla 8:</b> Propiedades fisicoquímicas calculadas para los complejos $MH_n$ utilizando el nivel de teoría B3LYP/ 6-31+G(2d,p).                                                                       | 55  |
| <b>Tabla 9:</b> Longitudes de enlace y frecuencias de vibración de los monohidruros de metales de transición del cuarto periodo calculados utilizando el funcional UB3LYP y con los métodos MCPF y CISD. | 64  |
| <b>Tabla 10:</b> Valores de $\rho(r)$ , $\nabla^2\rho(r)$ , $G(r)$ , $V(r)$ , $H(r)$ , $ V(r) /G(r)$ y $H(r)/\rho(r)$ en el punto crítico de enlace (3,-1) M-H calculados usando UB3LYP/ 6-31+G(2d,p).   | 65  |
| <b>Tabla 11:</b> Longitud de enlace M-H, ángulo H-M-H y frecuencias de vibración de los dihidruros de metales de transición del cuarto periodo calculados con el nivel de teoría UB3LYP/6-31+G(2d,p).    | 67  |
| <b>Tabla 12:</b> Frecuencias de vibración calculadas utilizando los funcionales UB3LYP y BPW91, y el método CCSD(T) del $MnH_2$ .                                                                        | 69  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 13:</b> 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 $H(r)/\rho(r)$ calculadas en el punto crítico de enlace (3,-1) de las interacciones M-H presentes en los complejos $MH_2$ . | 70 |
| <b>Tabla 14:</b> Valores $\rho(r)$ , $\nabla^2\rho(r)$ , $G(r)$ , $V(r)$ , $H(r)$ , $ V(r) /G(r)$ y $H(r)/\rho(r)$ en el punto críticos de enlace (3,-1) de las interacciones M-H, $M\cdots H-H$ y H-H calculados usando UB3LYP/ 6-31+G(2d,p).                                                                                                                                                                          | 73 |
| <b>Tabla 15:</b> Valores $\rho(r)$ , $\nabla^2\rho(r)$ , $G(r)$ , $V(r)$ , $H(r)$ , $ V(r) /G(r)$ y $H(r)/\rho(r)$ en el punto crítico de enlace (3,-1) de las interacciones M-H, $M\cdots H-H$ y H-H presentes en los puntos estacionarios localizados sobre las PESs $MH_4$ calculados usando UB3LYP/ 6-31+G(2d,p).                                                                                                   | 77 |
| <b>Tabla 16:</b> Valores de S para cada valor de n.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 79 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | pág |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 1:</b> Tipos de interacciones metal de transición–hidrógeno con dos átomos de hidrógeno.                                                                                                                                                                                                                                             | 22  |
| <b>Figura 2:</b> Esquema del proceso de intercambio en pares en un complejo clásico.                                                                                                                                                                                                                                                           | 24  |
| <b>Figura 3:</b> Esquema de la rotación del ligando H <sub>2</sub> en un complejo no clásico.                                                                                                                                                                                                                                                  | 25  |
| <b>Figura 4:</b> Proceso de intercambio de hidrógenos en el complejo H-Co···H-H.                                                                                                                                                                                                                                                               | 25  |
| <b>Figura 5.</b> Energía potencial, $E_{Total}$ vs distancia inter-nuclear R para una molécula diatómica donde $R_e$ es la distancia inter-nuclear de equilibrio.                                                                                                                                                                              | 27  |
| <b>Figura 6:</b> Grafo molecular del cubano (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) con sus diferentes tipos de puntos críticos (CP).                                                                                                                                                                                                                 | 36  |
| <b>Figura 7.</b> Campo vectorial gradiente de la densidad electrónica, $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , del catión metilo, CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , en el plano que contiene a los cuatro núcleos.                                                                                                                                             | 38  |
| <b>Figura 8:</b> Grafo molecular para el dímero de agua en el plano formado por los átomos O1, H1, O2. Con círculos negros se representan los núcleos y con cuadrados los BCP (3,-1).                                                                                                                                                          | 39  |
| <b>Figura 9:</b> Clasificación de las interacciones interatómicas basada en parámetros topológicos de la densidad electrónica: Laplaciano de la densidad electrónica ( $\nabla^2\rho(r)$ ), densidad de energía cinética (G(r)), densidad de energía potencial (V(r)) y densidad de energía total (H(r)) en el punto crítico de enlace (3,-1). | 40  |
| <b>Figura 10:</b> Los siete puentes de Königsberg.                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 41  |

|                                                                                                                                                                                                                              | pág |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 11:</b> Dos métricas de Minkowski: a) hamming y b) euclidiana.                                                                                                                                                     | 44  |
| <b>Figura 12:</b> Matriz de distancias.                                                                                                                                                                                      | 45  |
| <b>Figura 13:</b> Representación gráfica de las distancias entre los objetos 1-6 del Ejemplo 1.                                                                                                                              | 48  |
| <b>Figura 14:</b> a) Árbol consensual y b) dendrograma el que se indican los tipos de vértices.                                                                                                                              | 48  |
| <b>Figura 15:</b> a) Árbol acíclico, b) grafo inconexo y c) grafoscíclico.                                                                                                                                                   | 49  |
| <b>Figura 16:</b> a) Dendrograma del ejemplo 2 y b) representación de la influencia de n en el tamaño de las ramas.                                                                                                          | 58  |
| <b>Figura 17:</b> Cortes, extracción de los agrupamientos y su población, del dendrograma de la Figura 21a.                                                                                                                  | 58  |
| <b>Figura 18:</b> a) Diagrama de Venn del subconjunto A y de b) su clausura.                                                                                                                                                 | 59  |
| <b>Figura 19:</b> Frontera de A.                                                                                                                                                                                             | 59  |
| <b>Figura 20:</b> Interior de A.                                                                                                                                                                                             | 60  |
| <b>Figura 21:</b> Conjunto derivado de A.                                                                                                                                                                                    | 60  |
| <b>Figura 22:</b> Fragmento de la red formada por las sustancias químicas.                                                                                                                                                   | 61  |
| <b>Figura 23:</b> Niveles de energía para el Carbono y el Titanio.                                                                                                                                                           | 63  |
| <b>Figura 24:</b> Longitud de enlace M-H para los complejos MH <sub>2</sub> .                                                                                                                                                | 68  |
| <b>Figura 25:</b> Parámetros geométricos y valores de la multiplicidad de espín del estado fundamental (entre paréntesis) de los complejos MH <sub>3</sub> .                                                                 | 71  |
| <b>Figura 26:</b> Coordenada intrínseca de reacción del proceso de intercambio de hidrógeno $H_3-H_2 \cdots Co-H_1 \rightarrow CoH_3 \rightarrow H_3-Co \cdots H_1-H_2$ obtenida con el nivel de teoría UB3LYP/6-31+G(2d,p). | 72  |

|                                                                                                                                                                                                | pág |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 27:</b> Tipos de coordinación del ligando dihidrógeno a un dihidruro metálico.                                                                                                       | 74  |
| <b>Figura 28:</b> Parámetros geométricos y valores de la multiplicidad de espín del estado fundamental (entre paréntesis) de los complejos $MH_4$ .                                            | 75  |
| <b>Figura 29:</b> Diferencias de energía entre el mínimo global y el mínimo local (ML=Mínimo Local) localizados sobre las PESs $VH_4$ , $CrH_4$ , $MnH_4$ y $CoH_4$ .                          | 76  |
| <b>Figura 30:</b> Dendrograma de los complejos $MH_n$ obtenido utilizando como función de similitud la distancia euclidiana y como metodología de agrupamiento la unión promedio no ponderada. | 80  |
| <b>Figura 31:</b> Árbol consensual de la regla de mayoría con sus frecuencias de agrupamiento.                                                                                                 | 86  |

## RESUMEN

Título

QUIMIOTOPOLOGÍA DE LAS INTERACCIONES ENTRE ELEMENTOS DEL CUARTO PERIODO Y EL HIDRÓGENO. ESTRUCTURA Y ENLACE QUÍMICO\*

Autora

Emilbus Azelleb Uribe Guerrero\*\*

### Palabras claves

Polihidruros de metales de transición, teoría de los funcionales de la densidad, análisis de agrupamientos, quimiotopología

### Descripción

Existen varios sistemas químicos caracterizados por las relaciones entre sus elementos, por ejemplo, los elementos químicos, ácidos, bases y las familias de compuestos orgánicos, entre otros. Estas relaciones se interpretan como relaciones de similitud. Esto significa que dos elementos de un conjunto de interés químico están estrechamente relacionados, si son muy similares. Una forma de cuantificar la similitud es definiendo los objetos químicos en términos matemáticos; cada objeto puede ser definido por un vector de sus atributos o propiedades. Basados en tales consideraciones, llevamos a cabo un estudio topológico del conjunto de los complejos  $MH_n$  ( $M=Sc-Zn$  y  $n=1-4$ ), tomando como fundamento los resultados obtenidos del análisis de agrupamientos de estos complejos. Seleccionamos 11 propiedades físico-químicas para definir cada complejo  $MH_n$ . El cálculo de estas propiedades se hizo con el nivel de teoría UB3LYP/6-31+G(2d,p). Hicimos uso de 3 funciones de similitud y 4 metodologías de agrupamiento, y finalmente obtuvimos 12 dendrogramas los cuales permitieron calcular árboles consensuales. De los agrupamientos obtenidos, definimos una base topológica para el conjunto de los complejos  $MH_n$ . Posteriormente estudiamos algunas propiedades topológicas como clausura, conjunto derivado y frontera de subconjuntos de complejos  $MH_n$ . Como resultado encontramos 4 conjuntos topológicamente invariantes: a) complejos  $MH_n$  tempranos =  $\{ScH_n, TiH_n, VH_n, CrH_n\}$ , b) complejos  $MH_n$  tardíos =  $\{FeH_n, CoH_n, NiH_n, CuH_n\}$ , c) complejos  $MnH_n = \{MnH, MnH_2, MnH_3, MnH_4\}$ , y d) complejos  $ZnH_n = \{ZnH, ZnH_2, ZnH_3, ZnH_4\}$ . La frontera topológica de los complejos  $ZnH_n$  es el complejo  $CuH_2$  mientras que la de los complejos  $MH_n$  tempranos y tardíos está conformada por los complejos  $MnH_n$ .

---

\* Tesis doctoral

\*\* Facultad de ciencias, Escuela de Química, Directora: Dra. Martha Cecilia Daza Espinosa, Codirector: Dr. José Luis Villaveces Cardoso

## ABSTRACT

Title

CHEMOTOPOLOGY OF THE INTERACTIONS BETWEEN FOURTH ROW ELEMENTS AND HYDROGEN. STRUCTURE AND CHEMICAL BOND\*

Author

Emilbus Azelleb Uribe Guerrero\*\*

Keywords

Transition metal polyhydrides, density functional theory, cluster analysis, chemotopology.

Description

There are several chemical systems which are characterized by the relationships among their elements, such as the chemical elements, acids, bases and families of organic compounds, among others. These relationships are interpreted as similarity relationships. This means that two elements of a set of chemical interest are strongly related if they are very similar. One way to quantify the similarity starts with the definition of every chemical object in mathematical terms; normally as a vector of its attributes or properties. Based on such considerations, we carried out a topological study of  $MH_n$  ( $M = \text{Sc-Zn}$ , and  $n = 1-4$ ) complexes, taking advantage of the results from clustering analysis of these complexes. We selected 11 physico-chemical properties to define each complex. The properties were calculated at the UB3LYP/6-31+G(2d,p) level of theory. We made use of 3 similarity functions and 4 clustering methodologies to obtain 12 dendrograms that lead further consensual trees. Based on the clusterings so obtained, we defined a basis for a topology on the set of  $MH_n$  complexes ( $Q$ ). Then, we calculated some topological properties (closures, derived sets and boundaries) of subsets of  $MH_n$  complexes. Among the obtained results, there seem to be sets of complexes that are topologically invariants, such as a) the  $MH_n$  early complexes =  $\{\text{ScH}_n, \text{TiH}_n, \text{VH}_n, \text{CrH}_n\}$ , b) the  $MH_n$  late complexes =  $\{\text{FeH}_n, \text{CoH}_n, \text{NiH}_n, \text{CuH}_n\}$ , c) the  $\text{MnH}_n$  complexes =  $\{\text{MnH}, \text{MnH}_2, \text{MnH}_3, \text{MnH}_4\}$ , and d) the  $\text{ZnH}_n$  complexes =  $\{\text{ZnH}, \text{ZnH}_2, \text{ZnH}_3, \text{ZnH}_4\}$ . It was found that the neighborhood of the  $\text{ZnH}_n$  complexes is the  $\text{CuH}_2$  complex, whereas the topological boundary of the  $MH_n$  early and the  $MH_n$  late complexes is formed by the  $\text{MnH}_n$  complexes.

---

\* Doctoral thesis

\*\* Facultad de ciencias, Escuela de Química, Directora: Dra. Martha Cecilia Daza Espinosa, Codirector: Dr. José Luis Villaveces Cardoso

## INTRODUCCIÓN

La capacidad de predicción ha sido considerada uno de los puntos positivos de toda ciencia<sup>1</sup>. Hacia el año de 1860 Mendeléiev logró una predicción tan importante, como la del retorno del cometa de Halley cada 75 o 76 años<sup>2</sup>. Mendeléiev predijo la existencia de elementos químicos que nadie había observado y describió sus propiedades. En años posteriores se descubrieron estos elementos y se confirmaron las predicciones hechas por el químico ruso. Desde entonces se ha predicho la posibilidad de fabricar cientos de sustancias con propiedades específicas. El diseño de fármacos en los últimos 30 años ha alcanzado éxitos enormes, prediciendo de antemano las propiedades químicas y fisiológicas de sustancias inexistentes y sintetizándolas después.

El logro más importante del trabajo hecho por Mendeléiev fue el enfoque que utilizó para su predicción; estudiar todo el conjunto de los elementos químicos y no uno por uno<sup>3</sup>. Para esto el químico ruso utilizó la intuición y la paciencia, pero ahora es posible estudiar los fundamentos matemáticos de la teoría del conjunto de los elementos químicos utilizando la topología de ese conjunto<sup>4</sup>. En este trabajo de investigación mostramos que un análisis quimiotopológico del conjunto de 44 complejos  $MH_n$  ( $M=Sc-Zn$  y  $n=1-4$ ) descritos por 11 propiedades, efectivamente, muestra su estructura matemática subyacente. Encontramos que las relaciones de vecindad existentes en los metales de transición del cuarto periodo son transferibles a sus complejos  $MH_n$ . Estos complejos  $MH_n$  se asocian en  $MH_n$  tempranos ( $\{ScH_n, TiH_n, VH_n, CrH_n\}$ ) y  $MH_n$  tardíos ( $\{FeH_n, CoH_n, NiH_n, CuH_n\}$ ) de la misma manera que los elementos de los metales de transición del primer periodo. De igual forma, encontramos que los complejos  $MnH_n$  no hacen parte de ninguno de estos dos grupos; sin embargo, tienen propiedades semejantes con algunos complejos de su izquierda ( $VH_n$  y  $CrH_n$ ) y de su derecha ( $FeH_n$  y  $CoH_n$ ) de acuerdo con la posición del Mn en la tabla periódica; mientras que los complejos  $ZnH_n$  sólo tienen propiedades semejantes con el  $CuH_2$ . El hecho de que encontráramos semejanzas ya predichas para los elementos de los metales de transición del primer periodo en sus complejos  $MH_n$  es una muestra de la importancia de esta investigación y a su vez es un estímulo para estudiar otras semejanzas encontradas en este trabajo. Por ejemplo, aquellas que existen entre los complejos  $ZnH_3$  y  $CuH_2$  o entre los complejos  $ZnH_2$  y  $ZnH_4$ .

En esta tesis doctoral aplicamos un enfoque mecánico-cuántico y quimiotopológico al estudio de los complejos  $MH_n$  ( $M=Sc-Zn$  y  $n=1-4$ ). Lo primero, que hicimos fue una exploración de las superficies de energía potencial de los complejos  $MH_n$  ( $M=Sc-Zn$  y  $n=1-4$  y localización de puntos estacionarios (mínimos y estados de transición de primer orden) utilizando el funcional UB3LYP, la base 6-31+G(2d,p) con el programa Gaussian 03<sup>5</sup>. Luego, hicimos un análisis topológico de sus

superficies de densidad electrónica,  $\rho(r)$ , usando la teoría de átomos en moléculas<sup>6</sup> y obtuvimos algunas propiedades topológicas de  $\rho(r)$  en los puntos críticos de enlace (3,-1) para clasificar las interacciones M-H,  $M\cdots H-H$  y H-H. Las propiedades fueron: Densidad electrónica  $\rho(r)$ , Laplaciano de la densidad electrónica ( $\nabla^2\rho(r)$ ), densidad de energía cinética ( $G(r)$ ) y densidad de energía potencial ( $V(r)$ ). Finalmente, seleccionamos 44 complejos  $MH_n$  (mínimos localizados sobre las PESs de los  $MH_n$ ,  $M=Sc-Zn$  y  $n=1-4$ ).

Como resultado del análisis topológico de las superficies de energía potencial de los  $MH_n$  ( $M=Sc-Zn$  y  $n=1-4$ ) encontramos un punto estacionario energéticamente estable sobre cada una de las superficies  $MH_n$  con  $n=1$  y 2. Los complejos con  $n=1$  son monohidruros y aquellos con  $n=2$  son dihidruros (con base en la longitud de enlace hidrógeno-hidrógeno). Sobre cada una de las superficies  $MH_3$  donde M es un metal de transición entre Mn y Cu localizamos dos mínimos y un estado de transición que los conecta. Estos estados de transición son trihidruros, y los mínimos, complejos estabilizados mediante una interacción no covalente entre el monohidruro y un ligando dihidrógeno ( $H-M\cdots H-H$ ). Cada mínimo es la imagen especular del otro. También, estudiamos la reacción de interconversión de estos dos mínimos y encontramos que se produce mediante un intercambio entre uno de los átomos de hidrógeno del ligando dihidrógeno y el átomo de hidrógeno del ligando hidruro<sup>7</sup>. Este proceso se ha encontrado experimentalmente en el complejo  $[CpM(\eta^2-H_2)(H)_4(PH_3)^+]$ <sup>8</sup> (Cp: Ciclopentadienil,  $M=Mo$  y  $W$ ). Además, sobre las PESs de los complejos  $MH_3$  donde M es un metal de transición entre Sc y Cr o Zn localizamos únicamente un mínimo que corresponde al respectivo trihidruro.

Teniendo en cuenta la longitud de enlace H-H, clasificamos a los complejos  $MH_4$  como complejos dihidruro-dihidrógeno ( $H-M-H\cdots H-H$ ) o complejos di-dihidrógeno ( $H-H\cdots M\cdots H-H$ ). Encontramos, además que los dihidruros de Fe y Ni en presencia del ligando  $H_2$  forman complejos di-dihidrógeno ( $H-H\cdots M\cdots H-H$ ); mientras que los de Sc, V, Cr, Cu y Zn coordinan un ligando  $H_2$  y forman complejos  $H-M-H\cdots H-H$ . Los dihidruros de Mn y Co pueden formar complejos  $H-H\cdots M\cdots H-H$  o  $H-M-H\cdots H-H$ . Nuestros resultados indican, además, que las interacciones M-H y  $M\cdots H-H$  presentes en los complejos  $MH_n$  son de tipo capa cerrada con valores de  $\nabla^2\rho(r)>0$  y que las interacciones H-H son de capa compartida con valores de  $\nabla^2\rho(r)<0$ . Cuando consideramos los valores de la densidad de energía total  $H(r)$  ( $H(r)=G(r)+V(r)$ ) en el punto crítico de enlace (3,-1) y la magnitud  $|V(r)|/G(r)$  para caracterizar estas interacciones encontramos que las interacciones M-H son del tipo capa cerrada intermedia ( $H(r)<0$  y  $1<|V(r)|/G(r)<2$ ) y las interacciones H-H son del tipo capa compartida pura ( $H(r)<0$  y  $|V(r)|/G(r)>6$ ).

Esta investigación se desarrolló bajo la dirección de los profesores Martha Cecilia Daza Espinosa y José Luis Villaveces Cardoso<sup>a</sup> en el Grupo de Bioquímica Teórica de la Universidad Industrial de Santander y contó con el apoyo económico de Colciencias a través del programa “Fondo apoyo a los doctorados nacionales-2006”.

Parte de los resultados de esta tesis se publicaron en revistas científicas homologadas por Colciencias.

1. Uribe, E. A.; Daza, M. C.; Villaveces, J. L.;  $\text{CoH}_n$  ( $n = 1$  to 3): Classical and non-classical cobalt polyhydride. *Chemical Physics Letters* 490 **(2010)** 143.
2. Uribe, E. A.; Daza, M. C.; Villaveces, J. L.; Delgado, S. A. On the nature of Copper-Hydrogen bonding: AIM and NBO analysis of  $\text{CuH}_n$  ( $1 \leq n \leq 6$ ). *International Journal of Quantum Chemistry* 110 **(2010)** 524.
3. Daza, M. C.; Restrepo, G.; Uribe, E. A.; Villaveces, J. L. Quantum chemical and chemotopological study of fourth row monohydrides. *Chemical Physics Letters* 428 **(2006)** 55.
4. Uribe, E. A.; Daza, M. C.; Restrepo, G. Chemotopological study of the fourth period mono-hydrides. *Wseas Transactions On Information Science And Applications* 8 **(2005)** 1085.

Y se presentaron en 2 congresos científicos internacionales (1 en Cuba y 1 en Colombia) y en 4 nacionales (2 en Colombia y 2 en México).

1. XXXIII Congreso de químicos teóricos de expresión latina (QUITEL XXXIII). La Habana–Cuba (2007). Póster **“Complejos de Cobre-Hidrógeno  $\text{CuH}_n$  con  $1 \leq n \leq 6$ . Estructura y enlace químico”**.
2. Second Mathematical Chemistry Workshop of Americas. Bogotá–Colombia (2010). Presentación oral de 25 minutos **“Chemotopological study of fourth row transition metal polyhydrides”**.
3. XIV CONGRESO COLOMBIANO DE QUIMICA. Armenia–Colombia (2006). Póster **“Estudio teórico de los monohidruros del cuarto periodo”**.
4. VI Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica. Hidalgo–México (2007). Póster **“Análisis topológico y caracterización del enlace Cu-H y H-Cu··H-H en complejos  $\text{CuH}_n$  con  $1 \leq n \leq 6$ ”**.
5. VIII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica. Colima–México (2009). Póster **“Interacciones Cobalto-Hidrógeno en complejos  $\text{CoH}_n$ ”**.
6. III Encuentro Nacional de Químicos Teóricos y Computacionales. Santander–Colombia (2010). Póster **“Interacciones cobalto-hidrógeno en complejos  $\text{CoH}_n$  con  $1 \leq n \leq 3$ ”**.

---

<sup>a</sup>Vicerrector de Investigaciones de la Universidad de los Andes e investigador del Grupo de Química Teórica de la Universidad Nacional.

# 1 CONTEXTO TEÓRICO

## 1.1 Enlace químico

El concepto de enlace químico es fundamental en química y es la columna vertebral del conocimiento sobre estructura, estabilidad y reactividad de las moléculas. Desde que Berzelius en 1807<sup>9</sup> formuló la Teoría Electroquímica del Enlace Químico se han desarrollado nuevas teorías para explicar el enlace químico<sup>10,11</sup>. En esta sección presentamos una breve descripción de las teorías desarrolladas en el siglo XX.

En 1906, y tras el descubrimiento del electrón, Thomson intentó explicar el enlace químico en términos de electrones y propuso que para que una molécula se forme debe haber transferencia de electrones de un átomo a otro<sup>12</sup>. Éste, y otros modelos como los de Abegg<sup>13</sup> y Kossel<sup>14</sup> culminaron en el trabajo de Lewis, quien en su artículo "The Atom and the Molecule"<sup>15</sup> estableció las bases de la teoría del enlace de valencia, analizó la formación de iones mediante el complemento de capas estables (regla del octeto) y propuso lo que hoy llamamos enlace covalente<sup>16</sup>.

La idea de Lewis de relacionar la formación de un enlace covalente con el hecho de que los átomos compartan electrones constituyó un paso en la dirección correcta para explicar el enlace químico, pero no avanzó lo suficiente. Por ejemplo, esta teoría considera que el enlace H–H en el H<sub>2</sub> es idéntico al enlace F–F en el F<sub>2</sub>, lo cual no es cierto. Estos y otros hechos no pueden explicarse por medio de la teoría de Lewis y por tanto, se recurre a la mecánica cuántica<sup>17</sup>.

La teoría del enlace de valencia<sup>18</sup> es una teoría mecánico–cuántica que describe la formación del enlace. Esta teoría considera que el enlace covalente se forma cuando los orbitales correspondientes a dos electrones desapareados de átomos diferentes se solapan, dando lugar a una región común en la que los dos electrones con espines opuestos ocupan un mismo orbital.

Según la teoría del enlace de valencia el enlace covalente H–H se forma por el solapamiento de los dos orbitales 1s de los átomos de H. Inicialmente cuando los átomos están separados no interactúan, y la energía potencial es cero. Cuando comienzan a aproximarse, la energía del sistema disminuye, hasta llegar a un valor mínimo, en el que se solapan los orbitales 1s y se forma la molécula de hidrógeno. Si la distancia H–H continúa disminuyendo, la energía aumentará rápidamente debido a la repulsión núcleo-núcleo. De acuerdo con el principio de la

conservación de la energía, la disminución en la energía potencial debida a la formación del enlace H–H debe estar acompañada de una liberación de energía. Lo contrario también es cierto, para romper el enlace H–H se debe suministrar energía.

El concepto de solapamiento de orbitales atómicos se puede aplicar también a moléculas diferentes a la de  $H_2$ . Así, la molécula de  $F_2$  se formará cuando los orbitales 2p (que contienen un electrón desapareado) de los átomos de F se solapen para formar un enlace covalente. De manera semejante, la formación de la molécula HF se puede explicar por el solapamiento del orbital 1s del H con el orbital 2p del F. En cada caso, la teoría del enlace de valencia explica los cambios en la energía potencial a medida que cambia la distancia entre los átomos que interactúan para formar la molécula. Debido a que los orbitales implicados en la formación de un enlace covalente no siempre son del mismo tipo, puede verse porque el  $H_2$ , el  $F_2$  y el HF son moléculas diferentes, con energías de formación y longitudes de enlace diferentes. Como se mencionó anteriormente, la teoría de Lewis considera todos los enlaces covalentes de igual forma y no ofrece una explicación respecto a las diferencias entre ellos.

La teoría del campo cristalino explica exitosamente algunas propiedades magnéticas<sup>17</sup> de los complejos metálicos, pero presenta deficiencias al suponer que la única interacción entre el ion metálico y los ligandos es del tipo electrostática o iónica y, al considerar que los ligandos son cargas puntuales negativas<sup>17</sup>. Fue desarrollada por los físicos Bethe<sup>19</sup> y Van Vleck<sup>20</sup> en los años de 1930 y posteriormente fue combinada con la teoría del orbital molecular para producir la teoría del campo ligando. Esta nueva teoría, a diferencia de la teoría del campo cristalino, considera que los ligandos se encuentran unidos al ion metálico mediante enlaces parcialmente covalentes. Además, describe el enlace en términos de orbitales moleculares constituidos por los orbitales d del ion metálico y por los de los ligandos<sup>21,22</sup>.

Años más tarde, en 1964, Kohn y Hohenberg<sup>23</sup> demostraron una idea central (la densidad electrónica (un observable) determina la energía total de un sistema y, por ende, todas sus propiedades) a partir de la cual, surgieron dos vertientes para entender de mejor manera la naturaleza del enlace químico. La primera, la teoría de los funcionales de la densidad (sección 1.2.2.2–página 32) y la segunda, el análisis topológico de la densidad electrónica,  $\rho(r)$  (sección 1.3–página 34).

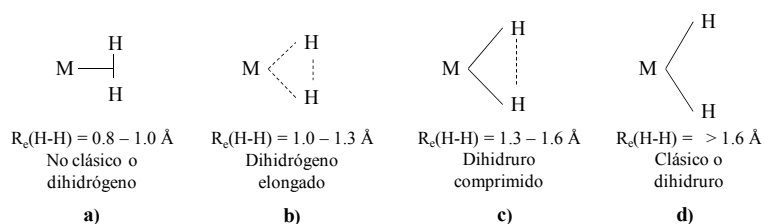
La primera de ellas, desarrollada principalmente por la escuela de Parr<sup>24</sup>, utiliza los teoremas de Hohenberg y Kohn para rescatar y generar conceptos útiles en la química como: la dureza y la electrofilia<sup>25</sup>. Y la segunda, desarrollada por Bader<sup>6</sup>,

se basa en el análisis topológico de  $\rho(r)$  y explica rigurosamente la estructura y el enlace químico de las moléculas<sup>26,27</sup>.

Ahora bien, una vez expuesta la evolución del enlace químico en el siglo pasado presentamos en la próxima sección los tipos y procesos de intercambio de hidrógeno que ocurren en los complejos con interacciones metal de transición–hidrógeno.

### 1.1.1 Complejos con interacciones metal de transición–hidrógeno.

Los complejos de metales de transición (M) que tienen un átomo de hidrógeno coordinado se denominan monohidruros. Aquellos, que tienen dos átomos de hidrógeno pueden ser: dihidruros (o también llamados complejos clásicos), dihidruros comprimidos, dihidrógenos elongados o dihidrógenos dependiendo de la longitud del enlace hidrógeno–hidrógeno (Figura 1)<sup>28</sup>. Los que tienen tres átomos de hidrógeno pueden ser trihidruros o complejos dihidrógeno del tipo  $H-M\cdots H-H$ . Los que tienen cuatro átomos de hidrógeno pueden ser tetrahidruros o complejos dihidrógeno del tipo  $H-M-M\cdots H-H$  o  $H-H\cdots M\cdots H-H$ . Poco se conoce de aquellos complejos  $MH_n$  donde M es un metal de transición del cuarto periodo y donde el número de átomos de hidrógeno (n) es superior a 4. Sin embargo, se supone que los complejos  $MH_n$  con  $n > 4$  podrían ser probablemente complejos dihidrógeno de acuerdo con los estudios realizados por Gagliardi y Pyykkö<sup>29</sup> e Íñiguez, Zhou, Yildirim y Ciraci<sup>30,31</sup>. Gagliardi y Pyykkö<sup>29</sup> encontraron que metales como el Cr pueden coordinar 12 átomos de hidrógeno, todos en forma de ligandos  $H_2$ . Íñiguez, Zhou, Yildirim y Ciraci<sup>30,31</sup> encontraron que metales como el Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe y Co cuando están coordinados a fullerenos pueden coordinar cuatro ligandos  $H_2$ .



**Figura 1:** Tipos de interacciones metal de transición–hidrógeno con dos átomos de hidrógeno.

#### 1.1.1.1 Hidruros de metales de transición

En general, los hidruros de metales de transición son considerados catalizadores enantio- y estereoselectivos en la hidrogenación de sustratos insaturados (olefinas, cetonas, iminas), ciclopropanación y epoxidación de olefinas<sup>32-36</sup>. Por estas características y por la importancia que tiene el enlace metal de transición–

hidrógeno en astrofísica, bioquímica, química orgánica, medicina y uso potencial como almacenador de energía, los hidruros de metales de transición han sido objeto de estudios experimentales<sup>37</sup> y teóricos<sup>38</sup>.

Hieber y Leuter<sup>39</sup> fueron los primeros en publicar (1931) la existencia de un hidruro metálico, el  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Este complejo es inestable a temperaturas mayores de  $-10^\circ\text{C}$  y tiene dos constantes de ionización. La diferencia entre las dos constantes constituye la primera evidencia de que los átomos de hidrógeno están unidos al átomo de hierro. Sin embargo, la propuesta de Hieber y Leuter de que el complejo tenía dos enlaces  $\text{Fe-H}$  fue muy discutida en las siguientes dos décadas y sólo fue aceptada después del año 1955 tras el descubrimiento de los complejos  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  (Cp: Ciclopentadienil),  $\text{PtHCl}(\text{PR}_3)_2$  (R: Ciclohexil) y  $\text{K}_2(\text{ReH}_9)^{40}$ . Aunque, en diversos aspectos, los complejos con ligandos hidruro y carbonílico como el  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  pueden considerarse como ácidos, también presentan algunas semejanzas con los hidruros básicos del grupo I como el  $\text{NaH}$  y el  $\text{LiAlH}_4$ . Estos actúan como agentes reductores frente a muchos compuestos orgánicos y son capaces de hidrogenar alquenos y alquinos. Así, los ligandos H en el  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  son intermedios entre los hidrógenos tipo hidruro de los hidruros básicos y los hidrógenos protónicos de compuestos no metálicos como el amoníaco.

La resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  es quizás la herramienta más útil para el estudio de los hidruros metálicos, cuyas resonancias aparecen a campo más alto que las del tetrametilsilano (TMS). Específicamente, aparecen en la zona entre 0 a  $-40\text{ ppm}^{17}$ .

#### **1.1.1.2 Complejos metal de transición–hidrógeno no clásicos o dihidrógeno**

Antes del descubrimiento del primer complejo dihidrógeno por Kubas, Ryan, Swanson, Vergamini y Wasserman<sup>41</sup> se consideraba que la coordinación de una molécula de hidrógeno a un complejo metálico producía la ruptura del enlace  $\text{H-H}$  y la formación de dos enlaces  $\text{M-H}$ ; es decir, se producía un dihidruro (Figura 1). Pero hoy en día la existencia de complejos con una molécula de  $\text{H}_2$  coordinada a un centro metálico es completamente aceptada<sup>42</sup>.

Los complejos dihidrógeno se pueden caracterizar por difracción de rayos X, difracción de neutrones, espectroscopia infrarroja o de resonancia magnética nuclear. La señal de la molécula de  $\text{H}_2$  aparece en los espectros de resonancia de  $^1\text{H}$  en la zona de 0 a  $-10\text{ ppm}$ , y generalmente, es ancha<sup>43</sup>. La presencia de un enlace  $\text{H-D}$  se detecta normalmente por la constante de acoplamiento  $J(\text{H-D})$  que es del orden de 20–34 Hz. El valor del acoplamiento H ( $\text{H-D}$ ) en la molécula HD libre es de 43 Hz, y del orden de 1 Hz en los hidruros clásicos. El acoplamiento

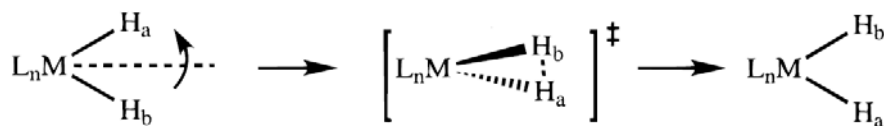
J(H-D) se reduce sensiblemente en los polihidruros fluxionales, en los que los átomos de H se intercambian rápidamente como mostramos en la próxima sección.

### 1.1.2 Procesos de intercambio de hidrógeno en complejos con interacciones metal de transición-hidrógeno

En los complejos metal-hidrógeno clásicos y en los no clásicos ocurren procesos dinámicos que involucran a los átomos de hidrógeno coordinados al centro metálico. En los complejos clásicos ocurre el proceso de intercambio en pares, y en los complejos no clásicos la rotación del ligando dihidrógeno. En complejos con ligandos hidruro y dihidrógeno ocurre un proceso de intercambio de hidrógenos entre uno de los hidrógenos del ligando dihidrógeno y el hidrógeno del ligando hidruro<sup>38</sup>. En los complejos  $H-M \cdots H-H$  (con  $M=Mn-Cu$ ) encontramos un proceso de intercambio de hidrógeno entre un átomo de hidrógeno del ligando dihidrógeno y el átomo de hidrógeno del ligando hidruro. Este proceso ocurre vía un estado de transición en el que los tres átomos de hidrógeno forman enlaces hidruro con el metal<sup>7</sup> (ver capítulo 3-sección 3.2.3 (página 71)).

#### • Procesos de intercambio en pares

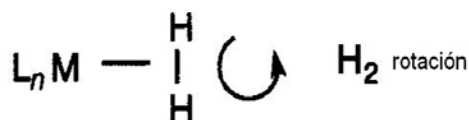
El proceso dinámico de intercambio en pares se presenta en complejos clásicos, es decir, en complejos con ligandos hidruro. Las características principales de este proceso son: 1) una disminución en la longitud del enlace H–H, 2) una rotación del  $H_2$  en el plano  $H-M-H$  de  $180^\circ$  y 3) una elongación del enlace H–H como se muestra en la Figura 2<sup>38,44,45</sup>.



**Figura 2:** Esquema del proceso de intercambio en pares en un complejo clásico.

#### • Rotación del ligando dihidrógeno

Este proceso se da en los complejos no clásicos<sup>38</sup> y consiste en un intercambio en la posición de los átomos de hidrógeno del ligando dihidrógeno ( $H_2$ ) a través de una rotación sobre el eje  $M-H_2$  (Figura 3). Es un proceso rápido con una barrera energética baja. Por ejemplo, para el complejo  $W(CO)_3(PR_3)_2(\eta-H_2)$  la barrera energética cuando  $R = Cy$  (ciclohexil) es de  $9.2 \text{ kJ/mol}$ <sup>38,46</sup>.

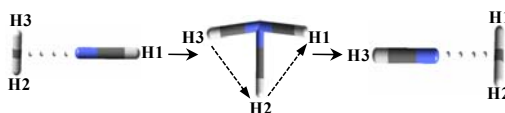


**Figura 3:** Esquema de la rotación del ligando  $H_2$  en un complejo no clásico.

### • Proceso de intercambio de hidrógenos en complejos $M(H)(H_2)$

El proceso de intercambio de hidrógenos entre un ligando hidruro y uno dihidrógeno ocurre en complejos donde los dos ligandos coexisten, es decir en complejos  $L_nM(H)(H_2)$ . Diversos estudios teóricos y experimentales han demostrado la ocurrencia de este proceso en complejos metálicos de Fe, Ru, Os, Ir, Mo y W del tipo  $L_nM(H)(H_2)$  en los que el ligando L, por ejemplo, es una fosfina <sup>47-49</sup>.

Un resultado importante relacionado con el proceso de intercambio de hidrógeno fue publicado por nosotros recientemente<sup>7</sup>. Encontramos que en el complejo  $H-Co\cdots H-H$  ocurre un proceso de intercambio entre uno de los átomos de hidrógeno del ligando dihidrógeno y el átomo de hidrógeno del ligando hidruro (ver Figura 4). Este proceso tiene una barrera energética de 24 kJ/mol e implica una elongación del enlace H-H del ligando  $H_2$  y un acercamiento de uno de los átomos de hidrógeno del ligando dihidrógeno y el átomo de hidrógeno del ligando hidruro.



**Figura 4:** Proceso de intercambio de hidrógenos en el complejo  $H-Co\cdots H-H$ .

## 1.2 La ecuación de Schrödinger

Los diferentes estados de los sistemas químicos pueden representarse por una función,  $\psi$ , y sus propiedades por un operador. Por ejemplo, si la propiedad (el observable) que se quiere obtener es la energía,  $E$ , el operador es el hamiltoniano,  $\hat{H}$  <sup>50-55</sup>.

$$\hat{H}\psi = E\psi \text{ (ecuación 1)}$$

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

El operador hamiltoniano no relativista contiene la información sobre la energía cinética y la energía potencial de todas las partículas del sistema. Para el caso de un sistema químico con N electrones y M núcleos, descrito por los vectores de posición  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{R}_A$ , respectivamente, el hamiltoniano en unidades atómicas está dado por la siguiente ecuación:

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

donde  $\nabla_i^2$  es el Laplaciano electrónico,  $\nabla_A^2$  es el Laplaciano nuclear,  $M_A$  y  $Z_A$  son la masa y el número atómico del núcleo A. Los dos primeros términos de la ecuación 2 son los operadores para la energía cinética de electrones y núcleos, el tercer término corresponde a la atracción culómbica electrón-núcleo y los dos últimos términos a la repulsión entre núcleos y entre electrones, respectivamente<sup>51</sup>. Debido a que la ecuación de Schrödinger no tiene una solución analítica, excepto en el caso de átomos hidrogenoides (átomos con un solo electrón) es necesario recurrir a métodos matemáticos para obtener soluciones aproximadas, una de ellas es la aproximación Born-Oppenheimer<sup>56</sup>.

### 1.2.1 Aproximación Born-Oppenheimer

La aproximación Born-Oppenheimer separa el problema nuclear del electrónico teniendo en cuenta que las masas de los núcleos son mayores que las masas de los electrones. Por tanto, los electrones en una molécula se mueven tan rápido que, cuando se estudian las propiedades electrónicas de las moléculas, se puede considerar que los núcleos están fijos<sup>51</sup>. Clásicamente hablando durante el tiempo de un ciclo del movimiento de los electrones, el cambio en la configuración nuclear es despreciable<sup>51,56</sup>. De esta forma, si consideramos núcleos fijos, el término

$\sum_A^M \nabla_A^2$  es cero y el término  $\sum_{A < B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$  es un valor constante. Los términos restantes

del hamiltoniano (ecuación 2) constituyen el hamiltoniano electrónico,  $\hat{H}_{elec}$ :

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{ecuación 3})$$

que depende explícitamente de las coordenadas de los electrones y paramétricamente de las coordenadas nucleares.

Si resolvemos la ecuación de valores propios 4:

$$\hat{H}_{elec} \phi_{elec} = E_{elec} \phi_{elec} \quad (\text{ecuación 4})$$

obtendremos la **función de onda electrónica**,  $\phi_{elec}$ , y la **energía electrónica**,  $E_{elec}$ .

$$\phi_{elec} = \phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\}) \text{ (ecuación 5)}$$

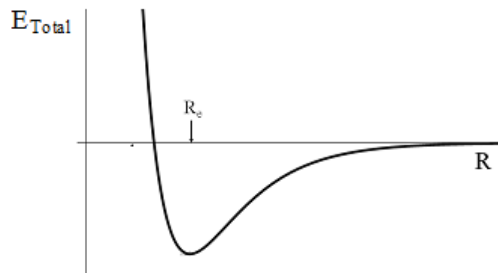
$$E_{elec} = E_{elec}(\{R_A\}) \text{ (ecuación 6)}$$

Tanto  $\phi_{elec}$  como  $E_{elec}$  dependen paramétricamente de las coordenadas nucleares  $\{R_A\}$ . Sin embargo, solo  $\phi_{elec}$  depende de las coordenadas de los electrones  $\{r_i\}$ . La dependencia paramétrica implica que para configuraciones nucleares diferentes  $\phi_{elec}$  es diferente. En resumen, la solución de la ecuación electrónica (ecuación 4) proporciona información sobre la distribución de los electrones alrededor de los núcleos para una determinada geometría de la molécula y la energía electrónica asociada con esa geometría.

La energía total  $E_{Total}$  es la suma de la energía electrónica y la repulsión nuclear y provee un potencial para el movimiento nuclear<sup>57</sup>. Esta función constituye una superficie de energía potencial, PES de sus siglas en inglés (Potential Energy Surface).

$$E_{Total} = E_{elec} + \sum_{A \neq B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \text{ (ecuación 7)}$$

Si representamos la energía total en función de la distancia inter-nuclear  $R$  para una molécula diatómica obtenemos una curva como la de la Figura 5. En  $R=0$ , la repulsión inter-nuclear hace que  $E_{Total}$  tienda al infinito y cuando la separación entre los núcleos,  $R$ , tiende a infinito, la  $E_{Total}$  tiende a cero. Cuando  $R=R_e$ , la energía potencial  $E_{Total}$  es mínima, y la distancia inter-nuclear en este punto se denomina **distancia inter-nuclear de equilibrio**.



**Figura 5.** Energía potencial,  $E_{Total}$  vs distancia inter-nuclear  $R$  para una molécula diatómica donde  $R_e$  es la distancia inter-nuclear de equilibrio.

En el caso más general de un sistema que consta de M núcleos, la superficie de potencial, depende de 3M coordenadas espaciales y define un objeto en un espacio de 3M+1 dimensiones, donde la dimensión extra está asociada con el valor de la energía potencial para el conjunto específico de posiciones de los M núcleos. En general, la forma de la superficie no se puede visualizar debido a que es una superficie multidimensional.

## 1.2.2 Los métodos de la química cuántica

Encontrar y describir soluciones aproximadas a la ecuación  $\hat{H}_{elec}\phi_{elec} = E_{elec}\phi_{elec}$  ha sido una preocupación de los químicos desde el nacimiento de la química cuántica. Con excepción del átomo de hidrógeno para el que se conoce la función de onda exacta, para átomos polielectrónicos y para moléculas sólo es posible obtener soluciones aproximadas. Una de estas es la obtenida con el método Hartree-Fock.

### 1.2.2.1 Método Hartree-Fock (HF)

El método Hartree-Fock (HF) es una aproximación a la solución de la ecuación electrónica en la que la repulsión electrónica,  $1/r_{ij}$ , se trata en una forma promedio y de esta manera se reemplaza el problema multielectrónico por uno monolectrónico. Se basa en la suposición de que los electrones ocupan espín orbitales,  $\chi_{(x)}$ , donde (x) es el conjunto de coordenadas espaciales y de espín, y la función de onda electrónica es antisimétrica.

La función de onda más sencilla que puede usarse para describir el estado fundamental,  $\psi_0$ , de un sistema de N electrones, y que satisface el principio de antisimetría es un determinante de Slater:

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle \quad (\text{ecuación 8})$$

De acuerdo con el principio variacional, la mejor función de onda es aquella que minimiza la energía electrónica,  $E_0$ :

$$E_0 = \langle\psi_0|\hat{H}|\psi_0\rangle \quad (\text{ecuación 9})$$

Minimizando la  $E_0$  con respecto al conjunto de  $\chi_{(x)}$  para escoger los espín orbitales, se obtiene una ecuación, llamada la ecuación de Hartree-Fock (HF):

$$\hat{f}(i)\chi(x_i) = \varepsilon\chi(x_i) \text{ (ecuación 10)}$$

donde  $\hat{f}(i)$  es un operador monoeléctrico efectivo, llamado operador de Fock,  $\varepsilon$  es la energía del orbital y  $\chi(x_i)$  son las funciones propias del operador de Fock. Un operador de Fock tiene la forma:

$$\hat{f}(i) = \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \varphi^{HF}(i) \text{ (ecuación 11)}$$

donde  $\varphi^{HF}(i)$  es el potencial promedio experimentado por el electrón  $i$  debido a la presencia de los otros electrones.

Puesto que el operador de Fock depende explícitamente de los  $\chi(x)$ , la solución de la ecuación 11 debe hacerse de manera iterativa hasta lograr la autoconsistencia. Por esta razón es que las ecuaciones HF son llamadas, también, ecuaciones de campo autoconsistente, SCF de sus siglas en inglés (Self-Consistent-Field).

El método HF se divide en:

- 1) Método HF restringido, RHF de sus siglas en inglés Restricted Closed-Shell Hartree-Fock.
- 2) Método HF no restringido, UHF de sus siglas en inglés Unrestricted Open-Shell Hartree-Fock.

En el primero de estos dos métodos (RHF) las parejas de electrones  $\alpha$  y  $\beta$  comparten la misma función espacial, mientras que en el segundo método (UHF) las parejas de electrones  $\alpha$  y  $\beta$  están en diferente función espacial<sup>58,59</sup>.

Aunque el método HF es una aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger, las ecuaciones resultantes implican la solución de un sistema íntegro-diferencial bastante complejo, de modo que no es factible para sistemas moleculares. Sin embargo, en 1951 Roothaan<sup>60</sup> propuso que usando un conjunto de funciones espaciales conocidas, una base, las ecuaciones HF se convierten en un conjunto de ecuaciones algebraicas que pueden ser resueltas de modo matricial.

La aproximación propuesta por Roothaan se conoce con el nombre de aproximación LCAO de sus siglas en inglés (Linear Combination of Atomic Orbitals) o combinación lineal de orbitales atómicos:

$$\psi_1 = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu 1} \phi_{\mu} \quad i=1,2,\dots,K \text{ (ecuación 12)}$$

donde  $\phi_{\mu}$  representa a los orbitales atómicos.

Si la base  $\phi_{\mu}$  estuviera constituida por un conjunto infinito de funciones, la representación exacta de los orbitales moleculares  $\psi_1$  sería exacta. Desafortunadamente, esto no puede llevarse a cabo y se tiene que usar una base con un número K, finito, de funciones. Por tal razón, es importante seleccionar una base que permita una expansión razonablemente buena para los orbitales moleculares, en especial aquellos orbitales moleculares ocupados  $|\psi_0\rangle$  y que determinan la energía del estado fundamental,  $E_0$ , del sistema. En la medida en que la base  $\phi_{\mu}$  se acerque al límite de la base completa, la expansión se aproximará a una “mejor” representación de los orbitales moleculares.

### •Base

La base es un conjunto de funciones linealmente independientes que se utilizan para la construcción de orbitales moleculares<sup>61</sup>.

Dada la imposibilidad de utilizar una base constituida por un conjunto infinito de funciones K, en la práctica se emplean bases con un conjunto finito de funciones. Generalmente, las funciones son orbitales atómicos tipo Slater, STO de sus siglas en inglés (Slater Type Orbitals) u orbitales atómicos tipo Gaussianas, GTO de sus siglas en inglés (Gaussian Type Orbitals).

Las funciones tipo STO se representan como  $N e^{-\zeta r}$ , y las tipo GTO como  $K e^{-\alpha r^2}$ , donde N y K son constantes de normalización,  $\zeta$  es el exponente del orbital tipo Slater y  $\alpha$  el exponente del orbital tipo Gaussiana, y r es el módulo del vector de posición del electrón.

La principal diferencia entre las dos funciones radica en el término exponencial. Para  $r=0$ , la función de Slater tiene una pendiente finita, mientras que la gaussiana tiene pendiente cero. Para valores muy altos de r, la función gaussiana decae más rápidamente que la función de Slater<sup>56,58</sup>.

Las funciones de Slater describen mejor los orbitales que las funciones gaussianas. Sin embargo, las funciones gaussianas se utilizan más extensamente debido a que son mucho más fáciles de integrar. Además, tienen la propiedad de que el producto de dos de ellas es otra función gaussiana centrada entre las dos anteriores, lo que simplifica los cálculos de las integrales electrónicas. Para solventar el problema de la descripción de los orbitales moleculares se emplean las llamadas funciones gaussianas contraídas (CGF, o Contracted Gaussian Functions), que consisten en combinaciones lineales fijas, o contracciones, de funciones gaussianas primitivas, de forma que se aproximen lo máximo posible a los orbitales moleculares<sup>62</sup>.

Por lo descrito anteriormente, el factor más importante que se debe considerar en la elección de la base es el número de funciones y la precisión deseada. La base más pequeña disponible se denomina base mínima ya que incorpora las funciones necesarias para representar los orbitales atómicos de los átomos en las moléculas. El desarrollo más significativo de las bases mínimas son las bases llamadas *split valence* o de valencia dividida que se representan por la notación K-LMG, donde K, L y M son números enteros. K representa el número de funciones gaussianas contraídas para los orbitales de las capas internas, mientras que para la capa de valencia se usan dos funciones, siendo L y M el número de gaussianas que componen cada uno de estos conjuntos de orbitales. Las bases *split-valence* requieren mayor tiempo de cálculo, pero su rendimiento es mayor debido a la flexibilidad variacional dada por el orbital GTO extra<sup>56</sup>.

La división de la valencia permite cambiar el tamaño de los orbitales pero no su forma. Las bases polarizadas evitan esta limitación al adicionar orbitales con momento angular mayor respecto al requerido para la descripción del estado fundamental de cada átomo. Por ejemplo una base polarizada añade una función *d* a un carbono o una función *f* a un metal de transición del cuarto periodo, y en algunos casos, añade funciones *p* al átomo de hidrógeno<sup>56</sup>. También, existen otro tipo de bases llamadas bases con funciones difusas, las cuales tienen exponentes muy pequeños (normalmente de 0.01 a 0.1) y decaen lentamente con la distancia del núcleo. Estas son importantes para la descripción de sistemas donde los electrones están relativamente lejos del núcleo como moléculas cargadas y sistemas en estado excitado, etc<sup>56</sup>.

### •Energía de correlación

El método HF descrito en la sección 1.2.2.1 (página 28) es insuficiente para describir correctamente muchos sistemas, debido a que los electrones se mueven en un campo promedio que no permite la correlación de sus movimientos. Para corregir esto, es necesario incluir la correlación electrónica.

Se define la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía Hartree-Fock:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}} \quad (\text{ecuación 13})$$

La energía de correlación es un porcentaje pequeño de la energía total, alrededor del 10%. Sin embargo, al tomar diferencias de energías totales, como cuando calculamos la energía de formación de un enlace químico o la energía de activación asociada a un paso elemental de una reacción química, la correlación puede resultar sumamente importante. La situación puede ser tan extrema como que la aproximación HF pueda predecir la inexistencia de un enlace químico, mientras que los métodos CI de sus siglas en inglés (Configuration Interaction) o  $MP_n$  de sus siglas en inglés (Møller Plesset), que incluyen a la correlación electrónica, pueden cambiar dramáticamente la predicción. El ir más allá de la aproximación HF es importante no sólo para mejorar la descripción de los electrones que participan directamente en las interacciones intra- e intermoleculares. En resumen, la correlación electrónica juega un papel crucial en química y, por ello, mejorar nuestra comprensión y su descripción cuantitativa es uno de los grandes retos y objetivos de la química teórica contemporánea. A continuación expondremos de manera breve la teoría de los funcionales de la densidad, una aproximación para el tratamiento de la correlación electrónica.

### 1.2.2.2 Teoría de los funcionales de la densidad

La teoría de los funcionales de la densidad DFT de sus siglas en inglés (Density Functional Theory) es una teoría mecánico-cuántica desarrollada para determinar la estructura electrónica y las propiedades de los sistemas químicos. La teoría DFT se sustenta en los teoremas de Hohenberg y Kohn (HK)<sup>63</sup>.

El primer teorema HK establece que todos los observables de un sistema mecánico-cuántico incluido la energía pueden calcularse a partir de la densidad electrónica en el estado fundamental  $\rho_0$ . Es decir, que cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental. Por ejemplo, la energía del estado del estado fundamental puede escribirse como  $E_0 = E_v[\rho_0]$ , donde el subíndice  $v$  enfatiza la dependencia de  $E_0$  del potencial externo  $v(r)$ . Por tanto, cada uno de los términos del hamiltoniano electrónico (ecuación 3–página 26) también es un funcional de  $\rho_0$ :

$$E_0 = E_v[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (\text{ecuación 14})$$

donde  $T[\rho_0]$  es la energía cinética de los electrones,  $V_{Ne}[\rho_0]$  es la atracción coulombica electrón-núcleo y  $V_{ee}[\rho_0]$  es la repulsión electrón-electrón.

$V_{Ne}[\rho_0]$  se conoce como función de  $\rho_0$  y es igual a  $\int \rho_0(r)v(r)dr$  mientras que  $T[\rho_0]$  y  $V_{ee}[\rho_0]$  se desconocen. De acuerdo con lo anterior la ecuación 14 puede escribirse como:

$$\begin{aligned} E_0 = E_v[\rho_0] &= \int \rho_0(r)v(r)dr + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \\ &= \int \rho_0(r)v(r)dr + F[\rho_0] \end{aligned} \quad (\text{ecuación 15})$$

donde el funcional  $F[\rho_0]$ , definido como  $F[\rho_0] \equiv T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]$ , es independiente del potencial externo y  $\therefore$  es universal.

El segundo teorema HK o teorema variacional establece que la energía  $E_v[\rho_{pr}]$ , obtenida a partir de una densidad electrónica de prueba  $\rho_{pr}(r)$  tal que  $\int \rho_{pr}(r) = N$  y  $\rho_{pr}(r) \geq 0$ , es superior o igual a la energía  $E_v[\rho_0]$  como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} \int \rho_{pr}(r)v(r)dr + T[\rho_{pr}] + V_{ee}[\rho_{pr}] &\geq E_v[\rho_0] \\ E_v[\rho_{pr}] &\geq E_v[\rho_0] \end{aligned} \quad (\text{ecuación 16})$$

El funcional  $F[\rho_0]$  (ecuación 15) es desconocido, y por tal razón no es posible calcular  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ . En 1965, Kohn y Sham propusieron un método para obtener  $\rho_0$  y  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ . Éste método, parte de un sistema de electrones independientes, que no interactúan entre ellos, y se mueven en un potencial externo tal que genera una función de onda con la misma densidad que el sistema real. Para este sistema ideal la energía cinética del sistema de referencia  $T_s[\rho]$  se puede expresar la energía  $E_v[\rho]$  así:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{ecuación 17})$$

donde  $J[\rho]$  es la energía de repulsión electrón-electrón y  $E_{xc}[\rho]$  la energía de correlación e intercambio.

Para encontrar el funcional  $E_{xc}[\rho]$  se han desarrollado aproximaciones como la LDA (Local Density Aproximation) y GGA (Generalized Gradient Aproximation).

Los funcionales LDA ( $E_{xc}^{LDA}$ ) dependen únicamente del valor de la densidad en cada punto del espacio, mientras que los funcionales GGA ( $E_{xc}^{GGA}$ ) incluyen también, dependencias del gradiente de la densidad. Para ampliar la información respecto a los funcionales se sugiere revisar el libro de Parr y Yang<sup>64</sup>.

En este trabajo utilizamos el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP. Éste funcional incluye los tres parámetros del funcional de intercambio de Becke<sup>65</sup> y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr<sup>66</sup> (LYP) y se define:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_X)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_XE_X^{B88} + (1 - a_C)E_C^{VWN} + a_CE_C^{LYP} \text{ (ecuación 18)}$$

### 1.3 Teoría de Átomos en Moléculas

La teoría de átomos en moléculas (AIM de sus siglas en inglés Atoms in Molecules) desarrollada por Bader se basa en el análisis topológico de la densidad electrónica<sup>6,67</sup>, y de acuerdo con Villaveces constituye el ejemplo más serio en la actualidad para explicar rigurosamente la estructura de las moléculas y el enlace químico<sup>68</sup>.

#### 1.3.1 Densidad electrónica

La densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , es un campo escalar definido en el espacio tridimensional. Las características topológicas de la densidad electrónica están descritas por las líneas de gradiente y los puntos críticos.

##### 1.3.1.1 Puntos críticos y su clasificación

Los puntos críticos (CP de sus siglas en inglés Critical Point) de  $\rho(\mathbf{r})$  son aquellos puntos  $\mathbf{r}_c$  en los cuales el gradiente de la densidad electrónica,  $\nabla\rho(\mathbf{r}_c)$ , se anula. Su clasificación se hace con base en la curvatura o segunda derivada de la densidad electrónica,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , evaluada en el punto  $\mathbf{r}_c$ . Si  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) > 0$  entonces  $\rho(\mathbf{r})$  tiene un mínimo en  $\mathbf{r}=\mathbf{r}_c$ , pero si  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) < 0$  entonces  $\rho(\mathbf{r})$  tiene un máximo en  $\mathbf{r}=\mathbf{r}_c$ <sup>69</sup>. Un arreglo ordenado  $3 \times 3$  de las segundas derivadas  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  se muestra en la ecuación 19 y se conoce como **matriz hessiana de la densidad electrónica**,  $\mathbf{H}(\mathbf{r}_c)$ .

$$H(r_c) = \nabla \nabla \rho(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \rho}{\partial x} & \frac{\partial \rho}{\partial y} & \frac{\partial \rho}{\partial z} \end{pmatrix}_{r_c} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix}_{r_c} \quad (\text{ecuación 19})$$

Dada la naturaleza de la densidad electrónica, su hessiana es una matriz real, simétrica, y fácilmente diagonalizable<sup>6</sup>. La diagonalización equivale a encontrar una rotación (transformación ortogonal) de los ejes de coordenadas que anule los elementos no diagonales (las derivadas segundas cruzadas) de la matriz. Los nuevos ejes de coordenadas se conocen como **ejes principales de curvatura**. La traza de la matriz hessiana (la suma de sus elementos diagonales) es invariante bajo cualquier rotación del sistema de coordenadas y su magnitud,  $\nabla^2 \rho(r_c)$ , conocida como **el Laplaciano de la densidad electrónica** (ecuación 20), es independiente del sistema de coordenadas elegido.

$$\nabla^2 \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} \quad (\text{ecuación 20})$$

Los valores propios de  $H(r_c)$  describen la curvatura de la densidad electrónica en el punto  $r_c$  y, los vectores propios describen las direcciones (ortogonales) de máximo incremento o disminución de  $\rho(r_c)$ . Los valores propios de  $H(r_c)$  son denominados  $\lambda_i$ ,  $i=1, 2$  y  $3$ .

Los signos de los valores propios de  $H(r_c)$  son los que determinan el tipo de punto crítico. Los puntos críticos se identifican con dos números  $(\omega, \sigma)$ ,  $\omega$  es el rango y corresponde al número de curvaturas diferentes de cero y  $\sigma$  es la firma que es la suma algebraica de los signos de las curvaturas.

Con muy pocas excepciones, los puntos críticos de la densidad electrónica de los puntos estacionarios geoméricamente y energéticamente estables de un sistema químico son de rango tres ( $\omega=3$ ). Los puntos críticos con  $\omega < 3$  son degenerados e inestables. Un pequeño cambio en la densidad de carga, como puede ser la ocasionada por un desplazamiento de los núcleos, produce una anulación o una bifurcación de estos (puntos críticos con  $\omega < 3$ ) hacia puntos críticos estables.

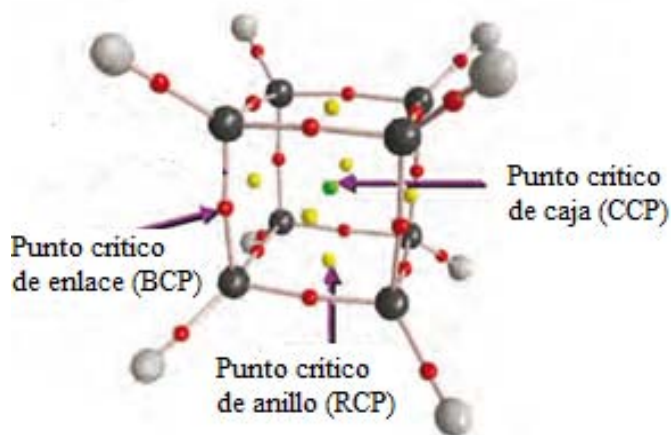
La estructura molecular está definida en términos de las propiedades de los puntos críticos con  $\omega=3$  los cuales tienen 4 valores posibles de  $\sigma$ :

- (3,-3): Todas las curvaturas son negativas ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 < 0$ ) y la densidad electrónica es un máximo local en el punto  $r_c$ . A este punto crítico se le denomina atractor nuclear.

- (3,-1): Dos curvaturas son negativas ( $\lambda_1, \lambda_2 < 0$ ) de modo que la densidad electrónica es un máximo en  $r_c$  respecto a los planos definidos por sus correspondientes ejes propios, y es un mínimo en  $r_c$  con respecto al tercer eje el cual está asociado a la curvatura positiva ( $\lambda_3 > 0$ ). Este tipo de punto crítico está presente entre cada par de átomos enlazados y se denomina punto crítico de enlace (BCP de sus siglas en inglés Bond Critical Point).

- (3,+1): Dos curvaturas son positivas ( $\lambda_2, \lambda_3 > 0$ ) y la densidad electrónica presenta un mínimo en  $r_c$  respecto al plano definido por los ejes propios asociados a estas curvaturas. Por otra parte, la densidad electrónica toma su valor máximo a lo largo del tercer eje, asociado a la curvatura negativa ( $\lambda_1 < 0$ ) y perpendicular a plano anterior en el punto  $r_c$ . Aparece en moléculas que contienen estructuras tipo anillo como el cubano ( $C_8H_8$ ) mostrado en la Figura 6. Por tal razón, a este tipo de punto crítico se le conoce como punto crítico de anillo (RCP de sus siglas en inglés Ring Critical Point).

- (3,+3): Todas las curvaturas son positivas ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 > 0$ ) y la densidad electrónica es un mínimo local en el punto  $r_c$ . A este punto crítico se le conoce como punto crítico de caja (CCP de sus siglas en inglés Cage Critical Point).



**Figura 6:** Grafo molecular del cubano ( $C_8H_8$ ) con sus diferentes tipos de puntos críticos (CP).

### 1.3.2 El gradiente de la densidad electrónica

La densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , es un campo escalar y tiene asociado un campo vectorial gradiente,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , definido por la acción del operador gradiente sobre  $\rho(\mathbf{r})$ <sup>70</sup>:

$$\nabla\rho(r)=\frac{\partial\rho(r)}{\partial x}\hat{i}+\frac{\partial\rho(r)}{\partial y}\hat{j}+\frac{\partial\rho(r)}{\partial z}\hat{k} \text{ (ecuación 21)}$$

donde  $\hat{i}$ ,  $\hat{j}$  y  $\hat{k}$  representan los vectores unitarios cartesianos.

Las trayectorias del  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  están definidas por el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dr(s)}{ds}=\nabla\rho(r(s)) \text{ (ecuación 22)}$$

donde la notación  $\mathbf{r}(\mathbf{s})$  hace referencia a que cualquier punto  $\mathbf{r}$  de la trayectoria es dependiente de la distancia a lo largo de una trayectoria  $s$ .

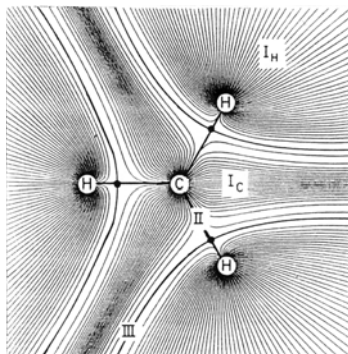
La solución del sistema de ecuaciones diferenciales 22 se puede escribir en términos de las siguientes curvas parametrizadas en  $\mathbb{R}^3$ :

$$r(s)=r(s_1)+\int_{s_1}^s \nabla\rho(r(t))dt \text{ (ecuación 23)}$$

llamadas líneas de flujo, de fuerza, de campo, o de gradiente y algunas de sus características son<sup>6</sup>:

- 1) Por cada punto  $\mathbf{r}$  del espacio pasa una y sólo una trayectoria de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , es decir, las trayectorias no se cortan en ningún punto.
- 2) En cada punto  $\mathbf{r}$ , el vector  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  es tangente a la trayectoria que pasa por ese punto.
- 3) El vector gradiente apunta siempre en la dirección de máximo crecimiento del escalar  $\rho(\mathbf{r})$ .
- 4) Cada trayectoria debe originarse o terminar en un punto donde  $\nabla\rho(\mathbf{r})=0$ .

En la Figura 7 mostramos el campo vectorial gradiente de la densidad electrónica,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , del catión metilo, en el plano que contiene a los cuatro núcleos. Allí también se muestran tres tipos diferentes de trayectorias: I, II y III.



**Figura 7.** Campo vectorial gradiente de la densidad electrónica,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , del catión metilo,  $\text{CH}_3^+$ , en el plano que contiene a los cuatro núcleos.

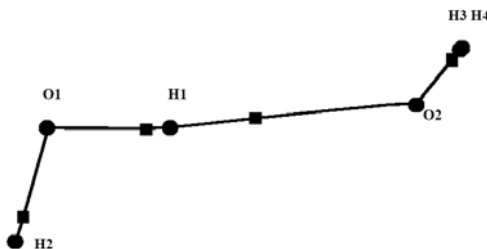
Las trayectorias tipo I nacen en el infinito y terminan en alguno de los núcleos. Las trayectorias tipo II nacen en cada punto crítico de enlace y terminan en cada uno de los núcleos que se encuentran formando el correspondiente enlace. Las trayectorias tipo III se originan en el infinito y terminan en cada uno de los puntos críticos de enlace. También, las trayectorias tipo III dividen el espacio molecular en regiones disjuntas (regiones atómicas) denominadas **cuencas** donde cada una de ellas contiene un núcleo atómico o atractor. Puesto que un atractor está asociado con una cuenca, **un átomo se define como la unión de un atractor con su cuenca**<sup>6,61</sup>.

Las tres trayectorias observadas tipo III que separan los átomos (Figura 7) representan el corte de una superficie  $S(\mathbf{r})$  con el plano molecular. Si observáramos el campo vectorial en tres dimensiones, veríamos que esas trayectorias definen superficies  $S(\mathbf{r})$  que separan átomos que están enlazados, motivo por el cual se conocen como **superficies interatómicas**. La existencia de una superficie interatómica está condicionada a la existencia de un punto crítico de enlace y es tangente a la superficie definida por los dos vectores propios asociados a los valores propios negativos en el punto crítico. Por lo tanto, el valor máximo de la función  $\rho(\mathbf{r})$  en la superficie de separación inter-nuclear se alcanza precisamente en el punto crítico de enlace. En la Figura 7 se aprecia que no hay trayectorias de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  atravesando las superficies  $S(\mathbf{r})$ . Es decir, que el flujo del gradiente de la densidad electrónica es nulo a través de las superficies interatómicas o también llamadas **superficies de flujo cero**. La ecuación que define estas superficies es:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \mathbf{r} \in S(\mathbf{r}) \quad (\text{ecuación 24})$$

donde  $n(\mathbf{r})$  es un vector normal a la superficie  $S(\mathbf{r})$ .

En la Figura 7 también se aprecian tres trayectorias tipo II que nacen en cada uno de los tres puntos críticos (3,-1) y terminan en los atractores nucleares. Cada uno de estos tres caminos del gradiente define una línea que une átomos vecinos. En todos los puntos de estas líneas, la  $\rho(\mathbf{r})$  es máxima respecto a cualquier otra línea que puede trazarse en la vecindad. Entre cualquier par de núcleos cuyas cuencas atómicas tengan una superficie de interacción atómica común, aparecen siempre esas líneas, que no tienen por qué ser rectas<sup>6</sup>. Este nuevo objeto topológico se denomina **camino de enlace**, BP (de sus siglas en inglés Bond Path) y siempre tiene asociado un CP (3,-1) o también llamado BCP. En otras palabras, **existe un enlace químico entre dos átomos cuando existe un camino de enlace y un BCP entre ellos**. Por otra parte, la representación gráfica de los núcleos atómicos y caminos de enlace junto con sus BCP asociados se denomina **grafo<sup>b</sup> molecular**, el cual puede ser visto como una descripción de la “**estructura molecular**”. Un ejemplo, de un grafo molecular para el dímero de agua se muestra en la Figura 8.



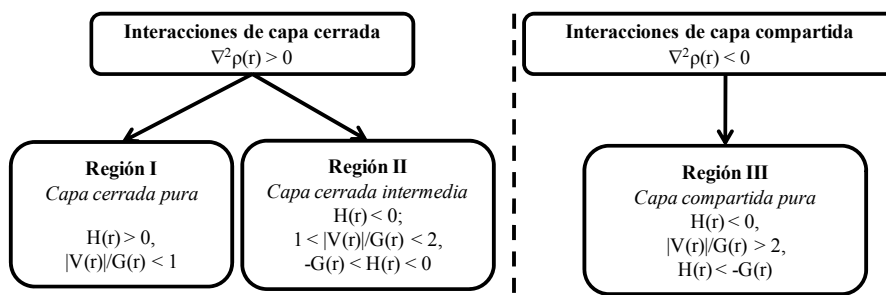
**Figura 8:** Grafo molecular para el dímero de agua en el plano formado por los átomos O1, H1, O2. Con círculos negros se representan los núcleos y con cuadrados los BCP (3,-1).

### 1.3.3 Clasificación de las interacciones atómicas

Las propiedades de la densidad electrónica en el punto crítico contienen información sobre las características de la interacción interatómica (enlace químico). Las magnitudes que se suelen utilizar para caracterizar una interacción entre dos átomos son: la densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , el laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  y las curvaturas  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , y  $\lambda_3$  en el punto crítico de enlace, BCP. Si el  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  es menor que cero la interacción es de capa compartida (SS de sus siglas en inglés *Shared Shell*), y si es mayor que cero la interacción es de capa cerrada (CS de sus siglas en inglés *Closed Shell*) como se muestra en la Figura 9. En la primera categoría

<sup>b</sup> Un grafo es un conjunto de puntos, los vértices, algunos de ellos ligados entre sí por medio de líneas, las aristas. La naturaleza geométrica de estas líneas no tiene importancia, sólo cuenta la manera en la que los vértices están conectados. Formalmente, un grafo es un par  $G=(V,A)$ , donde  $V$  es un conjunto finito no vacío (a cuyos elementos llamaremos **vértices**) y  $A$  es una familia finita de pares no ordenados de vértices de  $V$  (a cuyos elementos llamaremos **aristas**).

se encuentran las interacciones covalentes y en la segunda, las no covalentes (iónicas, puentes de hidrógeno y van der Waals)<sup>6,71,72</sup>.



**Figura 9:** Clasificación de las interacciones interatómicas basada en parámetros topológicos de la densidad electrónica: Laplaciano de la densidad electrónica ( $\nabla^2\rho(r)$ ), densidad de energía cinética ( $G(r)$ ), densidad de energía potencial ( $V(r)$ ) y densidad de energía total ( $H(r)$ ) en el punto crítico de enlace (3,-1).

Un criterio adicional para caracterizar las interacciones interatómicas es la densidad de energía total  $H(r)$  que es la suma de la densidad de energía cinética  $G(r)$  y potencial  $V(r)$  en el BCP<sup>72</sup>. Un valor negativo de  $H(r)$  es característico de las interacciones covalentes ya que la densidad de energía potencial disminuye como consecuencia de la concentración de carga entre los núcleos. Mientras que un valor positivo de  $H(r)$  revela el predominio de la densidad de energía cinética y es característico de interacciones no covalentes<sup>6,71,72</sup>.

Utilizando estas propiedades de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace, Espinosa, Alkorta, Elguero y Mollins<sup>71</sup> clasificaron las interacciones interatómicas en tres regiones características: 1) capa cerrada pura, 2) capa cerrada intermedia y 3) capa compartida pura como se muestra en la Figura 9. En este trabajo de investigación utilizamos los parámetros topológicos de la densidad electrónica:  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $G(r)$ ,  $V(r)$  y  $H(r)$  evaluados en los puntos críticos de enlace<sup>6,71,72</sup> para clasificar las interacciones metal de transición–hidrógeno presente en los complejos  $MH_n$  ( $M=Sc-Zn$  y  $n=1-4$ ).

#### 1.4 Química y matemática, una relación dinámica

La relación entre la química y las matemáticas tiene una larga historia. La publicación de *Traite élémentaire de chimie* (1789)<sup>73</sup> de Lavoiser se considera el punto inicial de la química moderna. Antes de Lavoiser los resultados experimentales eran enunciados en palabras. Después de Lavoiser eran expresados en números. Kant<sup>74</sup> advirtió que la química aún no podía clasificarse

dentro de las ciencias naturales, debido a su insuficiente grado de matematización. Sin embargo, poco tiempo después de la publicación de Lavoiser, Kant se retractó de lo dicho sobre la química. Casi un siglo después, en 1874, Brown<sup>75</sup>, dijo que: "...la química se convertirá en una rama de las matemáticas aplicadas, aunque sin dejar de ser una ciencia experimental. Las matemáticas nos permitirán justificar retrospectivamente resultados obtenidos mediante el experimento; nos señalarán las líneas útiles de investigación, e incluso, a veces, predecirán descubrimientos enteramente novedosos. No sabemos cuando el cambio tendrá lugar, o si éste será gradual o repentino...".

Euler solucionó el problema conocido como los siete puentes de Königsberg<sup>76</sup>. Königsberg era el antiguo nombre de la ciudad rusa de Kaliningrado. Una ciudad dividida en cuatro regiones por el río Pregolya. Las regiones estaban unidas mediante siete puentes: Puente del herrero, puente conector, puente verde, puente del mercado, puente de madera, puente alto y puente de la miel. El problema de los siete puentes de Königsberg consistía en encontrar un recorrido para cruzar a pie toda la ciudad, pasando sólo una vez por cada uno de los puentes, y regresando al mismo punto de inicio.

Euler recurrió a una abstracción del mapa de la ciudad, enfocándose únicamente en las regiones terrestres y las conexiones entre ellas. Cada puente lo representó mediante una línea que unía a dos puntos, cada uno de los cuales representaba una región diferente (Figura 10). De esta forma, Euler redujo el problema a decidir si existe o no un camino que comenzara en uno de los puntos azules, transitara por todas las líneas una única vez, y regresase al mismo punto de partida. Así, Euler no sólo demostró que no existía solución al problema de los puentes, sino que lo generalizó creando las bases de la teoría de grafos y la topología.



**Figura 10:** Los siete puentes de Königsberg.

El mismo Euler, después formuló la ecuación  $v-e+f=2$  que era aplicable en principio a todos los poliedros, donde  $v$  es el número de vértices,  $e$  las aristas y  $f$  las caras<sup>77</sup>. Posteriormente (1813) Lhuillier mostró que si los sólidos contenían cierto número  $g$  de agujeros, la ecuación se convertía en:  $v-e+f=2-2g$ . En 1847 Listing empleó por primera vez la palabra *topología* en el artículo *Vorstudien zur Topologie* (Estudio sobre Topología). La palabra topología condensa la idea de Euler, el estudio del lugar (del griego *topos*, lugar) o la posición. Posteriormente

Möbius publicó la descripción de su famosa banda de una sola cara y abrió el camino de la conectividad<sup>77</sup>.

Otro concepto relacionado con la topología y su historia es el de convergencia, inicialmente estudiado por Bolzano en 1817. Él se apartó de la tradicional relación del concepto con una sucesión de números, y la asoció a la idea de subconjunto infinito acotado de números reales. Cantor en 1872 introdujo la noción de conjunto derivado o conjunto de puntos de acumulación; además, definió subconjuntos cerrados de la línea real como subconjuntos que contenían su conjunto derivado. También introdujo la idea de conjunto abierto, otro concepto fundamental de la topología. Por su parte, Weierstrass en 1877 formuló el concepto de vecindad de un punto. Fréchet mostró que las ideas de Cantor de subconjuntos abiertos y cerrados podían extenderse a espacios métricos. Luego Riesz, en un artículo presentado en el Congreso internacional de matemáticas en Roma (1909), propuso una definición de topología, libre de los conceptos de distancia. Pocos años después (1914) Hausdorff definió vecindad mediante cuatro axiomas, sin necesidad de consideraciones métricas. Este trabajo de Riesz y Hausdorff permitió finalmente la definición de espacios topológicos abstractos<sup>77-79</sup>.

Pero finalmente, ¿qué es topología? Es el estudio de las relaciones matemáticas existentes entre puntos u objetos de un espacio  $n$ -dimensional<sup>80-82</sup>. La topología tiene aplicación en física, biología y química, entre otras<sup>77</sup>. En química la topología se ha utilizado con la intención de formalizar el concepto de estructura molecular en términos topológicos<sup>83-85</sup> (sección 1.3-página 34) y, también, el de dotar con una topología a conjuntos de interés químico (Q)<sup>4,86,87</sup> como se muestra en la próxima sección. En esta tesis de doctorado en química utilizamos la topología en estos dos sentidos.

#### 1.4.1 Quimiotopología

La quimiotopología es una fusión entre quimiometría<sup>88</sup> y topología<sup>89</sup>. Es una herramienta quimiomatemática originada de las investigaciones químicas, que tiene aplicación en biología, taxonomía y eco-toxicología<sup>90</sup>.

La técnica quimiométrica empleada en la quimiotopología es el análisis de agrupamientos (CA de sus siglas en inglés Cluster Analysis), y su objetivo es determinar clases o grupos en una colección de objetos definidos por diferentes características o propiedades<sup>91</sup>.

En general, para agrupar los objetos de un conjunto con base en sus propiedades es necesario: a) homogeneizar las propiedades, b) obtener un coeficiente de similitud, b) construir una matriz de semejanza, c) utilizar una metodología de agrupamiento, y d) representar gráficamente las semejanzas entre los objetos mediante un árbol de clasificación.

#### 1.4.1.1 Metodología del análisis de agrupamientos

##### 1.4.1.1.1 Homogeneización de las propiedades

El análisis de agrupamientos hace parte de las metodologías no supervisadas de reconocimiento de patrones<sup>92</sup>. Es decir, hace parte de las metodologías que no suponen relaciones *a priori* entre los objetos, sino que permite que los grupos se formen de acuerdo con criterios de similitud que en la mayoría de los casos son funciones de distancia<sup>93,94</sup>. Por tal razón, y puesto que los valores de las propiedades con las que se describen a los objetos pueden presentar diferente escala o magnitud es necesario transformar cada una de las propiedades al mismo intervalo numérico. Con este fin, en este trabajo restringimos los valores de las diferentes propiedades al intervalo  $[0,1] \subset \mathbf{R}$  mediante la ecuación<sup>95</sup>:

$$|x_{ij}| = \frac{x_{ij} - x_{imin}}{x_{imax} - x_{imin}} \quad (\text{ecuación 25})$$

donde  $x_{ij}$  representa al valor de la propiedad  $i$  para el objeto  $j$ ,  $x_{imin}$  el valor mínimo de la propiedad  $i$  y  $x_{imax}$  su máximo valor.

##### 1.4.1.1.2 Obtención de un coeficiente de similitud

Un coeficiente de similitud es una medida de la semejanza entre objetos y se cuantifica a través de una métrica o de funciones no métricas<sup>92</sup>.

#### •Métrica

Una métrica es una función que define la distancia entre los objetos de un sistema. Dado un conjunto determinado, si  $x, y, z, \dots$  son objetos de ese conjunto, a cada pareja  $(x, y)$  se le asigna un número real  $d(x,y)$ . El número  $d(x,y)$  se denomina “distancia entre  $x$  e  $y$ ” y cumple con las siguientes propiedades<sup>96-98</sup>:

- 1)  $d(x,y) \geq 0$  para todos  $x, y \in X$ ; la igualdad se da si, y sólo si,  $x = y$ .
- 2)  $d(x,y) = 0 \leftrightarrow x = y$ .

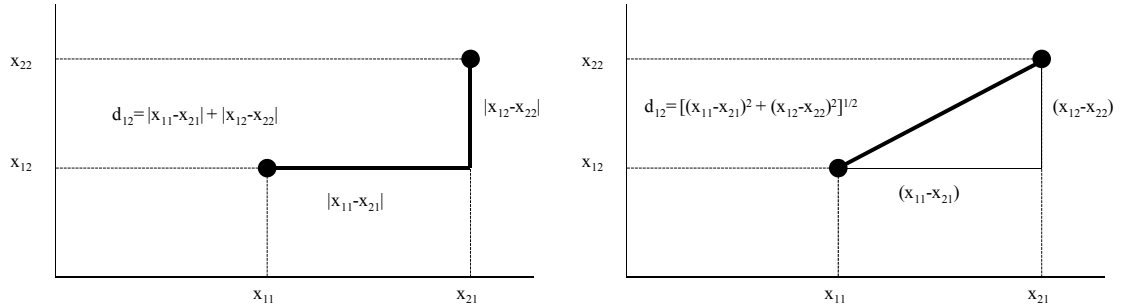
- 3)  $d(x,y) = d(y,x)$  para todos  $x, y \in X$ .
- 4)  $d(x,y) + d(y,z) \geq d(x,z)$  para todos  $x, y, z \in X$ .

Una familia de métricas en el espacio vectorial  $\mathfrak{R}^n$ , dependiente de un parámetro  $p \in \mathfrak{R}$  es la de Minkowski, y está dada por la ecuación 26:

$$d_p(A,B) = \left[ \sum_{i=1}^n |x_{iA} - x_{iB}|^p \right]^{1/p}, \text{ con } p \geq 1 \text{ (ecuación 26)}$$

donde  $d_p(A,B)$  es la distancia  $d_p$  entre los objetos A y B,  $x_{iA}$  la propiedad  $i$  del objeto A y  $x_{iB}$  la propiedad  $i$  del objeto B.

Las métricas de Minkowski más conocidas son la distancia de Hamming, cuando  $p$  es igual a 1, y la distancia euclidiana, cuando  $p$  es igual a 2<sup>92</sup>. En la Figura 11 se muestra una representación gráfica de estas métricas en un espacio bidimensional.



**Figura 11:** Dos métricas de Minkowski: a) Hamming y b) euclidiana.

### •Funciones no métricas

Estas funciones establecen similitudes entre los elementos de un conjunto por diferentes medidas de sus propiedades. Si se considera  $\mathfrak{R}^n$  como el espacio vectorial de propiedades, entonces dos elementos serán más similares en tanto más lo sean sus radio-vectores. De esta forma, dos elementos con radio-vector paralelo serán muy similares. El valor de la proyección de uno de los vectores sobre el otro, o el “coseno” del ángulo formado por los dos radio-vectores, será una medida de similitud conocida como función coseno<sup>99</sup>.

$$S(A,B) = \frac{\sum_{i=1}^n x_{iA} y_{iB}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_{iA}^2 \sum_{i=1}^n y_{iB}^2}} \text{ (ecuación 27)}$$

#### 1.4.1.1.3 Construcción de una matriz de semejanza

Una matriz de semejanza  $f$  es un arreglo cuadrado de los valores de semejanza entre los objetos del conjunto. La dimensión  $n \times n$  de la matriz está determinada por el número de objetos  $n$ . Puesto que todas las funciones de similitud empleadas son simétricas,  $f(Y_1; Y_2) = f(Y_2; Y_1)$ , esta matriz es simétrica, por lo que se muestra sólo la información de uno de sus triángulos (Figura 12).

|          | $Y_1$         | $Y_2$         | $Y_3$         | $Y_4$         | $\dots$  | $Y_n$         |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------|---------------|
| $Y_1$    | $d(Y_1, Y_1)$ |               |               |               |          |               |
| $Y_2$    | $d(Y_2, Y_1)$ | $d(Y_2, Y_2)$ |               |               |          |               |
| $Y_3$    | $d(Y_3, Y_1)$ | $d(Y_3, Y_2)$ | $d(Y_3, Y_3)$ |               |          |               |
| $Y_4$    | $d(Y_4, Y_1)$ | $d(Y_4, Y_2)$ | $d(Y_4, Y_3)$ | $d(Y_4, Y_4)$ |          |               |
| $\vdots$ | $\vdots$      | $\vdots$      | $\vdots$      | $\vdots$      | $\ddots$ |               |
| $Y_n$    | $d(Y_n, Y_1)$ | $d(Y_n, Y_2)$ | $d(Y_n, Y_3)$ | $d(Y_n, Y_4)$ | $\dots$  | $d(Y_n, Y_n)$ |

**Figura 12:** Matriz de distancias.

#### 1.4.1.1.4 Formación de agrupamientos

La matriz de similitud muestra relaciones entre parejas de objetos. Sin embargo, estamos interesados en ir más allá y estudiar agrupamientos de objetos (complejos  $MH_n$  donde  $M=Sc-Zn$  y  $n=1-4$ ), relaciones de similitud entre varios de ellos al mismo tiempo y formación (si es que la hay) de grupos, familias, etc. Para lograr esto es necesario usar criterios de similitud entre más de dos objetos a la vez. Para ello se han desarrollado varias metodologías como: unión promedio no ponderada, unión sencilla, unión completa, unión promedio ponderada y unión centroide (Tabla 1), entre otras, las cuales se resumen en la fórmula de Lance Williams (ecuación 28)<sup>92</sup>:

$$s(k, i) = \alpha_A s(A, i) + \alpha_B s(B, i) + \beta s(A, B) + \gamma |s(A, i) - s(B, i)| \quad (\text{ecuación 28})$$

donde  $A$ ,  $B$  e  $i$  son objetos para agrupar,  $k$  es la reunión de  $A$  y  $B$ ;  $s(A, i)$ ,  $s(B, i)$  y  $s(A, B)$  son las similitudes entre  $A$  e  $i$ ,  $B$  e  $i$  y  $A$  y  $B$ , respectivamente.

| Metodología                 | $\alpha_A$      | $\alpha_B$      | $\beta$                    | $\gamma$ |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|----------|
| Unión promedio no ponderada | $n_A/(n_A+n_B)$ | $n_B/(n_A+n_B)$ | 0                          | 0        |
| Unión sencilla              | 0.5             | 0.5             | 0                          | -0.5     |
| Unión completa              | 0.5             | 0.5             | 0                          | 0.5      |
| Unión promedio ponderada    | 0.5             | 0.5             | 0                          | 0        |
| Unión centroide             | $n_A/(n_A+n_B)$ | $n_B/(n_A+n_B)$ | $-n_A n_B / (n_A + n_B)^2$ | 0        |

**Tabla 1:** Algunas metodologías de agrupamiento.

### Ejemplo 1:

Veamos un ejemplo de un análisis de agrupamiento utilizando la matriz de semejanza de la Tabla 2 y la unión promedio ponderada como metodología de agrupamiento (Tabla 1) para seis objetos que hemos etiquetado con números entre 1 y 6<sup>c</sup>.

| Objeto | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|---|
| 1      | 0     |       |       |       |       |   |
| 2      | 0.354 | 0     |       |       |       |   |
| 3      | 1.063 | 0.711 | 0     |       |       |   |
| 4      | 3.202 | 3.260 | 3.547 | 0     |       |   |
| 5      | 2.704 | 2.658 | 2.774 | 1.031 | 0     |   |
| 6      | 2.658 | 2.704 | 2.990 | 0.559 | 0.707 | 0 |

**Tabla 2:** Matriz de semejanza de los objetos 1-6.

De acuerdo con los datos de la matriz de semejanza (Tabla 2), los objetos más semejantes son 1 y 2. Por lo tanto, estos objetos forman un agrupamiento al que llamamos 1\*. La distancia de 1\* a los objetos 3, 4, 5 y 6 es el promedio de las distancias de 1 y 2 con relación a 3, 4, 5 y 6 como se muestra a continuación y cuyos valores se incluyen en la primera matriz de semejanza reducida (ver columna 2 y filas 3-6 de la matriz mostrada en la Tabla 3:

$$d_{1^*3} = \frac{d_{13} + d_{23}}{2} = 0.887 \quad d_{1^*4} = \frac{d_{14} + d_{24}}{2} = 3.231 \quad d_{1^*5} = \frac{d_{15} + d_{25}}{2} = 2.681 \quad d_{1^*6} = \frac{d_{16} + d_{26}}{2} = 2.681$$

| Objeto | 1*    | 3     | 4     | 5     | 6 |
|--------|-------|-------|-------|-------|---|
| 1*     | 0     |       |       |       |   |
| 3      | 0.887 | 0     |       |       |   |
| 4      | 3.231 | 3.547 | 0     |       |   |
| 5      | 2.681 | 2.774 | 1.031 | 0     |   |
| 6      | 2.681 | 2.990 | 0.559 | 0.707 | 0 |

**Tabla 3:** Primera matriz de semejanza reducida.

Esta vez los objetos más semejantes de la primera matriz de semejanza reducida son 4 y 6. De manera similar a lo descrito en el párrafo anterior, dichos objetos forman el agrupamiento 4\* y la segunda matriz de semejanza reducida es:

$$d_{4^*41}^* = \frac{d_{41} + d_{61}}{2} = 2.956 \quad d_{4^*43}^* = \frac{d_{43} + d_{63}}{2} = 3.269 \quad d_{4^*54}^* = \frac{d_{54} + d_{65}}{2} = 0.869$$

<sup>c</sup> Para mayor detalle del ejemplo 1 favor ver páginas 151-153 de la referencia 92.

| Objeto | 1*    | 3     | 4*    | 5 |
|--------|-------|-------|-------|---|
| 1*     | 0     |       |       |   |
| 3      | 0.887 | 0     |       |   |
| 4*     | 2.956 | 3.269 | 0     |   |
| 5      | 2.681 | 2.774 | 0.869 | 0 |

**Tabla 4:** Segunda matriz de semejanza reducida.

De acuerdo con la segunda matriz de semejanza reducida los objetos más semejantes son 5 y 4\* con un valor de 0.869. Luego, la tercera matriz de semejanza reducida es:

$$d^*_{51} = \frac{d_{41} + d_{51}}{2} = 2.819 \quad d^*_{53} = \frac{d_{34} + d_{53}}{2} = 3.202$$

| Objeto | 1*    | 3     | 5* |
|--------|-------|-------|----|
| 1*     | 0     |       |    |
| 3      | 0.887 | 0     |    |
| 5*     | 2.819 | 3.202 | 0  |

**Tabla 5:** Tercera matriz de semejanza reducida.

En esta nueva matriz de semejanza reducida (Tabla 5) los objetos más similares, con un valor de 0.887, son 3 y 1\* y la nueva, y última matriz de semejanza reducida es:

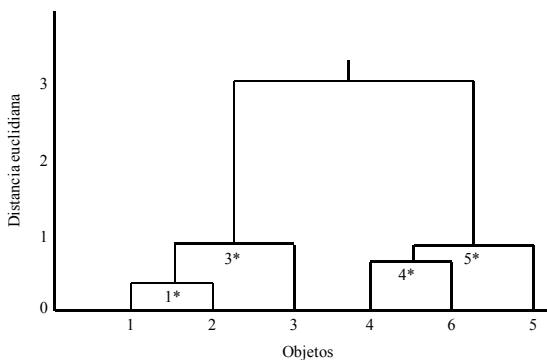
$$d^*_{53} = \frac{d_{15} + d_{35}}{2} = 3.011$$

| Objeto | 3*    | 5 |
|--------|-------|---|
| 3*     | 0     |   |
| 5      | 3.011 | 0 |

**Tabla 6:** Cuarta matriz de semejanza reducida.

#### 1.4.1.1.5 Construcción del árbol de clasificación

Una representación gráfica comúnmente utilizada para mostrar los agrupamientos de los objetos de un conjunto es la llamada árbol de clasificación. Esta representación independientemente del número de propiedades, es siempre bidimensional<sup>100</sup>. El árbol de clasificación de la Figura 13 muestra los diferentes agrupamientos y las semejanzas entre los objetos del ejemplo 1.



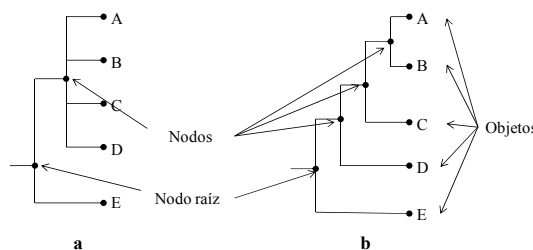
**Figura 13:** Representación gráfica de las distancias entre los objetos 1-6 del ejemplo 1.

En general, los árboles de clasificación pueden ser interpretados como grafos donde los puntos negros que aparecen en la Figura 14 corresponden a los vértices y las líneas a las aristas. Estos grafos son conexos y acíclicos (Figura 15). Una definición formal de árbol es planteada en la siguiente definición:

**Definición 1:** Un árbol de clasificación es un grafo<sup>101</sup> conexo y acíclico<sup>102</sup> que representa las semejanzas entre un conjunto de objetos y contiene las siguientes clases de vértices:

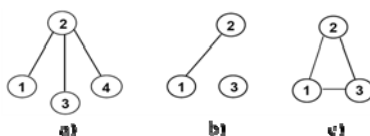
1. de grado<sup>d</sup> 1 que corresponden a los objetos,
2. un único vértice de grado 2, llamado nodo raíz y,
3. de grado mayor o igual que 3, llamados nodos.

Por otra parte, hay un tipo de árboles de clasificación que se conocen como dendrogramas. Un dendrograma es un árbol con vértices de grado menor a 4. De esta forma se hace evidente que todo dendrograma es un árbol<sup>103</sup>, pero no lo contrario, Figura 14.



**Figura 14:** a) Árbol consensual y b) dendrograma en los que se indican los tipos de vértices.

<sup>d</sup> El grado de un nodo o vértice, es el número de aristas que lo contienen.



**Figura 15:** a) Árbol acíclico, b) grafo inconexo y c) grafo cíclico.

#### 1.4.1.2 Topología

Tal y como lo definimos en la sección 1.4, la topología es el estudio de las relaciones matemáticas que existen entre puntos u objetos de un espacio  $n$ -dimensional<sup>104-106</sup>.

Restrepo, Villaveces, Mesa y Llanos<sup>4,107</sup> estudiaron las relaciones de similitud entre los elementos de la tabla periódica. Hicieron un análisis de agrupamientos de 72 elementos químicos ( $Z=1-86$ , omitiendo  $Z=58-71$ ) descritos cada uno por 31 propiedades físicoquímicas e hicieron un estudio topológico de los elementos químicos, basados en la hipótesis de Villaveces<sup>e,1,100</sup>. Encontraron agrupaciones bien conocidas por los químicos como: las de los elementos alcalinos, alcalinotérreos, pnictógenos, calcógenos, halógenos y gases nobles, y tendencias tales como:

- El principio de singularidad, el cual establece que la química de los elementos del segundo período (Li, Be, B, C, N, O, Ne) es a menudo significativamente diferente a la de los distintos elementos que los acompañan en sus respectivos grupos<sup>108</sup>.
- El efecto de par inerte es la tendencia a formar iones con dos unidades de carga menos que la esperada de acuerdo con el número del grupo; es más pronunciado para los elementos pesados del bloque p<sup>109</sup>. Un ejemplo del efecto de par inerte se observa en el grupo 13, donde el aluminio forma iones  $Al^{+3}$ , mientras que el indio forma iones tanto  $In^{+3}$  como  $In^{+1}$ .
- El efecto diagonal que considera que existe una relación diagonal entre la química del primer elemento de un grupo y la del segundo del grupo siguiente. Este efecto es particularmente notorio para las parejas *Li-Mg*, *Be-Al* y *B-Si*<sup>108,109</sup>.

<sup>e</sup> ¿Pero qué es y de dónde surge la hipótesis de Villaveces? La hipótesis de Villaveces es: "El conjunto de las sustancias químicas parece más bien ser un espacio topológico en el cual las relaciones de pertenencia a una clase, de vecindad o relación jerárquica de clases, etc., son más importantes que las diferenciales. Esta parece ser la estructura matemática presente detrás de la tabla periódica y la que explicaría que la predicción se hizo posible cuando se consideró el conjunto de todos los elementos y las clases de equivalencia entre ellos" y surge de la estrecha relación entre la química y la matemática que la química teórica colombiana ha estado consolidando desde hace más de quince años.

Quizá el resultado más sorprendente de la investigación de Restrepo, Villaveces, Mesa y Llanos es que la frontera matemática del conjunto de los metales y de los no metales son algunos de los elementos que desde la antigüedad han sido considerados intuitivamente como semimetales<sup>19</sup>. Es decir, elementos con propiedades intermedias entre las de los metales y las de los no metales<sup>4</sup>. Este resultado en sí mismo no es novedoso, de hecho los alquimistas lo conocían, lo novedoso está en la forma en que fue obtenido, aplicando herramientas matemáticas. Esto refuerza la hipótesis de Villaveces. Para avanzar en este tipo de investigación nosotros utilizamos esta metodología para estudiar un subconjunto de sustancias químicas, el subconjunto de complejos  $MH_n$ .

A continuación mostramos algunas definiciones importantes relacionadas con esta metodología<sup>4</sup>. Estas son:

**Definición 2:** Un subgrafo<sup>f</sup>  $G$  de un árbol  $D$  se llama **subárbol** si:

1.  $G$  no contiene el nodo raíz
2. Existe un vértice  $p$  en  $D$  de grado mayor que 1 tal que  $G$  corresponde a uno de los grafos conexos obtenidos al retirar  $p$  de  $D$ .

**Definición 3:** Se llama  **$n$ -subárbol** a un subárbol de cardinalidad menor o igual a  $n$ .

**Definición 4:** Se llama  **$n$ -subárbol maximal** a todo  $n$ -subárbol para el que no es posible encontrar otro  $n$ -subárbol que lo contenga.

**Definición 5:** Sea  $X$  un conjunto no vacío; una topología de  $X$  es una colección  $\tau$  de subconjuntos de  $X$  (a los que llamaremos abiertos) que satisface las siguientes condiciones:

1. Toda unión de conjuntos de  $\tau$  es un conjunto de  $\tau$ .
2. La intersección de cualquier colección finita de conjuntos de  $\tau$ , es un conjunto de  $\tau$ .
3. El conjunto vacío y el mismo conjunto  $X$  pertenecen a  $\tau$ .

Una pareja  $(X, \tau)$  constituida por un conjunto  $X$  y una topología  $\tau$  de  $X$ , se llama un espacio topológico. También se dice que  $X$  está dotado o provisto de la topología  $\tau$ <sup>89</sup>.

---

<sup>f</sup> Un subgrafo de un grafo\*  $G$  es un grafo cuyos conjuntos de vértices y aristas son subconjuntos de los de  $G$ .  
 \*(ver concepto de grafo en la página 23)

Ahora tomemos a  $X$  como el conjunto  $Q$  de los complejos  $MH_n$ .

**Definición 6:** Sea  $B$  una colección de subconjuntos de  $Q$ , tales que:

1.  $Q = \bigcup_{B \in B} B$  y
2. Si  $B_1, B_2 \in B$ , entonces  $B_1 \cap B_2$  es la unión de objetos de  $B$ .

Entonces  $B$  es base de la topología  $\tau$ , donde  $\tau = \{\bigcup_{B \in \mathfrak{B}} B \mid \mathfrak{B} \subseteq B\}$

**Teorema 1:** Sean  $B_n = \{B \subseteq Q \mid B \text{ está conformada por los objetos de algún } n\text{-subárbol maximal}\}$ . Entonces  $B_n$  es base para una topología sobre  $Q^{4,107}$ .

#### 1.4.1.2.1 Número de selección

Según el Teorema 1, la selección de diferentes valores de  $n$  para los  $n$ -subárboles maximales generan diferentes topologías y por tanto, diferentes topologías para el conjunto  $Q$ . Por ejemplo, si elegimos  $n=1$  obtenemos agrupamientos poco poblados (de un solo objeto) y, si elegimos  $n=|Q|$  obtenemos un solo agrupamiento (formado por todos los objetos del conjunto  $Q$ ) indicando que todos los objetos tiene propiedades similares. Por tal razón, y puesto que estamos interesados en la formación de agrupamientos, necesitamos generar una base cuyo cardinal<sup>9</sup> y el cardinal de sus subconjuntos sea alto y para esto seleccionamos el mejor valor de  $n$  comprendido en el intervalo  $1 < n < |Q|$ . Para seleccionar el valor de  $n$  calculamos el **número de selección** denotado por  $S$ :

$$S = C \prod_i |C_i| \text{ (ecuación 33)}$$

donde  $C$  es el número de agrupamientos que se forman para un  $n$  dado y  $\prod_i |C_i|$  es el producto de los cardinales o “poblaciones” de los agrupamientos generados. Como vemos, el valor de  $S$  aumenta a medida que incrementa el número de agrupamientos y su población. Así el mejor valor para  $n$  es el que maximiza el valor de  $S$ . Una vez seleccionado el valor de  $n$  construimos la base topológica  $B_n$  para el conjunto  $Q$  que satisface las condiciones del Teorema 1 (para más detalle de este procedimiento se sugiere ver el ejemplo 2 en la sección 2.4-página 58).

<sup>9</sup> Cardinalidad: cantidad de elementos que hay en un conjunto.

Una vez descrito el procedimiento para dotar al conjunto  $Q$  de una topología a partir de un árbol, podemos estudiar propiedades topológicas como: clausura, frontera, interior y conjunto derivado para determinar las relaciones de vecindad entre los objetos de un conjunto.

#### 1.4.1.2.2 Propiedades topológicas

**Definición 7:** Sean  $A \subset Q$  y  $x \in Q$ ; se dice que  $x$  es un **punto de adherencia** de  $A$ , si y sólo si para todo  $O \in \tau$ , tal que  $x \in O$ , se tiene que  $O \cap A \neq \emptyset$ .

**Definición 8:** Sea  $A \subset Q$ ; se define la adherencia o clausura de  $A$  como  $\bar{A} = \{x \in Q \mid x \text{ es punto de adherencia de } A\}$ .

**Definición 9:** Sean  $A \subset Q$  y  $x \in Q$ ; se dice que  $x$  es un **punto de acumulación** de  $A$  si y sólo si para todo  $O \in \tau$ , tal que  $x \in O$ , se tiene que  $(O - \{x\}) \cap A \neq \emptyset$ .

**Definición 10:** Sea  $A \subset Q$ ; se define el conjunto derivado de  $A$  como  $A' = \{x \in Q \mid x \text{ es un punto de acumulación de } A\}$

**Definición 11:** Sean  $A \subset Q$  y  $x \in Q$ ; se dice que  $x$  es un **punto fronterizo** de  $A$  si y sólo si para todo  $O \in \tau$ , tal que  $x \in O$ , se tiene que  $O \cap A \neq \emptyset$  y  $O \cap (Q-A) \neq \emptyset$ .

**Definición 12:** Sea  $A \subset Q$ ; se define la frontera de  $A$  como  $b(A) = \{x \in Q \mid x \text{ es un punto de frontera de } A\}$ .

#### 1.4.1.2.3 Sobre el significado de las propiedades topológicas

Para explicar el significado de las propiedades topológicas<sup>4,86</sup> clausura, frontera, interior y conjunto derivado, que nos permitirán establecer relaciones de vecindad entre los diferentes objetos del conjunto  $Q$  utilizamos un ejemplo (ver el ejemplo 2 en la página 58).

## 2 METODOLOGÍA

En este capítulo describimos la metodología utilizada para el estudio de las superficies de energía potencial (PESs: Potential Energy Surfaces) de los complejos  $MH_n$ , con  $M=Sc-Zn$  y  $n=1-4$ , la caracterización de las interacciones metal de transición–hidrógeno y el análisis quimiotopológico de estos complejos.

### 2.1 Localización de puntos estacionarios sobre las PESs de los complejos $MH_n$ , $M=Sc-Zn$ y $n=1-4$

La localización de un punto estacionario sobre una PES (sección 1.2.1–página 26) se realiza mediante una optimización de geometría. Una optimización de geometría es un procedimiento empleado para localizar una conformación estable de una molécula. Las optimizaciones de geometría convergen a una configuración nuclear en la que las fuerzas sobre el sistema son esencialmente cero. Esta estructura puede corresponder a un mínimo o a un punto de silla (estado de transición). Un punto de silla es un mínimo en algunas direcciones sobre la superficie y un máximo en una o más direcciones distintas. Un estado de transición (TS) de primer orden tiene un máximo en una única dirección y es un mínimo en las otras direcciones ortogonales a esta.

Para la localización de mínimos y estados de transición de primer orden en las superficies de energía potencial de los complejos  $MH_n$  utilizamos el funcional híbrido de intercambio y correlación UB3LYP y las bases DGDZVP<sup>111</sup>, TZVP<sup>112</sup>, 6-31+G(2d,p) y 6-311++G(3df,3pd) implementadas en el programa Gaussian 03<sup>113</sup>.

#### 2.1.1 Determinación de la multiplicidad de espín ( $M$ ) del estado fundamental de los complejos $MH_n$

La multiplicidad de espín ( $M$ ) es el número de orientaciones de espín permitidas en el espacio<sup>114</sup> y se puede calcular a partir del número cuántico de momento angular de espín ( $S$ ) como:  $M=2S+1$ . Para un electrón, el número cuántico de espín es  $\frac{1}{2}$  y la multiplicidad de espín es 2 ( $M=[2(\frac{1}{2})+1]=2$ ). Para dos electrones, hay dos posibilidades:  $M=1$  si los espines son opuestos ( $M=[2(0)+1]=1$ ) y  $M=3$  si los espines tienen la misma orientación ( $M=[2(1)+1]=3$ ). Para tres electrones, hay dos posibilidades:  $M=4$  si todos los espines tienen la misma orientación y  $M=2$  si dos de los tres espines son opuestos.

Los metales de transición del cuarto periodo pueden tener configuración electrónica  $4s^23d^N$ ,  $4s^13d^{N+1}$ ,  $4s^14p^13d^N$  y  $3d^{N+2}$  (donde  $N$  es el número de

electrones 3d del metal)<sup>115</sup>. El Sc es un metal de transición con un electrón 3d. Si la configuración del Sc fuese  $4s^2 3d^1$  el valor de  $M$  sería 2, pero si fuese  $4s^1 3d^2$  el valor de  $M$  podría ser 2 (dos de los tres espines son opuestos), o 4 (todos los espines tendrían la misma orientación). En general, para determinar la multiplicidad de espín de un complejo metálico del cuarto periodo, como por ejemplo de los complejos  $MH_n$ , es necesario tener en cuenta las cuatro configuraciones electrónicas que tienen estos metales. En la tabla 7 mostramos las diferentes multiplicidades de espín de cada uno de los complejos  $MH_n$  con  $n=1$  y 3 y con  $n=2$  y 4.

| Complejos        | $M$                  |                      |
|------------------|----------------------|----------------------|
|                  | $n = 1 \text{ y } 3$ | $n = 2 \text{ y } 4$ |
| ScH <sub>n</sub> | 1, 3                 | 2, 4                 |
| TiH <sub>n</sub> | 2, 4, 6              | 1, 3, 5              |
| VH <sub>n</sub>  | 1, 3, 5, 7           | 2, 4, 6              |
| CrH <sub>n</sub> | 2, 4, 6, 8           | 1, 3, 5, 7           |
| MnH <sub>n</sub> | 1, 3, 5, 7, 9        | 2, 4, 6, 8           |
| FeH <sub>n</sub> | 2, 4, 6              | 1, 3, 5, 7           |
| CoH <sub>n</sub> | 1, 3, 5              | 2, 4                 |
| NiH <sub>n</sub> | 2, 4                 | 1, 3                 |
| CuH <sub>n</sub> | 1, 3                 | 2, 4                 |
| ZnH <sub>n</sub> | 2, 4                 | 1, 3                 |

**Tabla 7:** Multiplicidades de espín ( $M$ ) de los complejos  $MH_n$ .

Para determinar cuál de los valores de  $M$  es el del estado fundamental, calculamos la energía total de cada uno de los complejos  $MH_n$  con los diferentes valores de  $M$  (Tabla 7). Por ejemplo, calculamos la energía total del complejo ScH con  $M=1$  y  $M=3$ . Y, seleccionamos la multiplicidad de espín del complejo en el estado fundamental como aquella que conlleva al valor de menor energía.

### 2.1.2 Obtención de propiedades fisicoquímicas para cada uno de los complejos $MH_n$ en el estado fundamental

Hicimos un análisis termoquímico de los complejos  $MH_n$  en el estado fundamental. Extrajimos algunas propiedades fisicoquímicas como: frecuencias, momentos cuadrupolares ( $Q_{xx}$ ,  $Q_{yy}$  e  $Q_{zz}$ ), momento dipolar, energía térmica y energías de los orbitales más alto ocupado (HOMO) y más bajo desocupado (LUMO). Para ampliar la información respecto a la ubicación de estas propiedades en los archivos de salida (\*.log) de Gaussian se sugiere revisar el documento de Ochterski<sup>116</sup> y el manual del usuario de este programa.

Con base en los valores de la frecuencia clasificamos los puntos estacionarios como mínimos o estados de transición de primer orden. Las frecuencias están relacionadas con los valores propios de la matriz de segundas derivadas (matriz Hessiana). Si los valores propios son todos positivos, entonces las frecuencias son todas reales y el punto estacionario es un mínimo. Si un valor propio es negativo (una frecuencia imaginaria), el punto estacionario es un estado de transición de primer orden.

En total fueron 11 las propiedades fisicoquímicas (Tabla 8) obtenidas utilizando el funcional UB3LYP y la base 6-31+G(2d,p) para los complejos  $MH_n$  en el estado fundamental. Seleccionamos el nivel de teoría UB3LYP/6-31+G(2d,p) para el cálculo de las propiedades teniendo en cuenta que la diferencia entre los valores calculados (para la longitud de enlace y frecuencia de vibración de los complejos  $MH$  y  $MH_2$ ) y los experimentales, y calculados con métodos CISD<sup>117</sup> y MCPF<sup>115</sup> es inferior al 5%.

| Propiedades fisicoquímicas                                                          | Unidades                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| P1 Multiplicidad del complejo en el estado fundamental                              | $x \in \{1,2,3,4,5,6,7\}$ |
| P2 Peso molecular                                                                   | g/mol                     |
| P3 Energía total                                                                    | Hartree                   |
| P4 Energía del orbital más alto ocupado (HOMO: Hight Occupied Molecular Orbital)    | Hartree                   |
| P5 Energía del orbital más bajo desocupado (LUMO: Low Unoccupied Molecular Orbital) | Hartree                   |
| P6 Energía térmica                                                                  | kcal/mol                  |
| P7 Momento dipolar                                                                  | Debye                     |
| P8 Momento cuadrupolar $Q_{xx}$                                                     | Debye                     |
| P9 Momento cuadrupolar $Q_{yy}$                                                     | Debye                     |
| P10 Momento cuadrupolar $Q_{zz}$                                                    | Debye                     |
| P11 Frecuencia de vibración                                                         | 1/cm                      |

**Tabla 8:** Propiedades fisicoquímicas calculadas para los complejos  $MH_n$  utilizando el nivel de teoría UB3LYP/ 6-31+G(2d,p).

## 2.2. Clasificación de los complejos $MH_n$ , $M=Sc-Zn$ y $n=1-4$

Para clasificar a los complejos  $MH_n$  (mínimos y estados de transición de primer orden localizados sobre las PESs  $MH_n$ ) tuvimos en cuenta la longitud de enlace hidrógeno–hidrógeno ( $R_e(H-H)$ ). Cuando la  $R_e(H-H)$  es inferior a 1.0 Å y superior a 0.8 Å los complejos se clasificaron como complejos dihidrógeno y cuando la  $R_e(H-H)$  es mayor a 1.6 Å se clasificaron como dihidruro de acuerdo con los criterios de Kubas<sup>28</sup> (Figura 1–página 22).

### 2.3 Caracterización de las interacciones metal de transición–hidrógeno presentes en los complejos $MH_n$ , $M=Sc-Zn$ y $n=1-4$

Obtuvimos las superficies de densidad electrónica,  $\rho(r)$ , para los 44 complejos  $MH_n$  (mínimos localizados sobre las PESs  $MH_n$ ) con la función de onda UB3LYP/6-31+G(2d,p) y el programa AIM2000<sup>118</sup>. Verificamos que las superficies tuvieran una topología correcta; es decir que cumplieran la relación de Poincaré-Hopf<sup>6</sup>:  $n-b+r-c=1$  (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). Luego, hicimos un análisis topológico de  $\rho(r)$  de cada uno de estos complejos  $MH_n$ , usando la teoría de átomos en moléculas (sección 1.3–página 34). Extrajimos algunas propiedades topológicas de  $\rho(r)$  en los puntos críticos de enlace (3,-1): Densidad electrónica  $\rho(r)$ , Laplaciano de la densidad electrónica ( $\nabla^2\rho(r)$ ), densidad de energía cinética ( $G(r)$ ) y densidad de energía potencial ( $V(r)$ ).

Con base en el signo del  $\nabla^2\rho(r)$ <sup>6</sup> clasificamos las interacciones  $M\cdots H-H$ ,  $H-H$  y  $M-H$  presentes en los complejos  $MH_n$  como de capa compartida o de capa cerrada. Cuando el  $\nabla^2\rho(r)<0$  la interacción es de capa compartida y cuando el  $\nabla^2\rho(r)>0$  la interacción es de capa cerrada. Teniendo en cuenta que las interacciones interatómicas pueden tener diferente grado de carácter compartido o cerrado, estas se pueden subdividir en interacciones de capa compartida pura, capa cerrada intermedia y capa cerrada pura. Esta subdivisión se hace con base en la densidad de energía total  $H(r)$  ( $H(r)=G(r)+V(r)$ ) en el punto crítico de enlace (3,-1) y la magnitud  $|V(r)|/G(r)$ . Las interacciones interatómicas con valores de  $H(r)<0$  y de  $|V(r)|/G(r)>2$  en el punto crítico de enlace se clasifican como interacciones de capa compartida pura, aquellas con valores de  $H(r)<0$  y  $1<|V(r)|/G(r)<2$  como interacciones de capa cerrada intermedia, y las que tienen valores de  $H(r)>0$  y  $0<|V(r)|/G(r)<1$  como interacciones de capa cerrada pura<sup>71</sup>.

### 2.4 Análisis quimiotopológico de los complejos $MH_n$ , $M=Sc-Zn$ y $n=1-4$

Con los valores de las 11 propiedades fisicoquímicas (Tabla 8) de los 44 complejos  $MH_n$ , con  $M=Sc-Zn$  y  $n=1-4$ , construimos una matriz de dimensión 44x11 (Anexo 1). Normalizamos los datos de la matriz (Anexo 2) con el objeto de llevar cada propiedad al mismo intervalo numérico.

Con la matriz de datos normalizada, hicimos 12 análisis de agrupamientos (ver sección 1.4.1.1–página 43) utilizando 3 funciones de similitud (2 funciones de distancia (métricas) y un coeficiente de similitud (no métrico)), 4 metodologías de agrupamiento (unión sencilla, unión completa, unión promedio no ponderada y

unión promedio ponderada) implementados en el programa STATISTICA versión 8.0 (StatSoft, Tulsa, OK). También, obtuvimos árboles consensuales (regla de la mayoría y de Adams) utilizando el programa COMPONENT<sup>119</sup> para buscar las características comunes en los 12 dendrogramas.

Para extraer los agrupamientos de los 14 árboles (12 dendrogramas y 2 árboles consensuales) seleccionamos un número ( $n$ ) entre 1 y  $44^{86,107}$ . Para cada valor de  $n$ , calculamos el número de agrupamientos  $C$  y su población  $\prod_i |C_i|$ . Con la multiplicación de  $C$  y  $\prod_i |C_i|$  calculamos el número de selección  $S$ . Seleccionamos el valor de  $n$  para el cual  $S$  es máximo y con dicho valor, construimos la base topológica  $B_n$  para cada uno de los 14 árboles.

Una vez determinada la base topológica  $B_n$  para cada árbol estudiamos si las relaciones de vecindad que existen en los elementos de transición del cuarto periodo se transfieren a sus complejos  $MH_n$ . Para esto, seleccionamos 10 subconjuntos teniendo en cuenta que son 10 los elementos entre Sc y Zn y calculamos las propiedades topológicas clausura, frontera, interior y conjunto derivado utilizando las definiciones 7-12 de la sección 1.4.1.2.2 (página 52). Cada uno de los 10 subconjuntos está integrado por un mínimo de 4 elementos:

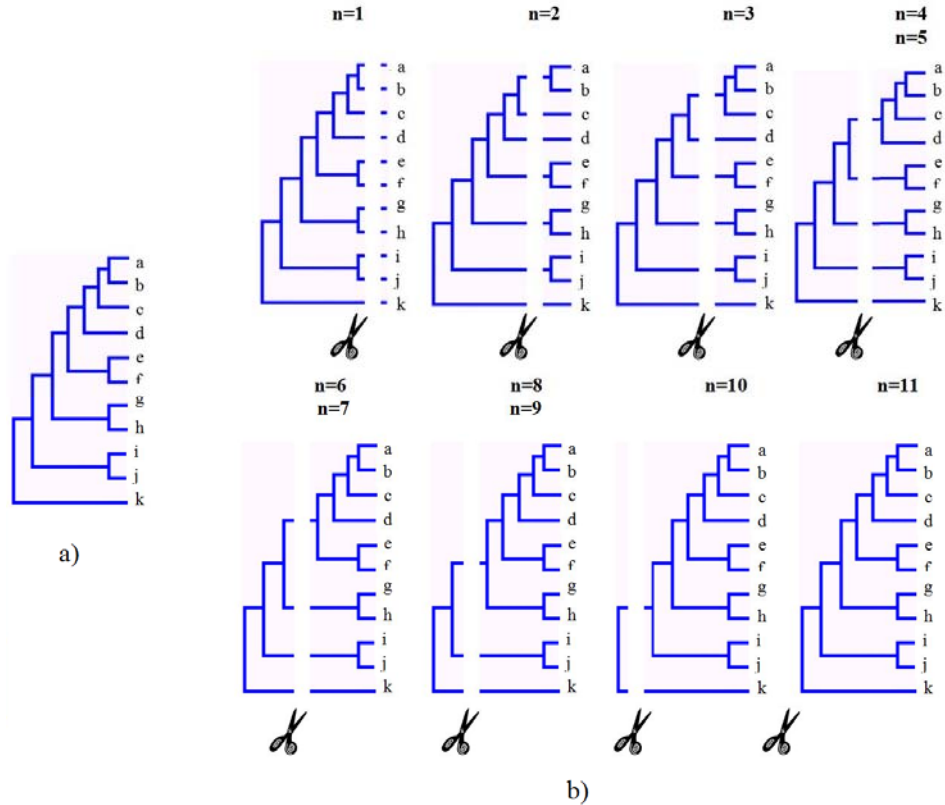
- 1)  $A=\{ScH, ScH_2, ScH_3, ScH_4\}$ ,
- 2)  $B=\{TiH, TiH_2, TiH_3, TiH_4\}$ , 3)  $C=\{VH, VH_2, VH_3, VH_4, VH_4ML\}$ ,
- 4)  $D=\{CrH, CrH_2, CrH_3, CrH_4, CrH_4ML\}$ , 5)  $E=\{MnH, MnH_2, MnH_3, MnH_4, MnH_4ML\}$ ,
- 6)  $F=\{FeH, FeH_2, FeH_3, FeH_4\}$ , 7)  $G=\{CoH, CoH_2, CoH_3, CoH_4, CoH_4ML\}$ ,
- 8)  $H=\{NiH, NiH_2, NiH_3, NiH_4\}$ , 9)  $I=\{CuH, CuH_2, CuH_3, CuH_4\}$  y
- 10)  $J=\{ZnH, ZnH_2, ZnH_3, ZnH_4\}$

### Ejemplo 2:

Supongamos que tenemos el dendrograma de la Figura 16a para el conjunto  $Q$  formado por la letras del abecedario entre a y m ( $Q=\{a,b,c,d,e,f,g,h,i,j,k,l,m\}$ ) y que queremos determinar: a) ¿Cuál es el valor de  $n$  que maximiza al valor de  $S$ ? y b) ¿Cuál es la base topológica  $B_n$ ?

Para extraer los agrupamientos y sus poblaciones hacemos cortes desde  $n=1$  hasta  $n=11$  debido a que son 11 los objetos del conjunto  $Q$  (Figura 16b), y calculamos el número de selección ( $S$ ) (Figura 17).

El máximo valor de  $S$  es 160 y corresponde al valor de  $n=4$  como se muestra en la Figura 17. Con el valor de  $n=4$  construimos la base topológica  $B_4$ :  $B_4 = \{\{a, b, c, d\}, \{e, f\}, \{g, h\}, \{i, j\}, \{k\}\}$ .



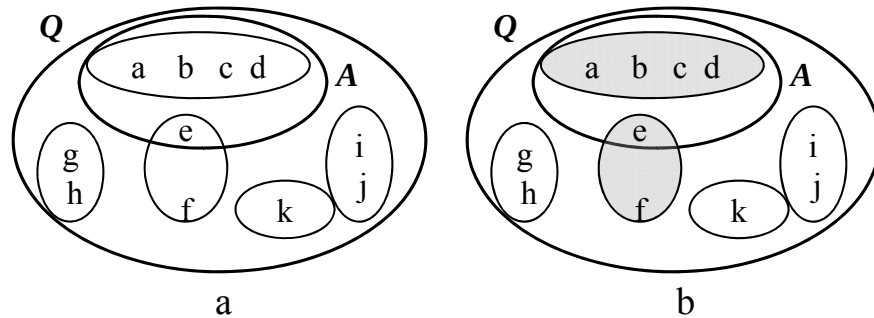
**Figura 16:** a) Dendrograma del ejemplo 2 y b) representación de la influencia de  $n$  en el tamaño de las ramas.

| $n$ | $C$ | $\prod_i  C_i $                                                                                            | $S$                 |
|-----|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1   | 11  | $1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 1 = 1$ | $1 \times 11 = 11$  |
| 2   | 7   | $2 \times 1 \times 1 \times 2 \times 2 \times 2 \times 1 = 16$                                             | $7 \times 16 = 112$ |
| 3   | 6   | $3 \times 1 \times 2 \times 2 \times 2 \times 1 = 24$                                                      | $6 \times 24 = 144$ |
| 4=5 | 5   | $4 \times 2 \times 2 \times 2 \times 1 = 32$                                                               | $5 \times 32 = 160$ |
| 6=7 | 4   | $6 \times 2 \times 2 \times 1 = 24$                                                                        | $4 \times 24 = 96$  |
| 8=9 | 3   | $8 \times 2 \times 1 = 16$                                                                                 | $3 \times 16 = 48$  |
| 10  | 2   | $10 \times 1 = 10$                                                                                         | $2 \times 10 = 20$  |
| 11  | 1   | 11                                                                                                         | $1 \times 11 = 11$  |

**Figura 17:** Cortes, extracción de los agrupamientos y su población, del dendrograma de la Figura 16a.

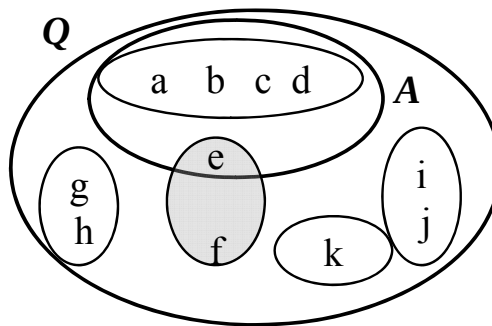
Una vez dotado el conjunto  $Q$  con una topología podemos estudiar algunas propiedades topológicas de este conjunto. Supongamos que estamos interesados en un determinado subconjunto de  $Q$  llamado  $A$  que está formado por las letras del abecedario entre  $a$  y  $e$ ,  $A = \{a, b, c, d, e\}$ . ¿Cuál es la clausura, frontera, interior y conjunto derivado de  $A$ ?

a) **Clausura de A:** En este conjunto se encuentran todos los objetos del subconjunto **A** y los vecinos de estos en su agrupamiento (Figura 23). En otras palabras el conjunto clausura de **A** ( $\bar{A}$ ) está formado por todos los objetos de **Q** que tienen propiedades semejantes a las de los objetos de **A**. Lo anterior en notación de conjunto es:  $\bar{A} = \{a,b,c,d,e,f\}$



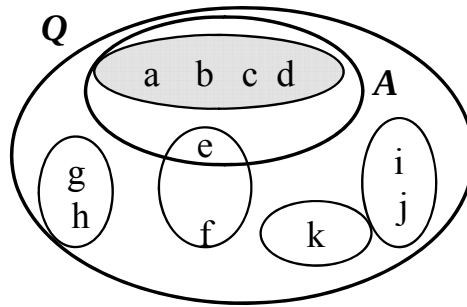
**Figura 18:** a) Diagrama de Venn del subconjunto **A** y de b) su clausura (representada en la región sombreada).

b) **Frontera de A:** En la frontera de **A** ( $b(A)$ ) se encuentran todos aquellos objetos de **A** cuyas vecindades tienen objetos tanto en **A** como del complemento de **A**. Es decir, en  $b(A)$  se encuentran todos aquellos objetos cuyas propiedades son semejantes a las propiedades de los objetos de **A** y a las propiedades del resto de los objetos que no pertenecen a **A** (Figura 19). Lo anterior en notación de conjuntos puede escribirse como:  $b(A) = \{e,f\}$ .



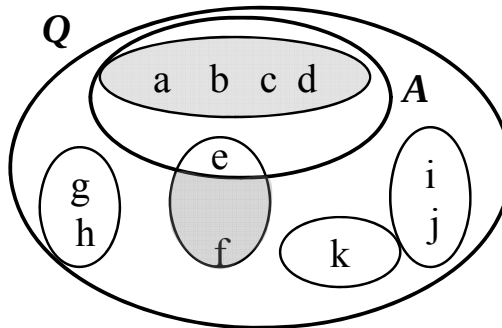
**Figura 19:** Frontera de A.

c) **Interior de A:** Este conjunto contiene todos los objetos de **Q** cuyas vecindades contienen sólo objetos de **A**. En otros términos, el interior de **A** ( $\text{Int}(A)$ ) contiene los objetos de **Q** que según sus propiedades se parecen únicamente a los objetos de **A** (Figura 20). Esto puede escribirse como:  $\text{Int}(A) = \{a,b,c,d\}$ .



**Figura 20:** Interior de A.

**d) Conjunto derivado de A:** El conjunto derivado ( $A'$ ) está constituido por todos los objetos de Q de manera tal que al retirar el objeto de su vecindad, la vecindad sigue estando relacionada con **A**, es decir, la vecindad sin el objeto continúa intersecando al conjunto **A**. En otras palabras, el conjunto derivado de **A** contiene los objetos de Q que se relacionan con **A** no por ellos mismos sino por sus vecinos (Figura 21). En notación matemática  $A'=\{a,b,c,d,f\}$ .



**Figura 21:** Conjunto derivado de A.

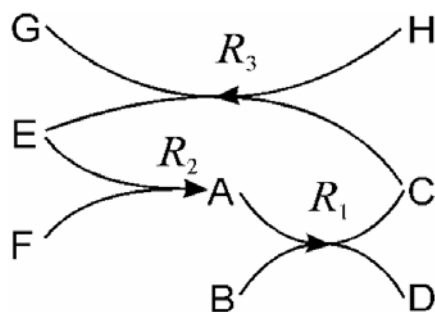
### 3 RESULTADOS

Teniendo en cuenta que la tesis se titula “Quimiotopología de las interacciones entre elementos del cuarto periodo y el hidrógeno. Estructura y enlace químico”; en este capítulo, primero haremos una breve introducción sobre quimiotopología y sobre los resultados del análisis quimiotopológico de 44 complejos  $MH_n$ , con  $M=Sc-Zn$  y  $n=1-4$ . Después, en la sección 3.2, describiremos en detalle los diferentes elementos de este conjunto  $MH_n$ , con  $M=Sc-Zn$  y  $n=1-4$ . Hablaremos acerca de sus propiedades geométricas, energéticas, y de la naturaleza del enlace químico M-H utilizando la teoría AIM. Finalmente, en la sección 3.3, analizaremos en detalle las relaciones de vecindad existentes entre estos 44 complejos  $MH_n$ ; es decir presentaremos los resultados quimiotopológicos.

#### 3.1 Quimiotopología

La química estudia las sustancias químicas y sus propiedades. Las propiedades químicas de una sustancia son las propiedades de ella en su relación con otras, no de ella como un sistema aislado. Las propiedades químicas de una sustancia A se describen en la forma: “A con el oxígeno forma óxidos”; “A con los ácidos forma sales”. En otras palabras, la sustancia A no tiene propiedades químicas en sí, sino en relación con otras sustancias. Químicamente la sustancia A sólo existe como miembro de un conjunto<sup>3</sup>.

El proceso químico por excelencia es la reacción química. Si definimos una reacción química como la transformación que sufren una o más sustancias para producir otras con propiedades diferentes de las iniciales, cualquier sustancia química puede ser vista como el producto de una o varias reacciones. Por ejemplo, supongamos que A, B, C, D, E, F, G y H son sustancias químicas. A reacciona con B y produce C y D. A es el producto de la reacción entre E y F. Y E es uno de los productos de la reacción entre C y H (Figura 22)<sup>120</sup>.



**Figura 22:** Fragmento de la red formada por las sustancias químicas.

Shummer<sup>120</sup> analiza este tema y sugiere construir de esta forma la red de relaciones químicas. En este sentido la red de reacciones de la Figura 22 es solo un fragmento de la red de todas las sustancias químicas ya que cada una ellas hace parte de otras reacciones.

De acuerdo con Villaveces<sup>3</sup> estudiar el conjunto de todas las sustancias químicas y la red de reacciones que ellas forman es la única forma de entender la química. Algunas regiones de esta inmensa red de sustancias químicas ya han sido estudiadas. Por ejemplo, el conjunto de los elementos químicos estudiado por Mendeléiev. Al definir como objeto de estudio el conjunto de los elementos químicos, la atención se centra en las propiedades relacionales que tienen los elementos del conjunto y no en las propiedades de uno u otro elemento<sup>3</sup>.

En el año 2004<sup>4</sup> se encontró que mediante una aplicación cuidadosa de la topología al conjunto de los elementos químicos es posible encontrar su estructura matemática<sup>3</sup>. El nombre que se le dio a este enfoque quimio-matemático fue el de quimiotopología. La quimiotopología se fundamenta en la quimiometría y en la subsecuente aplicación de la topología, y su nombre surge de la fusión de entre quimiometría y topología.

Nuestros resultados quimiotopológicos del conjunto de 44 complejos  $MH_n$ , con  $M=Sc-Zn$  y  $n=1-4$ , definido cada uno por un vector de 11 propiedades (ver tabla 8) se pueden resumir como se describe a continuación. Los complejos  $MH_n$  se asocian en dos grupos,  $\{ScH_n, TiH_n, VH_n, CrH_n\}$  y  $\{FeH_n, CoH_n, NiH_n, CuH_n\}$ , y ninguno de los complejos de un grupo comparte propiedades con los del otro grupo. De acuerdo con la ubicación que tienen estos metales de transición en la tabla periódica se puede ver que las relaciones de vecindad que existen entre ellos se transfieren a sus complejos  $MH_n$ . Nuestros resultados muestran, además, que los complejos  $MnH_n$  y  $ZnH_n$  no hacen parte de ninguno de estos dos grupos. Y que los complejos  $MnH_n$  tienen propiedades semejantes con los complejos  $CrH_n$  y  $VH_n$  de su izquierda y con los complejos  $FeH_n$  y  $CoH_n$  de su derecha. Mientras que los complejos  $ZnH_n$  tienen propiedades semejantes al  $CuH_2$ .

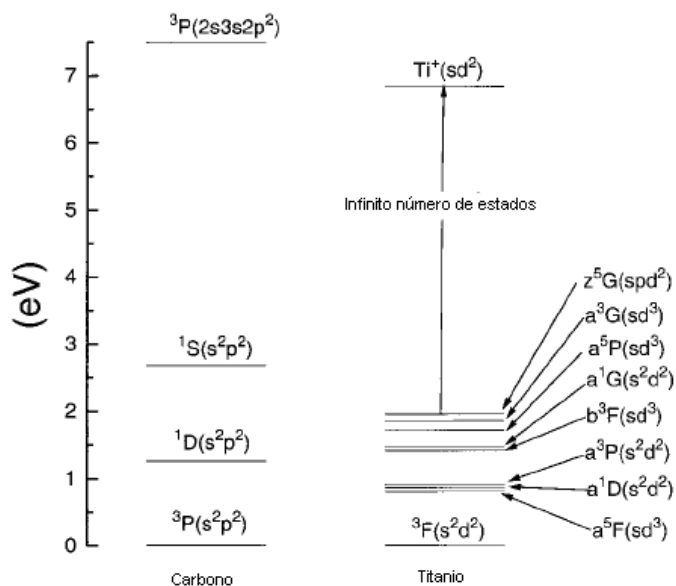
A continuación presentamos en detalle las características geométricas, energéticas, y del enlace M-H de los 44 complejos  $MH_n$ . Primero hablaremos de los monohidruros (sección 3.2.1), después de los dihidruros (sección 3.2.2), en seguida de los trihidruros (sección 3.2.3), y finalmente de los tetrahidruros (sección 3.2.4) de los metales de transición ( $M=Sc-Zn$ ).

### 3.2 Conjunto de las sustancias químicas (complejos $MH_n$ , con $M=Sc-Zn$ y $n=1-4$ )

Como se mencionó anteriormente, el aporte de Mendeléiev consistió en estudiar los elementos químicos en conjunto y no de manera individual, uno a uno. Además de aplicar esta visión de conjunto a los elementos químicos, el científico ruso también escribió un libro de química orgánica en el que hizo una clasificación de compuestos orgánicos con base en su grado de saturación y en sus reacciones<sup>121</sup>. Este tipo de metodología de estudiar las sustancias químicas como conjuntos con base en sus propiedades es el fundamento de este trabajo.

#### 3.2.1 Complejos $MH$ , $M=Sc-Zn$

Los monohidruros de metales de transición son importantes en catálisis, bioquímica, química orgánica<sup>122,123</sup> y astrofísica<sup>124-126</sup>. Son sistemas electrónicamente complejos<sup>7</sup>. Poseen, al igual que los metales de transición, diferentes estados electrónicos con diferencias mínimas de energía<sup>115,117,127</sup>. Por ejemplo, entre el estado electrónico fundamental del Titanio con configuración  $s^2d^2$  y el estado electrónico de configuración  $spd^2$ , que se encuentra a 2 eV de diferencia, hay siete estados electrónicos (Figura 23)<sup>115</sup>. La situación en los elementos representativos es diferente ya que estos poseen estados electrónicos espaciados por lo menos 1 eV como es el caso del Carbono (Figura 23)<sup>115</sup>.



**Figura 23:** Niveles de energía para el Carbono y el Titanio<sup>115</sup>.

#### Superficies de energía potencial de los $MH$ , $M=Sc-Zn$

## Multiplicidad del estado fundamental

Los monohidruros de Sc y Cu tienen multiplicidad de espín 1, los de Ni y Zn 2, y los monohidruros de Ti, V, Cr, Fe y Co tienen multiplicidad de espín superiores o iguales a 3, con excepción del MnH que es el complejo con más alta multiplicidad de espín. La multiplicidad de espín para el estado fundamental del MnH calculada con las bases DGDZVP, 6-31+G(2d,p) y 6-311++G(3df,3pd) es 7 (Anexo 3). Este valor concuerda con lo reportado en la literatura<sup>115,117,128,129</sup> (Tabla 9). Sin embargo, con la base TZVP obtuvimos una multiplicidad de 5. Por esta razón, descartamos los resultados obtenidos con esta base para continuar con el análisis.

## Análisis geométrico de los complejos MH

La longitud de enlace y la frecuencia de vibración de los monohidruros del cuarto periodo calculadas con el funcional UB3LYP y las bases DGDZVP, 6-31+G(2d,p) y 6-311++G(3df,3pd) se presentan en la Tabla 9.

|                          | Complejos                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
|--------------------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                          | ScH                       | TiH            | VH             | CrH            | MnH            | FeH            | CoH            | NiH            | CuH            | ZnH            |
|                          | Estado electrónico        |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
|                          | <sup>1</sup> Σ            | <sup>4</sup> Φ | <sup>5</sup> Δ | <sup>6</sup> Σ | <sup>7</sup> Σ | <sup>4</sup> Δ | <sup>3</sup> Φ | <sup>2</sup> Δ | <sup>1</sup> Σ | <sup>2</sup> Σ |
| <b>Método/Base</b>       | <b>R<sub>e(M-H)</sub></b> |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| UB3LYP/DGDZVP            | 1.764                     | 1.738          | 1.685          | 1.661          | 1.730          | 1.553          | 1.471          | 1.467          | 1.476          | 1.666          |
| UB3LYP/6-31+G(2d,p)      | 1.749                     | 1.749          | 1.690          | 1.660          | 1.733          | 1.555          | 1.478          | 1.470          | 1.479          | 1.627          |
| B3LYP/6-311++G(3df,3pd)  | 1.751                     | 1.749          | 1.689          | 1.662          | 1.735          | 1.557          | 1.479          | 1.474          | 1.484          | 1.622          |
| MCPF*                    | 1.794                     | 1.820          | 1.719          | 1.694          | 1.753          | 1.573          | 1.532          | 1.485          | 1.509          |                |
| CISD‡                    | 1.752                     | 1.798          | 1.727          | 1.691          | 1.753          | 1.566          | 1.529          | 1.483          | 1.509          |                |
| Experimental*            | 1.775†                    |                |                | 1.655          | 1.731          | 1.589          | 1.520          | 1.475          | 1.463          |                |
|                          | <b>ω<sub>e</sub></b>      |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| UB3LYP/DGDZVP            | 1606                      | 1601           | 1656           | 1644           | 1514           | 1767           | 1947           | 1950           | 1886           | 1351           |
| UB3LYP/6-31+G(2d,p)      | 1614                      | 1550           | 1634           | 1646           | 1518           | 1771           | 1919           | 1945           | 1883           | 1469           |
| UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) | 1618                      | 1545           | 1632           | 1633           | 1506           | 1739           | 1904           | 1922           | 1854           |                |
| MCPF*                    | 1587                      | 1548           | 1635           | 1647           | 1530           | 1915           | 1842           | 1987           | 1852           |                |
| CISD‡                    | 1607                      | 1506           | 1593           | 1697           | 1553           | 1761           | 1855           | 1963           | 1815           |                |
| Experimental*            |                           |                |                | 1581           | 1548           | 1827           | 1925           | 1927           | 1941           |                |

\* Harrison, J. F. Chem. Rev. 100 (2000) 679.

†Koseki, S.; Ishihara, Y.; Umeda, H.; Federov, D. G.; Gordon, M. S. J. Phys. Chem. A 106 (2002) 785.

‡ Barone, V.; Adamo, C. J. Quantum Chem. 61 (1997) 443.

**Tabla 9:** Longitudes de enlace y frecuencias de vibración de los monohidruros de metales de transición del cuarto periodo calculados utilizando el funcional UB3LYP y con los métodos MCPF<sup>115</sup> y CISD<sup>117</sup>.

La longitud de enlace metal de transición–hidrógeno, R<sub>e(M-H)</sub>, disminuye a medida que aumenta el número atómico del metal con excepción de los monohidruros de manganeso y zinc (Tabla 9). Estos resultados están en buen acuerdo con los

valores experimentales<sup>115,130</sup> y con los valores obtenidos utilizando MCPF<sup>115</sup> y CISD<sup>117</sup> (Tabla 9). La diferencia entre las longitudes de enlace calculadas y las experimentales es inferior al 3% para todos los complejos. Los valores calculados con la base 6-31+G(2d,p) para el monohidruro de cromo, manganeso, níquel y cobre presentan la menor discrepancia (1%).

La frecuencia de vibración,  $\omega_e$ , aumenta progresivamente entre el TiH hasta el NiH con excepción del MnH (ver resultados 6-31+G(2d,p) y 6-311++G(3df,3pd en la Tabla 9). El MnH y el ZnH presentan los más bajos valores para  $\omega_e$ , 1518 cm<sup>-1</sup> y 1469 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Las frecuencias de vibración calculadas con el nivel de teoría UB3LYP/6-31+G(2d,p) para la mayoría de los complejos MH son más cercanas a los valores experimentales<sup>115</sup> que las calculadas con los métodos MCPF<sup>115</sup> y CISD<sup>117</sup> (Tabla 9). Teniendo en cuenta estos resultados, los diferentes análisis de los complejos MH<sub>n</sub> se harán utilizando el nivel de teoría UB3LYP/6-31+G(2d,p).

### Análisis del enlace químico

En la Tabla 10 presentamos los valores para las distintas variables topológicas en el punto crítico de enlace (3,-1) de las interacciones M-H presentes en los complejos MH. Estas son: 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  $H(r)/\rho(r)$ .

| Complejos | Descripción | $\rho(r)$ (u.a.) | $\nabla^2\rho(r)$ (u.a.) | $G(r)$ kJ/mol | $V(r)$ kJ/mol | $ V(r) /G(r)$ | $H(r)$ kJ/mol | $H(r)/\rho(r)$ |
|-----------|-------------|------------------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| ScH       | Sc-H        | 0.103            | -0.001                   | 105.7         | -211.9        | 2.0           | -106.2        | -1027.0        |
| TiH       | Ti-H        | 0.084            | 0.139                    | 155.4         | -219.8        | 1.4           | -64.4         | -763.6         |
| VH        | V-H         | 0.094            | 0.140                    | 167.5         | -243.3        | 1.5           | -75.9         | -807.4         |
| CrH       | Cr-H        | 0.097            | 0.136                    | 173.2         | -257.0        | 1.5           | -83.9         | -867.0         |
| MnH       | Mn-H        | 0.087            | 0.093                    | 150.3         | -239.3        | 1.6           | -89.0         | -1026.1        |
| FeH       | Fe-H        | 0.118            | 0.127                    | 223.1         | -363.2        | 1.6           | -140.1        | -1185.6        |
| CoH       | Co-H        | 0.138            | 0.134                    | 280.5         | -472.8        | 1.7           | -192.3        | -1397.2        |
| NiH       | Ni-H        | 0.136            | 0.084                    | 274.3         | -493.6        | 1.8           | -219.3        | -1607.4        |
| CuH       | Cu-H        | 0.130            | 0.048                    | 259.0         | -486.4        | 1.9           | -227.4        | -1747.7        |
| ZnH       | Zn-H        | 0.098            | 0.039                    | 173.5         | -321.4        | 1.9           | -148.0        | -1517.2        |

**Tabla 10:** Valores de  $\rho(r)$ ,  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $G(r)$ ,  $V(r)$ ,  $H(r)$ ,  $|V(r)|/G(r)$  y  $H(r)/\rho(r)$  en el punto crítico de enlace (3,-1) M-H calculados usando UB3LYP/ 6-31+G(2d,p).

Con base en estos resultados, las interacciones M-H presentes en los monohidruros del cuarto periodo se clasifican como capa cerrada intermedia, con excepción de la interacción Sc-H que es del tipo capa compartida pura con un valor de  $H(r)$  igual -106.2 kJ/mol y de 2 para la relación  $|V(r)|/G(r)$  (Tabla 10). Esta

clasificación se basa en la presencia de valores de  $\nabla^2\rho(r)>0$ , valores de  $H(r)<0$  y de  $1<|V(r)|/G(r)<2$  en el punto crítico de enlace (3,-1).

Los valores para la  $\rho(r)$  en el punto crítico de enlace (3,-1) de las interacciones M-H aumentan progresivamente del TiH hasta el CoH con excepción del MnH mientras que los valores de  $H(r)$  disminuyen. Lo que indica que la fuerza del enlace metal de transición-hidrógeno presente en los monohidruros del cuarto periodo aumenta de izquierda a derecha con excepción del ZnH. El valor de  $\rho(r)$  en el punto crítico de enlace (3,-1) de la interacción Zn-H es 0.098 u.a. y tiene el mismo orden de magnitud que la  $\rho(r)$  en el punto crítico de enlace (3,-1) de las interacciones V-H y Cr-H (Tabla 10).

### 3.2.2 Complejos $MH_2$ , $M=Sc-Zn$

El descubrimiento de los complejos metal-dihidrógeno<sup>41</sup>, o también llamados hidruros no clásicos, originó nuevas perspectivas en el campo de la química de coordinación. Desde su descubrimiento en 1984<sup>41</sup> hasta la actualidad se han realizado diversos estudios teóricos<sup>131-134</sup> y experimentales<sup>135-137</sup>. Kubas propone clasificarlos, de acuerdo con la longitud del enlace hidrógeno-hidrógeno ( $R_e(H-H)$ ) como: dihidrógeno ( $0.8 \text{ \AA} < R_e(H-H) < 1.0 \text{ \AA}$ ), dihidrógeno elongado ( $1.0 \text{ \AA} < R_e(H-H) < 1.3 \text{ \AA}$ ), dihidruro comprimido ( $1.3 \text{ \AA} < R_e(H-H) < 1.6 \text{ \AA}$ ) o dihidruro ( $R_e(H-H) > 1.6 \text{ \AA}$ )<sup>28</sup>. Tanto los hidruros como los complejos metal-dihidrógeno tienen características muy interesantes, enlaces que van desde el dihidruro puro hasta el dihidrógeno, pasando por toda una clase de casos intermedios que están siendo reportados recientemente en la literatura, y de los cuales no se ha hecho un análisis detallado del enlace químico.

Con miras a continuar contribuyendo en este campo científico hicimos un análisis energético y geométrico de los complejos  $MH_2$  en el estado fundamental así como un análisis de las características del enlace químico M-H.

### Superficies de energía potencial $MH_2$ , $M=Sc-Zn$

#### Multiplicidad del estado fundamental

Los complejos  $MH_2$  con  $M=Sc$ , V, Mn, Co y Cu tienen multiplicidades de espín ( $M$ ) par, mientras que los complejos con  $M=Ti$ , Cr, Fe, Ni y Zn tienen multiplicidades de espín impar (Tabla 11). Para determinar cuál de los valores de  $M$  es el del estado fundamental, calculamos la energía total de cada uno de los complejos  $MH_2$  con los diferentes valores de  $M$  (Tabla 11). Por ejemplo, calculamos la energía total del

complejo  $\text{ScH}_2$  con  $M=2$  y  $M=4$ . Como resultado encontramos que los dihidruros Ni y Zn tienen multiplicidades de espín 1, los de Sc y Cu 2, y los de Ti-Co tienen multiplicidades de espín superiores o iguales a 3 (Anexo 4a). El  $\text{MnH}_2$  es el complejo  $\text{MH}_2$  con la multiplicidad de espín más alta. Los valores de multiplicidad de espín del estado fundamental de los complejos  $\text{MH}_2$  aquí obtenidos coinciden con los reportados en la literatura<sup>129,132</sup>.

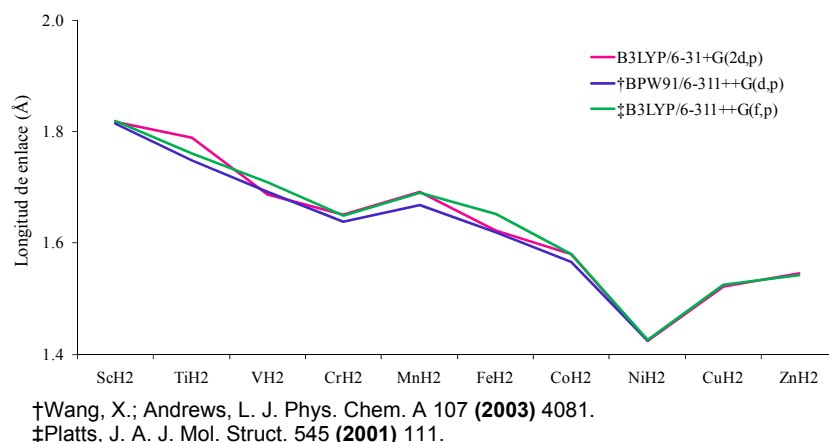
### Análisis geométrico de los complejos $\text{MH}_2$

En la tabla 11 presentamos los valores de las longitudes de enlace ( $R_e$  (M-H)), ángulo H-M-H y frecuencias de vibración de los mínimos localizados sobre las PESs  $\text{MH}_2$ .

| Complejo       | Estado electrónico | $R_e$ (M-H) (Å) | H-M-H (°) | Frecuencias de vibración |      |      |
|----------------|--------------------|-----------------|-----------|--------------------------|------|------|
| $\text{ScH}_2$ | $^2\text{A}_1$     | 1.818           | 119       | 511                      | 1515 | 1532 |
| $\text{TiH}_2$ | $^3\text{A}_2$     | 1.789           | 124       | 501                      | 1512 | 1565 |
| $\text{VH}_2$  | $^4\text{A}_2$     | 1.688           | 116       | 636                      | 1658 | 1670 |
| $\text{CrH}_2$ | $^5\text{B}_2$     | 1.650           | 112       | 623                      | 1683 | 1699 |
| $\text{MnH}_2$ | $^6\text{A}_1$     | 1.692           | 180       | 229                      | 1612 | 1685 |
| $\text{FeH}_2$ | $^5\text{A}_1$     | 1.623           | 146       | 542                      | 1657 | 1767 |
| $\text{CoH}_2$ | $^4\text{A}_2$     | 1.580           | 141       | 584                      | 1745 | 1812 |
| $\text{NiH}_2$ | $^1\text{A}_1$     | 1.425           | 85        | 700                      | 2110 | 2131 |
| $\text{CuH}_2$ | $^2\text{B}_2$     | 1.522           | 122       | 644                      | 1661 | 1788 |
| $\text{ZnH}_2$ | $^1\text{A}_1$     | 1.546           | 180       | 643                      | 1894 | 1895 |

**Tabla 11:** Longitud de enlace M-H, ángulo H-M-H y frecuencias de vibración de los dihidruros de metales de transición del cuarto periodo calculados con el nivel de teoría UB3LYP/6-31+G(2d,p).

La longitud del enlace M-H en los complejos  $\text{MH}_2$  disminuye a medida que aumenta el número de electrones 3d del M. Disminuye desde el  $\text{ScH}_2$  hasta el  $\text{CrH}_2$  y luego desde el  $\text{MnH}_2$  hasta el  $\text{NiH}_2$  (Figura 24). Esta tendencia es muy similar a la obtenida por Wang y Andrews<sup>129</sup> y Platts<sup>132</sup> (Figura 24).



**Figura 24:** Longitud de enlace M-H para los complejos  $MH_2$ .

El  $MnH_2$  ha sido uno de los complejos más estudiados desde el punto de vista experimental<sup>128,136,138,139</sup> y teórico<sup>132,140,141</sup>. Teóricamente se han hecho cálculos con los métodos CASSCF<sup>30</sup> y CCSD(T)<sup>29</sup> y con los funcionales B3LYP<sup>132</sup> y BPW91<sup>129</sup>. Debido a que el  $MnH_2$  tiene diferentes estados electrónicos con diferencias mínimas de energía, la selección del método y de la base (nivel de teoría) es de gran importancia. Demuynck, y Schaefer<sup>140</sup>, Fujii y Iwata<sup>141</sup> y Platts<sup>132</sup> utilizando métodos CCSD(T) y CASSCF y el funcional B3LYP concluyeron que el  $MnH_2$  en su estado electrónico fundamental es lineal y tiene multiplicidad de espín 6. Pero estudios experimentales realizados en el año de 1978 por Van Zee, DeVore, Wilkerson y Weltner<sup>136</sup> utilizando espectroscopia óptica y ESR (de sus siglas en inglés, electron spin resonance) encontraron que el  $MnH_2$  es angular ( $117 \pm 30^\circ$ ). Hacia el año 2002, la duda de si el  $MnH_2$  era angular o lineal terminó. Balabanov y Bogss<sup>135</sup> utilizando CCSD(T)/TZ-ANO+ demostraron que el  $MnH_2$  es angular ( $150^\circ$ ) y es 11 kJ/mol menos estable que el  $MnH_2$  lineal. Nosotros sólo localizamos el conformero del  $MnH_2$  con una geometría cercana a la lineal (ángulo H-Mn-H =  $179.77^\circ$ ), cuyas longitudes de enlace Mn-H y estado electrónico en el estado fundamental son: 1.692 Å y  $^6A_1$  (Tabla 11).

Los valores para las frecuencias de vibración del  $MnH_2$  obtenidos utilizando UB3LYP, BPW91 y CCSD(T), así como los experimentales reportados por Ozin y McCaffrey<sup>138</sup> se muestran en la Tabla 12. Como se aprecia en esta tabla, experimentalmente sólo se observan dos bandas, lo cual es un indicativo del carácter lineal del  $MnH_2$  ya que la vibración de tensión simétrica es inactiva en el IR para moléculas lineales. La razón de esto es que no hay un cambio en el dipolo, porque en la vibración de tensión simétrica los dos átomos de hidrógeno se mueven simultáneamente alejándose o acercándose al átomo de Mn.

| Método/base          | Vibraciones |            |           |
|----------------------|-------------|------------|-----------|
|                      | Flexión     | Tensión    |           |
|                      |             | Asimétrica | Simétrica |
| UB3LYP/6-31+G(2d,p)  | 229         | 1612       | 1685      |
| BPW91/6-311++G(d,p)* | 413.4       | 1625.3     | 1691.2    |
| CCSD(T)/TZ-ANO†      | 394.5       | 1608.9     | 1646.5    |
| Experimental‡        | 375         | 1591       |           |

\*Wang, X.; Andrews, L. J. Phys. Chem. A 2003 **(107)** 4081.

†Balabanov, N. B.; Boggs, J. E. J. Phys. Chem. A 106 **(2002)** 6839.

‡ Ozin, G. A.; McCaffrey, J. G. J. Am. Chem. Soc. 106 **(1984)** 807.

**Tabla 12:** Frecuencias de vibración calculadas utilizando los funcionales UB3LYP y BPW91, y el método CCSD(T) del  $\text{MnH}_2$ .

El ángulo H-M-H en los complejos  $\text{MH}_2$  varía entre  $111^\circ$  y  $124^\circ$  para los complejos de  $\text{ScH}_2$ ,  $\text{TiH}_2$ ,  $\text{VH}_2$  y  $\text{CrH}_2$  y para los complejos  $\text{FeH}_2$  y  $\text{CoH}_2$  entre  $141$  y  $146^\circ$ . El ángulo H-Ni-H del  $\text{NiH}_2$  tiene un valor de  $85^\circ$  (Tabla 11) y es el ángulo más pequeño de todos los ángulos H-M-H presentes en los complejos  $\text{MH}_2$ <sup>142</sup> probablemente por la configuración  $3d^8 4s^2$  que tiene el Ni cuando reacciona con el ligando  $\text{H}_2$  para formar el  $\text{NiH}_2$ <sup>143</sup>.

### Análisis del enlace químico

De acuerdo con la longitud del enlace H-H, todos los complejos  $\text{MH}_2$  son del tipo dihidruro con valores  $\text{Re}(\text{H-H})$  superiores a  $1.6 \text{ \AA}$ <sup>28</sup>. El carácter dihidruro de estos complejos fue confirmado por la presencia de un punto crítico de enlace (3,-1) en cada una de las dos interacciones M-H. Puesto que los valores de  $\rho(r)$ ,  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $G(r)$ ,  $V(r)$  y  $H(r)$  en el punto crítico de enlace (3,-1) de cada una de estas dos interacciones M-H son idénticos, en la tabla 13 solo presentamos un valor.

Las interacciones M-H presentes en los complejos  $\text{MH}_2$  son del tipo capa cerrada intermedia con valores de  $\nabla^2\rho(r)$  positivos, de  $H(r)$  entre  $-55.7 \text{ kJ/mol}$  y  $-240.7 \text{ kJ/mol}$  y de  $|V(r)|/G(r)$  entre 1.4 y 2 (Tabla 13).

| Complejos        | Descripción | $\rho(r)$ (u.a.) | $\nabla^2\rho(r)$ (u.a.) | $G(r)$ kJ/mol | $V(r)$ kJ/mol | $ V(r) /G(r)$ | $H(r)$ kJ/mol | $H(r)/\rho(r)$ |
|------------------|-------------|------------------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| ScH <sub>2</sub> | Sc-H        | 0.084            | 0.044                    | 101.7         | -174.7        | 1.7           | -73.0         | -873.9         |
| TiH <sub>2</sub> | Ti-H        | 0.078            | 0.123                    | 136.4         | -192.2        | 1.4           | -55.7         | -719.0         |
| VH <sub>2</sub>  | V-H         | 0.099            | 0.108                    | 154.8         | -239.0        | 1.5           | -84.2         | -852.2         |
| CrH <sub>2</sub> | Cr-H        | 0.103            | 0.119                    | 170.8         | -263.8        | 1.5           | -92.9         | -905.4         |
| MnH <sub>2</sub> | Mn-H        | 0.094            | 0.116                    | 171.4         | -266.4        | 1.6           | -95.0         | -1015.0        |
| FeH <sub>2</sub> | Fe-H        | 0.111            | 0.061                    | 180.4         | -320.7        | 1.8           | -140.2        | -1264.9        |
| CoH <sub>2</sub> | Co-H        | 0.113            | 0.115                    | 222.1         | -369.0        | 1.7           | -146.8        | -1301.0        |
| NiH <sub>2</sub> | Ni-H        | 0.153            | 0.091                    | 300.2         | -540.8        | 1.8           | -240.7        | -1572.3        |
| CuH <sub>2</sub> | Cu-H        | 0.122            | 0.015                    | 221.0         | -432.1        | 2.0           | -211.1        | -1729.7        |
| ZnH <sub>2</sub> | Zn-H        | 0.119            | 0.034                    | 227.1         | -432.0        | 1.9           | -204.9        | -1724.0        |

**Tabla 13:** 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  $H(r)/\rho(r)$  calculadas en el punto crítico de enlace (3,-1) de las interacciones M-H presentes en los complejos MH<sub>2</sub>.

Los valores para la  $\rho(r)$  en el punto crítico de enlace (3,-1) de las interacciones M-H aumentan desde el TiH hasta el NiH (con excepción del MnH) mientras que los valores de  $H(r)$  disminuyen, lo cual es un indicativo de un incremento en la fortaleza del enlace a lo largo del periodo. La  $\rho(r)$  en el punto crítico (3,-1) de las interacciones M-H con M=Fe-Zn es mayor (0.111 u.a.< $\rho(r)$ <0.153 u.a.) que la  $\rho(r)$  de las interacciones M-H con M=Sc-Mn (0.078 u.a.< $\rho(r)$ <0.103 u.a.).

### 3.2.3 Complejos MH<sub>3</sub>, M=Sc-Zn

De la química de los complejos MH<sub>n</sub> con n=3 poco o nada se conoce<sup>144</sup>. Quizás el estudio experimental más reciente (2007) de este tipo de complejos es el realizado por Ohmura, Machida, Watanuki, Aoki, Nakano y Takemura<sup>145</sup>, quienes sintetizaron a 52.3 atm el ScH<sub>3</sub>. También se han registrado los espectros ESR (Electron Spin Resonance) para los trihidruros de cromo y manganeso<sup>128,136</sup>, y espectros IR para el trihidruro de titanio, hierro<sup>146,147</sup> y cromo<sup>148</sup>. Y se han hecho algunos análisis geométricos y energéticos para los complejos ScH<sub>3</sub>, TiH<sub>3</sub>, VH<sub>3</sub>, FeH<sub>3</sub> y CuH<sub>3</sub> utilizando métodos UHF<sup>146</sup>, FSGO<sup>149</sup>, CCSD(T)<sup>144</sup> y UB3LYP<sup>150</sup>. Estos trabajos muestran que todos los MH<sub>3</sub>, excepto el ScH<sub>3</sub> y el CuH<sub>3</sub> son trihidruros de alto espín. El CuH<sub>3</sub> de bajo espín es un complejo estabilizado mediante una interacción no covalente entre el monohidruro de cobre y un ligando dihidrógeno (H-Cu...H-H)<sup>150</sup> mientras que el ScH<sub>3</sub> es un complejo trihidruro con una geometría D<sub>3h</sub><sup>149</sup>.

### Superficies de energía potencial de los MH<sub>3</sub>, M=Sc-Zn

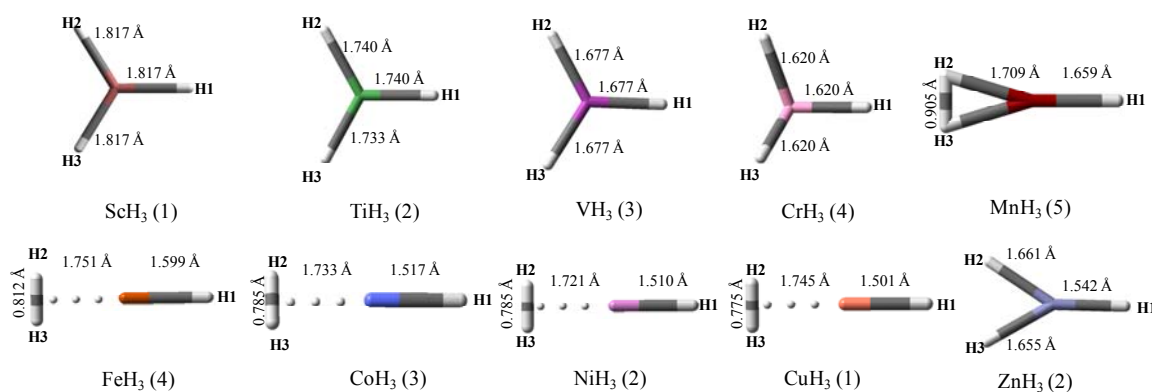
#### Multiplicidad del estado fundamental

Los complejos MH<sub>3</sub> con M=Sc, V, Mn, Co y Cu tienen multiplicidades de espín ( $M$ ) impar, mientras aquellos que tienen M=Ti, Cr, Fe, Ni y Zn tienen  $M$  par (Figura 25).

Para determinar cuál de los valores de  $M$  es el del estado electrónico fundamental, calculamos la energía total de cada uno de los complejos  $MH_n$  con los diferentes valores de  $M$ . Por ejemplo, calculamos la energía total del complejo  $ScH_3$  con  $M=1$  y  $M=3$ . Y, encontramos que los  $ScH_3$  y  $CuH_3$  tienen una multiplicidad de espín 1, los de  $TiH_3$ ,  $NiH_3$  y  $ZnH_3$  2, los de  $VH_3$  y  $CoH_3$  3, y los de  $FeH_3$  y  $CrH_3$  tienen una multiplicidad de espín 4. El  $MnH_3$ , al igual que en los monohidruros y dihidruros, es el complejo de más alta multiplicidad de espín con un valor de 5 (Figura 25-Anexo 4b).

### Análisis geométrico de los complejos $MH_3$

Las PESs de los  $MH_3$  con  $M=Sc$ ,  $Ti$ ,  $V$ ,  $Cr$  y  $Zn$  se caracterizan por tener un único punto estacionario trihidruro con longitudes de enlace hidrógeno–hidrógeno superiores a 1.6 Å (Figura 25). La longitud del enlace metal–hidrógeno en los  $MH_3$  disminuye a medida que aumenta el número atómico del metal, y está entre 1.817 Å y 1.620 Å. Los complejos de  $ScH_3$ ,  $TiH_3$ ,  $VH_3$  y  $ZnH_3$  son planos y el  $CrH_3$  es trigonal.



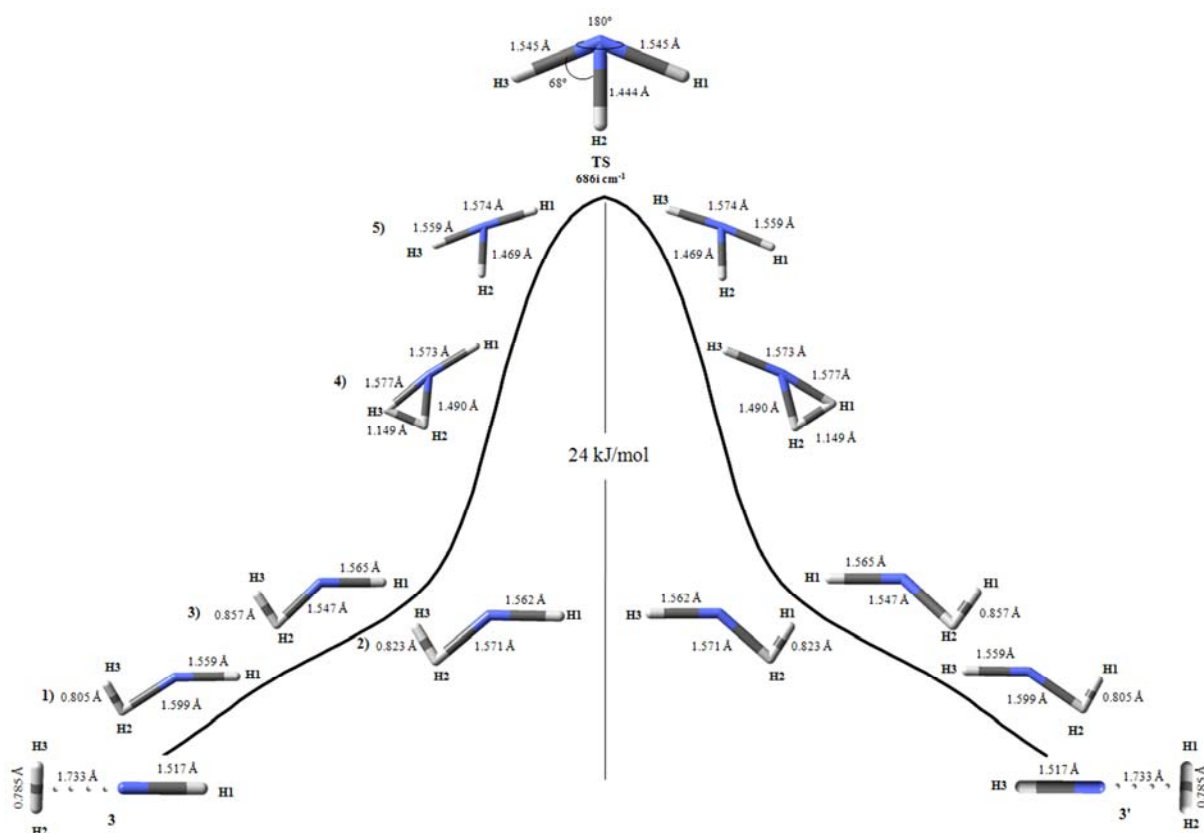
**Figura 25:** Parámetros geométricos y valores de la multiplicidad de espín del estado fundamental (entre paréntesis) de los complejos  $MH_3$ .

Todas las PESs de los  $MH_3$  con  $M=Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$  y  $Cu$  presentan dos mínimos y un estado de transición (TS) que los conecta. El estado de transición es un trihidruro ( $MH_3$ ) y los mínimos son complejos con un ligando hidruro y uno dihidrógeno ( $H-M \cdots H-H$ ). Estos dos mínimos presentan un proceso de intercambio de hidrógenos. El proceso de intercambio de hidrógenos en los  $MH_3$  de Manganeso, Hierro, Cobalto, Níquel y Cobre ocurre de una manera semejante, por lo que describiremos en detalle el proceso para el  $CoH_3$ .

### Proceso de intercambio de hidrógeno en los complejos $H-Co \cdots H-H$

Como se mencionó anteriormente, la PES del  $CoH_3$  presenta dos mínimos (complejos 3 y 3') y un estado de transición, TS, trihidruro (Figura 26) que los

conecta. Un mínimo es la imagen especular del otro. La reacción de interconversión  $\text{H3-H2}\cdots\text{Co-H1} \rightarrow \text{CoH}_3 \rightarrow \text{H3-Co}\cdots\text{H1-H2}$  tiene una barrera energética de 24 kJ/mol e inicia con el movimiento de uno de los átomos de hidrógeno del ligando dihidrógeno ( $\text{H}_2$ ) hacia el hidrógeno del  $\text{Co-H}$ . Como consecuencia de este movimiento se produce: **1)** la ruptura del enlace  $\text{H-H}$  del ligando dihidrógeno, **2)** la formación de un nuevo enlace entre el átomo de cobalto y el átomo de hidrógeno vecinal del  $\text{H}_2$ , **3)** la elongación del enlace  $\text{Co-H}$  y  $\text{H-H}$  y disminución en el enlace intermolecular  $\text{H-Co}\cdots\text{H-H}$ , **4)** la formación de un ciclo entre el  $\text{Co-H}$  y el ligando  $\text{H-H}$  elongado, **5)** la ruptura del enlace  $\text{H-H}$  y finaliza con la formación del estado de transición  $\text{CoH}_3$ . El  $\text{CoH}_3$  tiene una frecuencia de vibración de  $686\text{ i cm}^{-1}$  que corresponde al balanceo del átomo de hidrógeno  $\text{H}_2$  entre los átomos de hidrógeno  $\text{H}_1$  y  $\text{H}_3$ . Como consecuencia de este balanceo se produce el intercambio del átomo de hidrógeno del fragmento  $\text{Co-H}$  con uno de los dos átomos de hidrógeno del ligando  $\text{H}_2$  para formar el complejo  $\text{H3-Co}\cdots\text{H1-H2}$  (Figura 26). Este proceso también se ha encontrado experimentalmente en el complejo  $[\text{CpM}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{H})_4(\text{PH}_3)^+]$ <sup>8</sup>.



**Figura 26:** Coordenada intrínseca de reacción del proceso de intercambio de hidrógeno  $\text{H3-H2}\cdots\text{Co-H1} \rightarrow \text{CoH}_3 \rightarrow \text{H3-Co}\cdots\text{H1-H2}$  obtenida con el nivel de teoría UB3LYP/6-31+G(2d,p).

## Análisis del enlace químico

En la Tabla 14 presentamos los valores de la 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  $H(r)$  en los puntos críticos de enlace (3,-1) de las interacciones M-H,  $M\cdots H-H$  y H-H presentes en los complejos  $MH_3$ .

Con base en estos resultados, las interacciones  $M\cdots H-H$  y M-H de los complejos  $MH_3$  son del tipo capa cerrada intermedia, mientras que la interacción H-H es del tipo capa compartida pura con valores de  $H$  inferiores a -369.4 kJ/mol y superiores a 6.1 para la relación  $|V(r)|/G(r)$  (Tabla 14). Esta clasificación se basa en los valores positivos del  $\nabla^2\rho(r)$ , valores negativos de  $H(r)$  y de  $1<|V(r)|/G(r)<2$  en el punto crítico de enlace (3,-1).

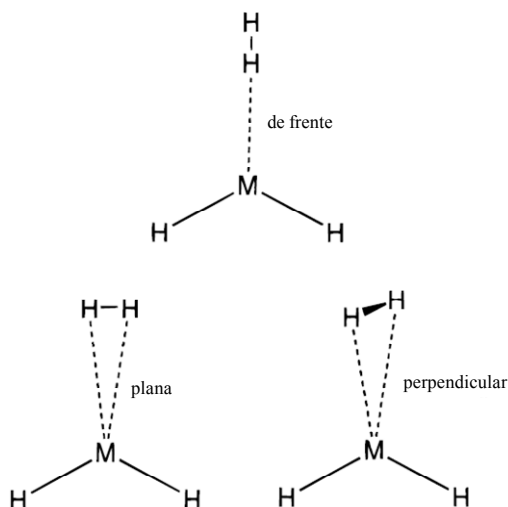
| Complejos        | Descripción       | $\rho(r)$ (u.a.) | $\nabla^2\rho(r)$ (u.a.) | $G(r)$ kJ/mol | $V(r)$ kJ/mol | $ V(r) /G(r)$ | $H(r)$ kJ/mol | $H(r)/\rho(r)$ |
|------------------|-------------------|------------------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| ScH <sub>3</sub> | Sc-H1             | 0.084            | 0.045                    | 104.1         | -178.5        | 1.7           | -74.4         | -890.4         |
|                  | Sc-H2             | 0.084            | 0.045                    | 104.1         | -178.5        | 1.7           | -74.4         | -890.5         |
|                  | Sc-H3             | 0.084            | 0.045                    | 104.1         | -178.5        | 1.7           | -74.4         | -890.4         |
| TiH <sub>3</sub> | Ti-H1             | 0.095            | 0.058                    | 122.4         | -207.0        | 1.7           | -84.6         | -887.1         |
|                  | Ti-H2             | 0.095            | 0.058                    | 122.4         | -207.0        | 1.7           | -84.6         | -887.1         |
|                  | Ti-H3             | 0.093            | 0.095                    | 142.1         | -221.8        | 1.6           | -79.7         | -858.5         |
| VH <sub>3</sub>  | V-H1              | 0.103            | 0.092                    | 152.9         | -245.1        | 1.6           | -92.2         | -895.5         |
|                  | V-H2              | 0.103            | 0.092                    | 152.9         | -245.2        | 1.6           | -92.2         | -895.6         |
|                  | V-H3              | 0.103            | 0.092                    | 152.9         | -245.2        | 1.6           | -92.2         | -895.6         |
| CrH <sub>3</sub> | Cr-H1             | 0.113            | 0.094                    | 169.6         | -277.8        | 1.6           | -108.2        | -956.9         |
|                  | Cr-H2             | 0.113            | 0.093                    | 169.6         | -277.8        | 1.6           | -108.2        | -957.0         |
|                  | Cr-H3             | 0.113            | 0.093                    | 169.6         | -277.8        | 1.6           | -108.2        | -957.0         |
| MnH <sub>3</sub> | Mn-H1             | 0.096            | 0.150                    | 192.1         | -285.7        | 1.5           | -93.6         | -976.2         |
|                  | Mn $\cdots$ H2-H3 | 0.083            | 0.261                    | 232.6         | -293.7        | 1.3           | -61.0         | -735.4         |
|                  | Mn $\cdots$ H3-H2 | 0.083            | 0.261                    | 232.6         | -293.6        | 1.3           | -61.0         | -735.5         |
|                  | H2-H3             | 0.184            | -0.453                   | 72.0          | -441.4        | 6.1           | -369.4        | -2006.5        |
| FeH <sub>3</sub> | Fe-H1             | 0.077            | 0.304                    | 254.7         | -309.7        | 1.2           | -55.0         | -715.6         |
|                  | Fe $\cdots$ H2-H3 | 0.109            | 0.120                    | 205.7         | -332.6        | 1.6           | -126.9        | -1163.7        |
|                  | H2-H3             | 0.229            | -0.865                   | 43.3          | -654.4        | 15.1          | -611.1        | -2665.2        |
| CoH <sub>3</sub> | Co-H1             | 0.128            | 0.123                    | 258.5         | -436.0        | 1.7           | -177.5        | -1382.7        |
|                  | Co $\cdots$ H3-H2 | 0.081            | 0.294                    | 272.1         | -351.2        | 1.3           | -79.1         | -977.1         |
|                  | H3-H2             | 0.244            | -1.033                   | 31.1          | -740.3        | 23.8          | -709.2        | -2902.5        |
| NiH <sub>3</sub> | Ni-H1             | 0.127            | 0.086                    | 254.8         | -453.0        | 1.8           | -198.2        | -1555.6        |
|                  | Ni $\cdots$ H3-H2 | 0.082            | 0.269                    | 270.4         | -364.3        | 1.3           | -93.9         | -1145.6        |
|                  | H3-H2             | 0.245            | -1.040                   | 29.3          | -741.1        | 25.3          | -711.9        | -2909.6        |
| CuH <sub>3</sub> | Cu-H1             | 0.127            | 0.049                    | 249.0         | -466.0        | 1.9           | -217.1        | -1708.6        |
|                  | Cu $\cdots$ H2-H3 | 0.077            | 0.227                    | 245.6         | -341.9        | 1.4           | -96.3         | -1243.7        |
|                  | H2-H3             | 0.250            | -1.109                   | 21.4          | -770.7        | 36.0          | -749.3        | -2997.5        |
| ZnH <sub>3</sub> | Zn-H1             | 0.119            | 0.039                    | 230.2         | -435.1        | 1.9           | -204.9        | -1719.1        |
|                  | Zn-H2             | 0.089            | 0.047                    | 159.6         | -288.3        | 1.8           | -128.7        | -1450.8        |
|                  | Zn-H3             | 0.088            | 0.048                    | 157.3         | -283.0        | 1.8           | -125.7        | -1435.4        |

**Tabla 14:** Valores  $\rho(r)$ ,  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $G(r)$ ,  $V(r)$ ,  $H(r)$ ,  $|V(r)|/G(r)$  y  $H(r)/\rho(r)$  en el punto críticos de enlace (3,-1) de las interacciones M-H,  $M\cdots H-H$  y H-H calculados usando UB3LYP/ 6-31+G(2d,p).

Los valores para la  $\rho(r)$  en el punto crítico de enlace (3,-1) de las interacciones M-H (con M=Sc, Ti, V y Cr) aumentan a medida que aumenta el número atómico del metal de transición mientras que los valores de  $H(r)$  disminuyen. La  $\rho(r)$  en el punto crítico de enlace (3,-1) de las interacciones M-H con M=Co, Ni y Cu es mayor ( $0.127 \text{ u.a.} < \rho(r) < 0.128 \text{ u.a.}$ ) que la  $\rho(r)$  de las interacciones M-H con M=Sc, Ti, V y Cr ( $0.084 \text{ u.a.} < \rho(r) < 0.113 \text{ u.a.}$ ). Este hecho es indicativo de que al igual que en los monohidruros y dihidruros, la fuerza del enlace metal de transición-hidrógeno aumenta a lo largo del periodo.

### 3.2.4 Complejos $MH_4$ , M=Sc-Zn

En los complejos  $MH_4$ , los átomos de hidrógeno se pueden coordinar al centro metálico como dos ligando dihidrógeno ( $H-H \cdots M \cdots H-H$ ) o como 4 ligandos hidruro para formar un tetrahidruro. También, se pueden coordinar al centro metálico, como dos ligandos hidruros y un ligando dihidrógeno ( $H-M-H \cdots H-H$ ). La coordinación del H-H al fragmento H-M-H puede ser: plana, de frente o perpendicular como se muestra en la Figura 27<sup>131</sup>.



**Figura 27:** Tipos de coordinación del ligando dihidrógeno a un dihidruro metálico.

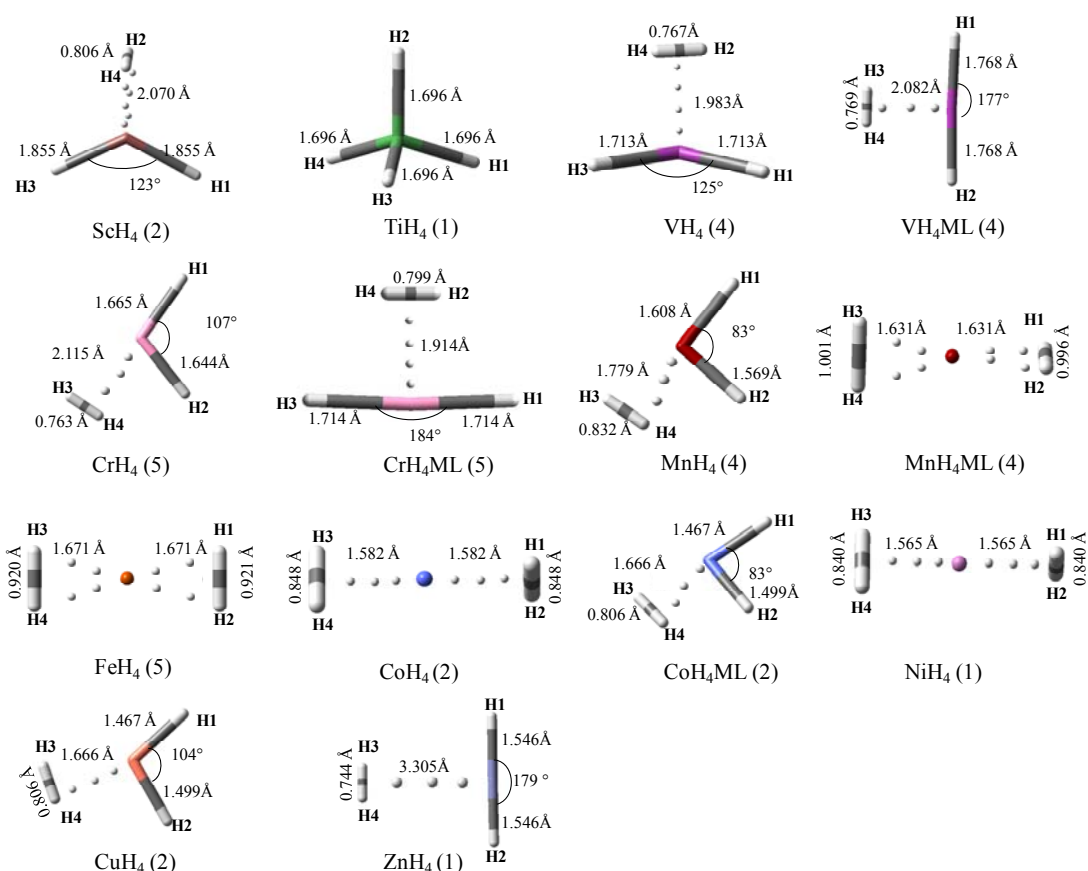
### Superficies de energía potencial de los $MH_4$ , M=Sc-Zn

#### Análisis geométrico de los complejos $MH_4$

Sobre las PESs de los  $MH_4$  de Sc, Ti, Fe, Ni, Cu y Zn localizamos un único punto estacionario (Figura 28). Los mínimos  $ScH_4$ ,  $CuH_4$  y  $ZnH_4$  son complejos dihidruro con un ligando dihidrógeno coordinado. En el complejo  $ScH_4$  la coordinación del  $H_2$  es perpendicular, mientras que en los complejos  $CuH_4$  y  $ZnH_4$  la coordinación

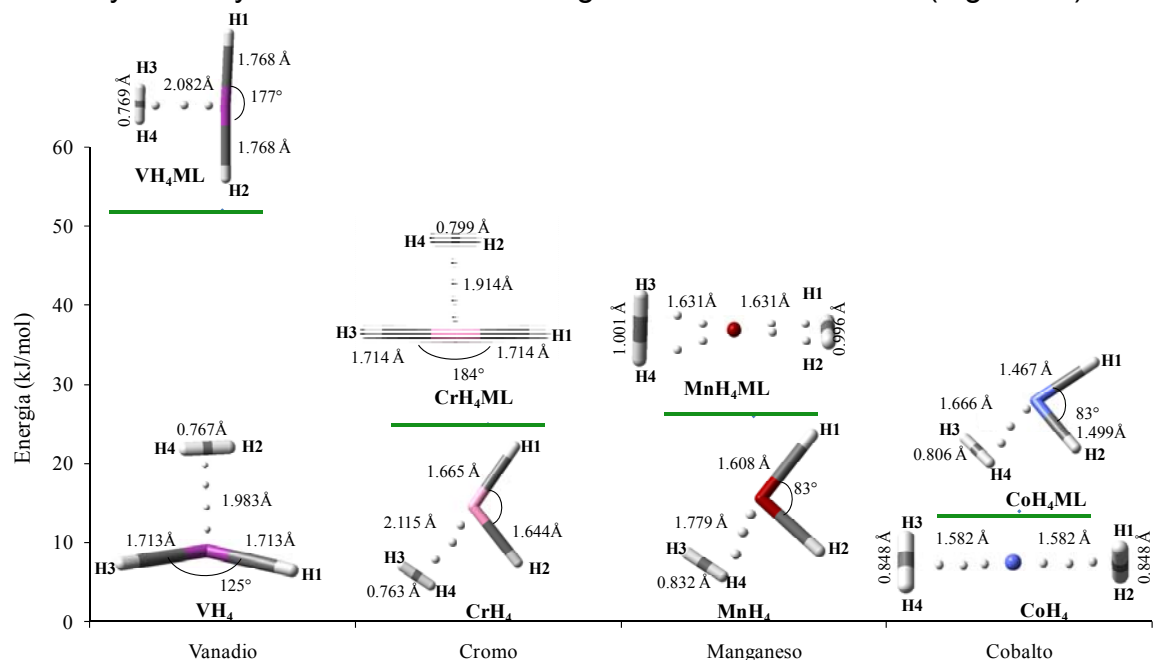
es plana (Figura 28). Como una consecuencia de la coordinación del ligando  $H_2$  al  $CuH_2$  para formar el  $CuH_4$  las longitudes de enlace Cu-H y el ángulo H-Cu-H disminuyen en 0.05 Å y  $18^\circ$ . El ángulo H-Zn-H así como las longitudes de enlace Zn-H en el  $ZnH_2$  no varían por la coordinación del  $H_2$  (Tabla 11 y Figura 28).

Los mínimos  $FeH_4$  y  $NiH_4$  son complejos di-dihidrógeno y el  $TiH_4$  es un tetrahidruro. Es importante mencionar que de todos los complejos  $MH_4$  del único que se conocen detalles de sus síntesis<sup>151</sup> y que ha sido objeto de por lo menos ocho estudios experimentales<sup>152,153</sup> y teóricos<sup>131,154-157</sup> es el del  $TiH_4$ . De los otros  $MH_4$  se desconocen sus características geométricas, así como las multiplicidades del estado electrónico fundamental. Nosotros calculamos la energía total de cada uno de los complejos  $MH_4$  con los valores de  $M$  mostrados en la Tabla 7. Por ejemplo, calculamos la energía total del complejo  $ScH_4$  con  $M=2$  y  $M=4$ . Encontramos que todos los complejos  $MH_4$ , excepto los de Ti, Ni y Zn, tienen multiplicidad de espín en el estado fundamental mayores a 1 (Figura 28-Anexo 4c).



**Figura 28:** Parámetros geométricos y valores de la multiplicidad de espín del estado fundamental (entre paréntesis) de los complejos  $MH_4$  (mínimos globales y locales (ML) localizados sobre las PESs de los  $MH_4$ ).

Sobre las PESs de los  $MH_4$  de V, Cr, Mn y Co localizamos dos mínimos. Entre un mínimo y otro hay una diferencia de energía inferior a 100 kJ/mol (Figura 29).



**Figura 29:** Diferencias de energía entre el mínimo global y el mínimo local (ML=Mínimo Local) localizados sobre las PESs  $VH_4$ ,  $CrH_4$ ,  $MnH_4$  y  $CoH_4$ .

### Análisis del enlace químico

El carácter dihidruro-dihidrógeno ( $H-M-H\cdots H-H$ ) de los complejos de  $MH_4$  con  $M=Sc$ , V, Cr, Cu y Zn y el de los complejos  $MnH_4$  y  $CoH_4ML$  fue confirmado por la presencia de un punto crítico de enlace (3,-1) en cada una de las dos interacciones M-H, otro en la interacción H-H, y otro entre el metal de transición y el ligando  $H_2$  o cada uno de los átomos de hidrógeno (Tabla 15).

Las interacciones M-H y  $M\cdots H-H$  son del tipo capa cerrada con valores de  $\nabla^2\rho(r)$  positivo. Todas, con excepción de las  $Sc\cdots H-H$ ,  $V\cdots H-H$  y  $Zn\cdots H-H$ , son capa cerrada intermedia con valores de  $H(r)$  entre -1.7 kJ/mol y -214.4 kJ/mol y de  $|V(r)|/G(r)$  entre 1 y 1.9. Las interacciones  $Sc\cdots H-H$ ,  $V\cdots H-H$  y  $Zn\cdots H-H$  son capa cerrada pura con valores de  $\nabla^2\rho(r)$  entre 0.003 u.a. y 0.039 u.a. y de  $H(r)$  entre 1.0 kJ/mol y 10.9 kJ/mol.

El carácter di-dihidrógeno ( $H-H\cdots M\cdots H-H$ ) de los complejos  $MnH_4ML$ ,  $FeH_4$ ,  $CoH_4$  y  $NiH_4$  se confirmó por la presencia de puntos críticos de enlace (3,-1) en cada una de las dos interacciones H-H, y otros entre el metal de transición y el ligando  $H_2$  ( $NiH_4$  y  $CoH_4$ ) o entre el metal de transición y cada uno de los átomos de

hidrógeno (FeH<sub>4</sub> y MnH<sub>4</sub>ML) (Figura 28 y Tabla 15). Todas las interacciones M···H-H presentes en los complejos di-dihidrógeno son capa cerrada intermedia.

| Complejos           | Descripción | $\rho(r)$ (u.a.) | $\nabla^2\rho(r)$ (u.a.) | $G(r)$ kJ/mol | $V(r)$ kJ/mol | $ V(r) /G(r)$ | $H(r)$ kJ/mol | $H(r)/\rho(r)$ |
|---------------------|-------------|------------------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| ScH <sub>4</sub>    | Sc-H1       | 0.074            | 0.067                    | 101.3         | -158.6        | 1.6           | -57.2         | -57.3          |
|                     | Sc-H2       | 0.074            | 0.067                    | 101.3         | -158.6        | 1.6           | -57.2         | -57.3          |
|                     | Sc···H4-H3  | 0.037            | 0.187                    | 115.0         | -107.4        | 0.9           | 7.7           | 7.6            |
|                     | Sc···H3-H4  | 0.037            | 0.187                    | 114.9         | -107.2        | 0.9           | 7.6           | 7.6            |
|                     | H3-H4       | 0.231            | -0.902                   | 35.9          | -663.9        | 18.5          | -628.1        | -628.3         |
| TiH <sub>4</sub>    | Ti-H1       | 0.109            | 0.013                    | 114.4         | -220.5        | 1.9           | -106.1        | -106.2         |
|                     | Ti-H2       | 0.109            | 0.013                    | 114.3         | -220.4        | 1.9           | -106.0        | -106.2         |
|                     | Ti-H3       | 0.109            | 0.012                    | 114.0         | -220.1        | 1.9           | -106.1        | -106.2         |
|                     | Ti-H4       | 0.109            | 0.013                    | 114.5         | -220.5        | 1.9           | -106.1        | -106.2         |
| VH <sub>4</sub>     | V-H1        | 0.091            | 0.127                    | 156.7         | -230.1        | 1.5           | -73.4         | -73.5          |
|                     | V-H2        | 0.091            | 0.127                    | 156.7         | -230.1        | 1.5           | -73.4         | -73.5          |
|                     | V···H3-H4   | 0.039            | 0.234                    | 142.8         | -131.9        | 0.9           | 10.9          | 10.9           |
|                     | H3-H4       | 0.257            | -1.186                   | 14.1          | -806.6        | 57.1          | -792.5        | -792.8         |
| VH <sub>4</sub> ML  | V-H1        | 0.078            | 0.164                    | 162.4         | -217.4        | 1.3           | -55.0         | -55.1          |
|                     | V-H2        | 0.078            | 0.164                    | 162.4         | -217.4        | 1.3           | -55.0         | -55.1          |
|                     | V···H3-H4   | 0.037            | 0.145                    | 93.3          | -91.7         | 1.0           | 1.6           | 1.6            |
|                     | H3-H4       | 0.255            | -1.184                   | 12.0          | -801.1        | 66.7          | -789.1        | -789.4         |
| CrH <sub>4</sub>    | Cr-H2       | 0.104            | 0.119                    | 172.5         | -267.0        | 1.5           | -94.4         | -94.5          |
|                     | Cr-H1       | 0.099            | 0.124                    | 169.0         | -256.7        | 1.5           | -87.8         | -87.9          |
|                     | Cr···H3-H4  | 0.035            | 0.158                    | 105.1         | -106.7        | 1.0           | -1.7          | -1.7           |
|                     | H3-H4       | 0.258            | -1.215                   | 10.9          | -819.3        | 75.0          | -808.4        | -808.7         |
| CrH <sub>4</sub> ML | Cr-H2       | 0.088            | 0.148                    | 170.1         | -243.0        | 1.4           | -72.9         | -73.0          |
|                     | Cr-H1       | 0.088            | 0.148                    | 170.1         | -243.0        | 1.4           | -72.9         | -73.0          |
|                     | Cr···H3-H4  | 0.051            | 0.239                    | 160.4         | -163.9        | 1.0           | -3.4          | -3.5           |
|                     | H3-H4       | 0.250            | -1.116                   | 17.2          | -766.7        | 44.5          | -749.4        | -749.7         |
| MnH <sub>4</sub>    | Mn-H2       | 0.119            | 0.129                    | 209.9         | -335.3        | 1.6           | -125.4        | -125.5         |
|                     | Mn-H1       | 0.111            | 0.119                    | 194.6         | -311.3        | 1.6           | -116.7        | -116.8         |
|                     | Mn···H4-H3  | 0.077            | 0.256                    | 218.9         | -269.6        | 1.2           | -50.7         | -50.8          |
|                     | H4-H3       | 0.220            | -0.768                   | 50.2          | -604.6        | 12.0          | -554.3        | -554.5         |
| MnH <sub>4</sub> ML | Mn···H1-H2  | 0.097            | 0.251                    | 247.0         | -329.0        | 1.3           | -82.1         | -82.2          |
|                     | Mn···H2-H1  | 0.097            | 0.255                    | 248.2         | -329.3        | 1.3           | -81.1         | -81.2          |
|                     | Mn···H4-H3  | 0.097            | 0.251                    | 246.9         | -329.2        | 1.3           | -82.2         | -82.3          |
|                     | Mn···H3-H4  | 0.097            | 0.255                    | 248.3         | -329.3        | 1.3           | -81.0         | -81.1          |
|                     | H1-H2       | 0.151            | -0.228                   | 86.6          | -322.9        | 3.7           | -236.3        | -236.5         |
|                     | H3-H4       | 0.152            | -0.236                   | 86.3          | -327.4        | 3.8           | -241.1        | -241.2         |
| FeH <sub>4</sub>    | Fe···H1-H2  | 0.091            | 0.281                    | 261.5         | -338.8        | 1.3           | -77.3         | -77.4          |
|                     | Fe···H2-H1  | 0.091            | 0.280                    | 261.4         | -338.8        | 1.3           | -77.4         | -77.5          |
|                     | Fe···H4-H3  | 0.091            | 0.281                    | 261.5         | -338.8        | 1.3           | -77.3         | -77.4          |
|                     | Fe···H3-H4  | 0.091            | 0.280                    | 261.4         | -338.8        | 1.3           | -77.4         | -77.5          |
|                     | H1-H2       | 0.178            | -0.422                   | 67.6          | -412.0        | 6.1           | -344.4        | -344.6         |
|                     | H3-H4       | 0.178            | -0.421                   | 67.7          | -411.5        | 6.1           | -343.8        | -344.0         |
| CoH <sub>4</sub>    | Co···H1-H2  | 0.111            | 0.386                    | 369.7         | -485.8        | 1.3           | -116.1        | -116.2         |
|                     | Co···H3-H4  | 0.111            | 0.387                    | 369.9         | -486.0        | 1.3           | -116.1        | -116.2         |
|                     | H1-H2       | 0.213            | -0.665                   | 68.4          | -573.1        | 8.4           | -504.7        | -504.9         |
|                     | H3-H4       | 0.213            | -0.665                   | 68.5          | -573.3        | 8.4           | -504.9        | -505.1         |
| CoH <sub>4</sub> ML | Co-H2       | 0.139            | 0.161                    | 286.0         | -466.5        | 1.6           | -180.5        | -180.6         |
|                     | Co-H1       | 0.131            | 0.166                    | 274.7         | -440.1        | 1.6           | -165.4        | -165.5         |
|                     | Co···H3-H4  | 0.083            | 0.340                    | 293.0         | -362.8        | 1.2           | -69.8         | -69.9          |
|                     | H1-H2       | 0.233            | -0.904                   | 42.3          | -678.2        | 16.0          | -635.9        | -636.2         |
| NiH <sub>4</sub>    | Ni···H1-H2  | 0.114            | 0.357                    | 374.0         | -513.9        | 1.4           | -139.9        | -140.0         |
|                     | Ni···H3-H4  | 0.114            | 0.357                    | 374.2         | -514.2        | 1.4           | -140.0        | -140.1         |
|                     | H1-H2       | 0.218            | -0.710                   | 63.8          | -593.6        | 9.3           | -529.8        | -530.0         |
|                     | H3-H4       | 0.218            | -0.710                   | 63.8          | -593.6        | 9.3           | -529.8        | -530.0         |
| CuH <sub>4</sub>    | Cu-H2       | 0.125            | 0.027                    | 232.0         | -446.4        | 1.9           | -214.4        | -214.5         |
|                     | Cu-H1       | 0.117            | 0.021                    | 212.6         | -411.2        | 1.9           | -198.7        | -198.8         |
|                     | Cu···H3-H4  | 0.051            | 0.160                    | 146.4         | -188.0        | 1.3           | -41.6         | -41.7          |
|                     | H3-H4       | 0.255            | -1.188                   | 11.7          | -803.5        | 68.5          | -791.7        | -792.0         |
| ZnH <sub>4</sub>    | Zn-H1       | 0.119            | 0.035                    | 227.7         | -432.6        | 1.9           | -204.9        | -205.0         |
|                     | Zn-H2       | 0.119            | 0.035                    | 227.6         | -432.5        | 1.9           | -204.9        | -205.0         |
|                     | Zn···H3-H4  | 0.003            | 0.008                    | 4.1           | -3.0          | 0.7           | 1.0           | 1.0            |
|                     | H3-H4       | 0.268            | -1.338                   | 0.1           | -878.4        | 7976.7        | -878.3        | -878.5         |

**Tabla 15:** Valores  $\rho(r)$ ,  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $G(r)$ ,  $V(r)$ ,  $H(r)$ ,  $|V(r)|/G(r)$  y  $H(r)/\rho(r)$  en el punto crítico de enlace (3,-1) de las interacciones M-H, M···H-H y H-H presentes en los

puntos estacionarios localizados sobre las PESs  $MH_4$  calculados usando UB3LYP/6-31+G(2d,p).

Por otra parte, las interacciones H-H presentes en el ligando dihidrógeno de los complejos  $H-M-H\cdots H-H$  y  $H-H\cdots M\cdots H-H$  son del tipo capa compartida pura con valores de  $\nabla^2\rho(r)$  entre -0.421 u.a. y -1.338 u.a. y de la relación  $|V(r)|/G(r)$  mayores a 6.

Los valores para la  $\rho(r)$  en el punto crítico de enlace (3,-1) de las interacciones M-H (con  $M=Mn, Co$  y  $Cu$ ) presentes en los fragmentos dihidruros de los complejos  $H-M-H\cdots H-H$  aumentan a medida que aumenta el número atómico del metal de transición. La  $\rho(r)$  en el punto crítico de enlace (3,-1) de las interacciones M-H con  $M=Mn, Co$  y  $Cu$  es mayor (0.111 u.a. $<\rho(r)<$ 0.139 u.a.) que la  $\rho(r)$  de las interacciones M-H con  $M=Sc, Ti, V$  y  $Cr$  (0.074 u.a. $<\rho(r)<$ 0.104 u.a.). Este resultado coincide con la tendencia encontrada en los complejos  $MH, MH_2$  y  $MH_3$  donde los valores de  $\rho(r)$  en el punto crítico de enlace (3,-1) de las interacciones metal de transición-hidrógeno aumentan a lo largo de periodo con excepción del  $ZnH$ .

### 3.3 Análisis quimiotopológico de los complejos $MH_n$ , $M=Sc-Zn$ y $n=1-4$

El conjunto de los  $MH_n$  está integrado por 44 complejos que corresponden a los mínimos localizados sobre las PESs de los  $MH_n$  (10  $MH$ , 10  $MH_2$ , 10  $MH_3$  y 14  $MH_4$ )<sup>h</sup>. Cada uno de estos complejos está definido por 11 propiedades fisicoquímicas (Tabla 8) calculadas con el nivel de teoría UB3LYP/6-31+G(2d,p). Para buscar las semejanzas entre los complejos  $MH_n$  hicimos 12 análisis de agrupamientos utilizando 3 funciones de similitud (distancias euclidiana, Manhattan y coeficiente coseno), y 4 metodologías de agrupamiento (unión sencilla, completa, promedio no ponderada y promedio ponderada). Como resultado obtuvimos 12 dendrogramas.

#### 3.3.1 Topología a partir de un dendrograma

Para cada dendrograma, y de acuerdo con lo descrito en la metodología, extrajimos los agrupamientos (C) y sus respectivas poblaciones  $\left(\prod_i |C_i|\right)$ .

<sup>h</sup> Los parámetros geométricos de los complejos  $MH$  y  $MH_2$  se presentan en las tablas 9 y 11, y los de los complejos  $MH_3$  y  $MH_4$  en las Figuras 25 y 28. En el anexo 1 se relacionan los valores de las 11 propiedades calculadas para cada uno de los complejos.

Calculamos el número de selección S y seleccionamos el valor de n para el que S es máximo. Con este valor, construimos las bases topológicas  $B_n$  para cada uno de los 12 dendrogramas (Anexos 5-15).

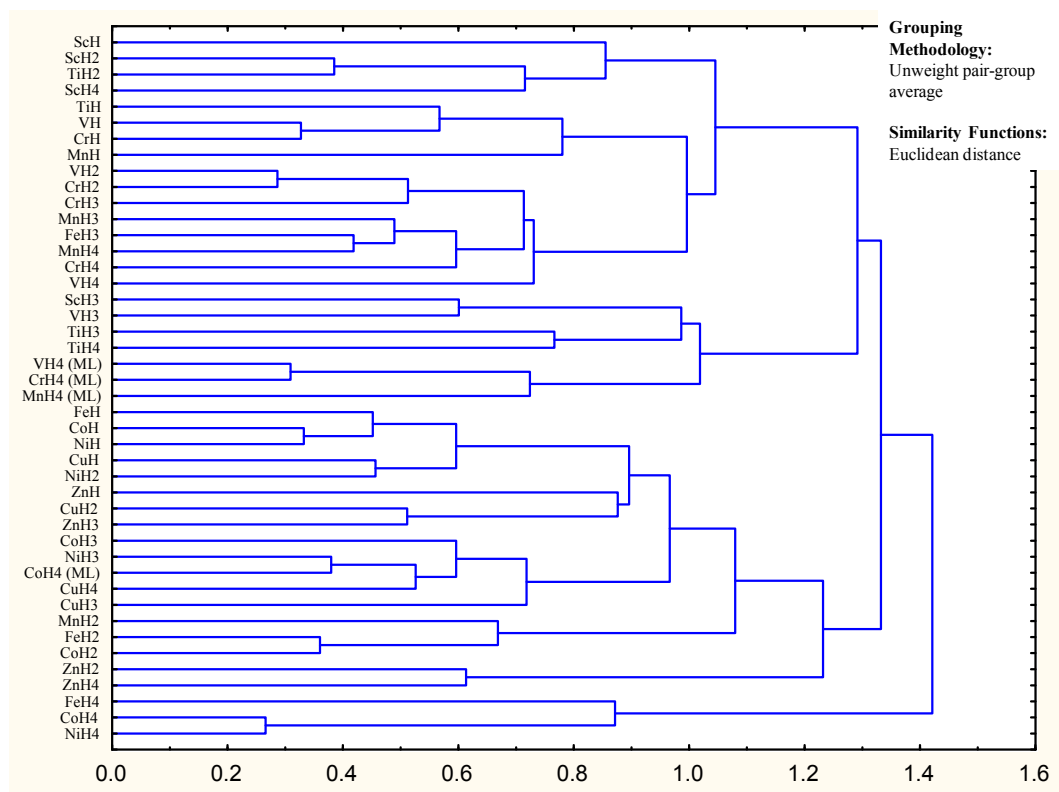
Los agrupamientos y las poblaciones correspondientes al dendrograma obtenido con la función de similitud distancia euclidiana y la metodología de agrupamiento unión promedio no ponderada (Figura 30) se muestran en la Tabla 16. El valor de n para el cual S es máximo es 4 (Tabla 16). Con este valor de n construimos la base topológica  $B_4$  que se incluye a continuación:

$$B_4 = \left\{ \begin{array}{l} (ScH, ScH_2, TiH_2, ScH_4), (TiH, VH, CrH, MnH), (VH_2, CrH_2, CrH_3), \\ (MnH_3, FeH_3, MnH_4, CrH_4), (VH_4), (ScH_3, VH_3, TiH_3, TiH_4), (VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML), \\ (FeH, CoH, NiH), (CuH, NiH_2), (ZnH, CuH_2, ZnH_3), (CoH_3, NiH_3, CoH_4ML, CuH_4), (CuH_3), \\ (MnH_2, FeH_2, CoH_2), (ZnH_2, ZnH_4), (FeH_4, CoH_4, NiH_4) \end{array} \right\}$$

La base topológica  $B_4$  está constituida por agrupamientos que tienen hasta 4 objetos (complejos). En esta base topológica se observan agrupamientos entre complejos  $MH_n$  donde M es Sc, Ti, V y Cr (señalados en color azul) y agrupamientos entre complejos  $MH_n$  donde M es Fe, Co, Ni y Cu (señalados en color amarillo). Los complejos de manganeso se agrupan con los complejos  $MH_n$  donde M es un metal con número atómico (Z) entre 22 y 24 o con los complejos de Fe y Co (ver agrupamientos señalados en colores naranja y rojo). Los complejos de  $ZnH_n$  se agrupan entre ellos mismos,  $\{ZnH_2$  y  $ZnH_4\}$ , o con el  $CuH_2$ ,  $\{ZnH, CuH_2, ZnH_3\}$ .

| n        | C  | $\Pi_i Ci $ | S        |
|----------|----|-------------|----------|
| 1        | 44 | 1           | 44       |
| 2        | 30 | 16384       | 491520   |
| 3        | 20 | 944784      | 18895680 |
| 4        | 15 | 2985984     | 44789760 |
| 5        | 14 | 2488320     | 34836480 |
| ⋮        | ⋮  | ⋮           | ⋮        |
| 41,42,43 | 2  | 123         | 246      |
| 44       | 1  | 44          | 44       |

**Tabla 16:** Valores de S para cada valor de n correspondientes al dendrograma de la figura 30.



**Figura 30:** Dendrograma de los complejos  $MH_n$  obtenido con la función de similitud euclidiana y con la metodología de agrupamiento unión promedio no ponderada.

Una vez que hemos dotado al conjunto de los complejos  $MH_n$  con una topología, estudiamos las propiedades topológicas clausura, frontera, interior y conjunto derivado de 10 subconjuntos  $MH_n$ , teniendo en cuenta que son 10 los metales de transición entre Sc y Zn.

**a) Propiedades topológicas de los complejos  $ScH_n$ ,  $A=\{ScH, ScH_2, ScH_3, ScH_4\}$**

Clausura de  $A = \{ScH, ScH_2, TiH_2, ScH_4, ScH_3, VH_3, TiH_3, TiH_4\}$

Frontera de  $A = \{ScH, ScH_2, TiH_2, ScH_4, ScH_3, VH_3, TiH_3, TiH_4\}$

Interior de  $A = \emptyset$

Conjunto derivado de  $A = \{ScH, ScH_2, TiH_2, ScH_4, VH_3, TiH_3, TiH_4\}$

El conjunto clausura, frontera y derivado de  $A$  tienen los mismos elementos. Es decir,  $\bar{A}=b(A)=A'$ . Sin embargo, su interior es vacío ( $\text{Int}(A)=\emptyset$ ). Estos resultados indican que los complejos  $TiH_2$ ,  $TiH_3$ ,  $TiH_4$  y  $VH_3$  tienen propiedades semejantes a

las de los complejos  $ScH_n$ . Y que los complejos  $ScH_n$  no tienen propiedades semejantes con los complejos  $MH_n$  donde M es un metal entre Cr y Zn.

**b) Propiedades topológicas de los complejos  $TiH_n$ ,  $B=\{TiH, TiH_2, TiH_3, TiH_4\}$**

Clausura de  $B = \{ScH, ScH_2, TiH_2, ScH_4, TiH, VH, CrH, MnH, ScH_3, VH_3, TiH_3, TiH_4\}$

Frontera de  $B = \{ScH, ScH_2, TiH_2, ScH_4, TiH, VH, CrH, MnH, ScH_3, VH_3, TiH_3, TiH_4\}$

Interior de  $B = \emptyset$

Conjunto derivado de  $B = \{ScH, ScH_2, ScH_4, VH, CrH, MnH, ScH_3, VH_3, TiH_3, TiH_4\}$

La clausura de  $B$  es el conjunto formado por los objetos de  $B \cup \{ScH, ScH_2, ScH_3, ScH_4, VH_3, VH, CrH, MnH\}$ . Esto indica que los complejos  $TiH_n$  tienen propiedades similares a las de los complejos  $ScH_n$ , al  $VH_3$  y a las de todos los monohidruros  $MH$  donde M es un metal entre Sc y Mn. El conjunto derivado de  $B$  está conformado por los objetos cuya vecindad contiene al menos un objeto que pertenece a  $B$  diferente de sí mismo. Por ejemplo el  $ScH$ ,  $ScH_2$  y  $ScH_4$  pertenecen al conjunto derivado porque su vecindad contiene al  $TiH_2$ , los monohidruros de V, Cr y Mn pertenecen al conjunto derivado porque su vecindad es el  $TiH$ , por último los complejos trihidruros de Sc y V pertenecen porque su vecindad contiene al  $TiH_3$  y  $TiH_4$ . En la frontera de  $B$  se encuentran todos los complejos  $MH_n$  donde M es Sc (un metal de transición ubicado al lado izquierdo del Ti en la tabla periódica), y algunos complejos  $MH_n$  donde M es V, Cr y Mn (metales ubicados al lado derecho del Ti en la tabla periódica).

**c) Propiedades topológicas de los complejos  $VH_n$ ,  $C=\{VH, VH_2, VH_3, VH_4, VH_4ML\}$**

Clausura de  $C =$

$\{TiH, VH, CrH, MnH, VH_2, CrH_2, CrH_3, ScH_3, VH_3, TiH_3, TiH_4, VH_4, VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML\}$

Frontera de  $C =$

$\{TiH, VH, CrH, MnH, VH_2, CrH_2, CrH_3, ScH_3, VH_3, TiH_3, TiH_4, VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML\}$

Interior de  $C = \{VH_4\}$

Conjunto derivado de  $C =$

$\{TiH, CrH, MnH, CrH_2, CrH_3, ScH_3, TiH_3, TiH_4, CrH_4ML, MnH_4ML\}$

La clausura de  $C$  está formada por los objetos de  $C \cup \{TiH, CrH, MnH, CrH_2, ScH_3, TiH_3, CrH_3, TiH_4, CrH_4ML, MnH_4ML\}$  lo que sugiere la existencia de relaciones entre los complejos  $VH_n$  y los complejos  $MH_n$  de su izquierda y de su derecha que tengan un M con número atómico mayor o igual que 21 pero inferior o igual a 25. Es importante mencionar que al igual que los

complejos  $TiH_n$  y  $ScH_n$ , los complejos  $VH_n$  no tienen propiedades semejantes con los complejos  $FeH_n$ ,  $CoH_n$ ,  $NiH_n$ ,  $CuH_n$  o  $ZnH_n$ .

**d) Propiedades topológicas de los complejos  $CrH_n$ ,  
 $D=\{CrH, CrH_2, CrH_3, CrH_4, CrH_4ML\}$**

Clausura de  $D = \{TiH, VH, CrH, MnH, VH_2, CrH_2, CrH_3, MnH_3, FeH_3, MnH_4, CrH_4, VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML\}$

Frontera de  $D = \{TiH, VH, CrH, MnH, VH_2, CrH_2, CrH_3, MnH_3, FeH_3, MnH_4, CrH_4, VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML\}$

Interior de  $D = \emptyset$

Conjunto derivado de  $D = \{TiH, VH, MnH, VH_2, CrH_2, CrH_3, MnH_3, FeH_3, MnH_4, VH_4ML, MnH_4ML\}$

Los complejos  $CrH_n$  no tienen propiedades semejantes con los complejos  $ScH_n$  pero sí, con algunos complejos  $MH_n$  de su izquierda ( $TiH, VH, VH_2, VH_4ML$ ), y con algunos de su derecha ( $MnH, MnH_3, FeH_3, MnH_4, MnH_4ML$ ).

**e) Propiedades topológicas de los complejos  $MnH_n$ ,  
 $E=\{MnH, MnH_2, MnH_3, MnH_4, MnH_4ML\}$**

Clausura de  $E =$

$\{TiH, VH, CrH, MnH, MnH_2, FeH_2, CoH_2, MnH_3, FeH_3, MnH_4, CrH_4, VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML\}$

Frontera de  $E =$

$\{TiH, VH, CrH, MnH, MnH_2, FeH_2, CoH_2, MnH_3, FeH_3, MnH_4, CrH_4, VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML\}$

Interior de  $E = \emptyset$

Conjunto derivado de  $E =$

$\{TiH, VH, CrH, FeH_2, CoH_2, MnH_3, FeH_3, MnH_4, CrH_4, VH_4ML, CrH_4ML\}$

La clausura de  $E$  está formada por los elementos de  $E \cup \{TiH, VH, CrH, FeH_2, CoH_2, FeH_3, CrH_4, VH_4ML, CrH_4ML\}$  lo que muestra que los complejos  $MnH_n$  tienen propiedades semejantes con algunos complejos  $MH_n$  de su izquierda (de acuerdo con la posición del Mn en la tabla periódica), y con algunos complejos de su derecha, como los  $FeH_n$  y  $CoH_n$ . También es evidente que no existen relaciones de vecindad entre los complejos  $MnH_n$  y los  $ScH_n$ ,  $NiH_n$ ,  $CuH_n$  y  $ZnH_n$ .

**f) Propiedades topológicas de los complejos  $FeH_n$ ,  
 $F=\{FeH, FeH_2, FeH_3, FeH_4\}$**

Clausura de  $F =$

$\{FeH, CoH, NiH, MnH_2, FeH_2, CoH_2, MnH_3, FeH_3, MnH_4, CrH_4, FeH_4, CoH_4, NiH_4\}$

Frontera de  $F =$

$\{FeH, CoH, NiH, MnH_2, FeH_2, CoH_2, MnH_3, FeH_3, MnH_4, CrH_4, FeH_4, CoH_4, NiH_4\}$

Interior de  $F = \emptyset$

Conjunto derivado de  $F = \{CoH, NiH, MnH_2, CoH_2, MnH_3, MnH_4, CrH_4, CoH_4, NiH_4\}$

La clausura de  $F$  está formada por los objetos de  $F \cup \{CoH, NiH, MnH_2, CoH_2, MnH_3, MnH_4, CrH_4, CoH_4, NiH_4\}$  lo que sugiere que entre los complejos  $FeH_n$  y los complejos  $CrH_4, MnH_2, MnH_3, MnH_4, CoH, NiH, CoH_2, CoH_4,$  y  $NiH_4$  existen relaciones de vecindad. Pero no, entre los complejos  $FeH_n$  y los complejos  $Sch_n, TiH_n, VH_n, CuH_n$  y  $ZnH_n$ .

#### **g) Propiedades topológicas de los complejos $CoH_n$ , $G=\{CoH, CoH_2, CoH_3, CoH_4, CoH_4ML\}$**

Clausura de  $G =$

$\{FeH, CoH, NiH, MnH_2, FeH_2, CoH_2, CoH_3, NiH_3, CoH_4ML, CuH_4, FeH_4, CoH_4, NiH_4\}$

Frontera de  $G =$

$\{FeH, CoH, NiH, MnH_2, FeH_2, CoH_2, CoH_3, NiH_3, CoH_4ML, CuH_4, FeH_4, CoH_4, NiH_4\}$

Interior de  $G = \emptyset$

Conjunto derivado de  $G =$

$\{FeH, NiH, MnH_2, FeH_2, CoH_3, NiH_3, CoH_4ML, CuH_4, FeH_4, NiH_4\}$

La clausura y la frontera de  $G$  es la misma, y es el conjunto formado por  $G \cup \{FeH, CoH, MnH_2, FeH_2, NiH_3, CuH_4, FeH_4, NiH_4\}$ . Esto indica que los complejos  $CoH_n$  tienen propiedades semejantes a las del monohidruro de Fe, a las del dihidruro de Mn y a las de los complejos  $NiH_3, FeH_4, CuH_4$  y  $NiH_4$ . Por otra parte, es evidente que los complejos  $CoH_n$  no tienen propiedades semejantes con ninguno de los complejos de  $Sch_n, TiH_n, VH_n$  y  $CrH_n$ .

#### **h) Propiedades topológicas de los complejos $NiH_n$ , $H=\{NiH, NiH_2, NiH_3, NiH_4\}$**

Clausura de  $H =$

$\{FeH, CoH, NiH, CuH, NiH_2, CoH_3, NiH_3, CoH_4ML, CuH_4, FeH_4, CoH_4, NiH_4\}$

Frontera de  $H =$

$\{FeH, CoH, NiH, CuH, NiH_2, CoH_3, NiH_3, CoH_4ML, CuH_4, FeH_4, CoH_4, NiH_4\}$

Interior de  $H = \emptyset$

Conjunto derivado de  $H = \{FeH, CoH, CuH, CoH_3, CoH_4ML, CuH_4, FeH_4, CoH_4\}$

Estos resultados muestran que los vecinos de los complejos  $NiH_n$  son complejos  $MH_n$  formados por los vecinos del elemento Ni en la tabla periódica. Por otra parte es evidente que no hay relaciones de vecindad entre los complejos  $NiH_n$  y los complejos  $ScH_n$ ,  $TiH_n$ ,  $VH_n$ ,  $CrH_n$ ,  $MnH_n$  y  $ZnH_n$  pero sí con los complejos  $MH_n$  de Co, Fe y Cu.

**i) Propiedades topológicas de los complejos  $CuH_n$ ,  
 $I=\{CuH, CuH_2, CuH_3, CuH_4\}$**

Clausura de  $I = \{CuH, NiH_2, ZnH, CuH_2, ZnH_3, CuH_3, CoH_3, NiH_3, CoH_4ML, CuH_4\}$

Frontera de  $I = \{CuH, NiH_2, ZnH, CuH_2, ZnH_3, CoH_3, NiH_3, CoH_4ML, CuH_4\}$

Interior de  $I = \{CuH_3\}$

Conjunto derivado de  $I = \{NiH_2, ZnH, ZnH_3, CoH_3, NiH_3, CoH_4ML\}$

Los complejos  $CuH_n$  son los únicos complejos  $MH_n$  que tienen propiedades similares a las de los complejos  $ZnH_n$ . Estos, no se relacionan con los complejos  $MH_n$  de Sc, Ti, V, Cr, Mn y Fe pero sí tienen propiedades similares a las de los complejos  $MH_n$  de Ni y Co.

**j) Propiedades topológicas de los complejos  $ZnH_n$ ,  
 $J=\{ZnH, ZnH_2, ZnH_3, ZnH_4\}$**

Clausura de  $J = \{ZnH, CuH_2, ZnH_3, ZnH_2, ZnH_4\}$

Frontera de  $J = \{ZnH, CuH_2, ZnH_3\}$

Interior de  $J = \{ZnH_2, ZnH_4\}$

Conjunto derivado de  $J = \{ZnH, CuH_2, ZnH_3, ZnH_2, ZnH_4\}$

El interior de  $J$  no contiene a todos los elementos de  $J$ , lo que indica que no pertenecen a  $J$ , pero que tienen propiedades similares a las de ellos. La clausura, frontera y conjunto derivado de  $J$  contienen al complejo  $CuH_2$ , indicando que este es el único complejo que tiene propiedades semejantes a las de los  $ZnH_n$ . A pesar de que hasta el momento los complejos de Zinc con tres y cuatro átomos de hidrógeno no han sido sintetizados se podría predecir que estos tendrán características similares a las de los complejos  $CuH_2$ ,  $ZnH$  y  $ZnH_2$ .

Como se mencionó al finalizar la sección 3.3 obtuvimos 12 dendrogramas y para cada uno de ellos determinamos los agrupamientos y su población y el valor de  $n$  para el cual  $S$  máximo. Con este valor de  $n$  construimos la base topológica para cada uno de ellos. En la sección 3.3.1 mostramos los resultados para un dendrograma de los 12. Puesto que seleccionar uno de los 12 dendrogramas como representativo de todos introduce un elemento de arbitrariedad hicimos el análisis topológico del árbol consensual regla de la mayoría (Figura 31) teniendo en cuenta que este muestra las características comunes en los 12 dendrogramas.

### 3.3.2 Topología a partir de un árbol consensual

El árbol consensual regla de la mayoría y sus frecuencias de agrupamiento se muestran en la Figura 31. Este árbol consensual (Figura 31) no puede ser denominado dendrograma, debido a que tiene vértices de grado superior a tres. Por ello llamaremos a los dendrogramas y a los árboles consensuales, árboles. Para el árbol de la Figura 31 extrajimos los agrupamientos y su respectiva población. Determinamos el valor de  $n$  para el cual  $S$  es máximo y construimos la base topológica. En este caso la base topológica es  $B5$ :

$$B5 = \left\{ \begin{array}{l} \{ScH\}, \{TiH, VH, CrH\}, \{ScH_2, TiH_2\}, \{VH_2, CrH_2\}, \{CrH_3\}, \{FeH, CoH, NiH, CuH, NiH_2\} \\ \{CoH_3, NiH_3, CoH_4ML, CuH_4, CuH_3\}, \{CuH_2, ZnH_3\}, \{ZnH\}, \{ZnH_2, ZnH_4\}, \{MnH_3, FeH_3, MnH_4\} \\ \{CrH_4\}, \{VH_4\}, \{MnH_2, FeH_2, CoH_2\}, \{ScH_4\}, \{MnH\}, \{VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML\}, \\ \{ScH_3, VH_3\}, \{TiH_3, TiH_4\}, \{FeH_4, CoH_4, NiH_4\} \end{array} \right\}$$

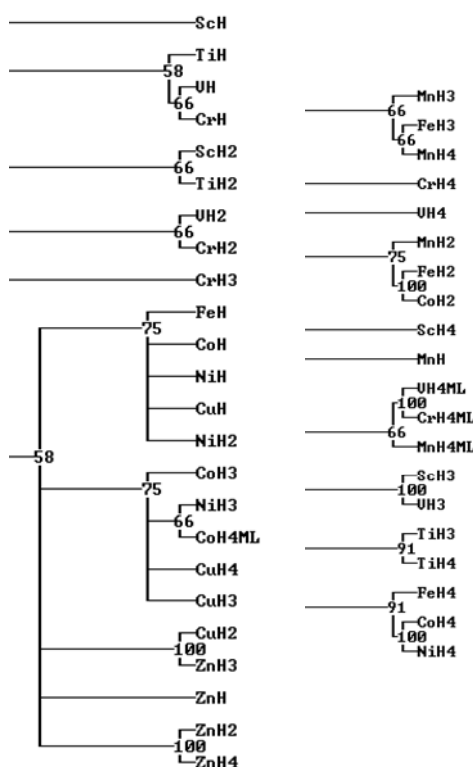
Las propiedades topológicas clausura, adherencia, frontera, conjunto derivado e interior de los subconjuntos A-J se analizan a continuación.

#### a) Propiedades topológicas de los complejos $ScH_n$ , $A=\{ScH, ScH_2, ScH_3, ScH_4\}$

Clausura de  $A = \{ScH, ScH_2, TiH_2, ScH_3, VH_3, ScH_4\}$   
 Frontera de  $A = \{ScH_2, TiH_2, ScH_3, VH_3\}$   
 Interior de  $A = \{ScH, ScH_4\}$   
 Conjunto derivado de  $A = \{TiH_2, VH_3\}$

#### b) Propiedades topológicas de los complejos $TiH_n$ , $B=\{TiH, TiH_2, TiH_3, TiH_4\}$

Clausura de  $B = \{TiH, VH, CrH, ScH_2, TiH_2, TiH_3, TiH_4\}$   
 Frontera de  $B = \{TiH, VH, CrH, ScH_2, TiH_2\}$   
 Interior de  $B = \{TiH_3, TiH_4\}$   
 Conjunto derivado de  $B = \{VH, CrH, TiH_3, TiH_4\}$



**Figura 31:** Árbol consensual de la regla de mayoría con sus frecuencias de agrupamiento.

**c) Propiedades topológicas de los complejos  $VH_n$ ,  
 $C=\{VH, VH_2, VH_3, VH_4, VH_4ML\}$**

Clausura de  $C = \{TiH, VH, CrH, VH_2, CrH_2, ScH_3, VH_3, VH_4, VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML\}$

Frontera de  $C = \{TiH, VH, CrH, VH_2, CrH_2, ScH_3, VH_3, VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML\}$

Interior de  $C = \{VH_4\}$

Conjunto derivado de  $C = \{TiH, CrH, CrH_2, ScH_3, CrH_4ML, MnH_4ML\}$

**d) Propiedades topológicas de los complejos  $CrH_n$ ,  
 $D=\{CrH, CrH_2, CrH_3, CrH_4, CrH_4ML\}$**

Clausura de  $D = \{TiH, VH, CrH, VH_2, CrH_2, CrH_3, CrH_4, VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML\}$

Frontera de  $D = \{TiH, VH, CrH, VH_2, CrH_2, VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML\}$

Interior de  $D = \{CrH_3, CrH_4\}$

Conjunto derivado de  $D = \{TiH, VH, VH_2, VH_4ML, MnH_4ML\}$

**e) Propiedades topológicas de los complejos  $MnH_n$ ,  
 $E=\{MnH, MnH_2, MnH_3, MnH_4, MnH_4ML\}$**

Clausura de E =  
 $\{\text{MnH}, \text{MnH}_2, \text{FeH}_2, \text{CoH}_2, \text{MnH}_3, \text{FeH}_3, \text{MnH}_4, \text{VH}_4\text{ML}, \text{CrH}_4\text{ML}, \text{MnH}_4\text{ML}\}$   
 Frontera de E =  $\{\text{MnH}_2, \text{FeH}_2, \text{CoH}_2, \text{MnH}_3, \text{FeH}_3, \text{MnH}_4, \text{VH}_4\text{ML}, \text{CrH}_4\text{ML}, \text{MnH}_4\text{ML}\}$   
 Interior de E =  $\{\text{MnH}\}$   
 Conjunto derivado de E =  $\{\text{FeH}_2, \text{CoH}_2, \text{MnH}_3, \text{FeH}_3, \text{MnH}_4, \text{VH}_4\text{ML}, \text{CrH}_4\text{ML}\}$

**f) Propiedades topológicas de los complejos  $\text{FeH}_n$ ,  
 $F = \{\text{FeH}, \text{FeH}_2, \text{FeH}_3, \text{FeH}_4\}$**

Clausura de F =  
 $\{\text{FeH}, \text{CoH}, \text{NiH}, \text{CuH}, \text{NiH}_2, \text{MnH}_2, \text{FeH}_2, \text{CoH}_2, \text{MnH}_3, \text{FeH}_3, \text{MnH}_4, \text{FeH}_4, \text{CoH}_4, \text{NiH}_4\}$   
 Frontera de F =  
 $\{\text{FeH}, \text{CoH}, \text{NiH}, \text{CuH}, \text{NiH}_2, \text{MnH}_2, \text{FeH}_2, \text{CoH}_2, \text{MnH}_3, \text{FeH}_3, \text{MnH}_4, \text{FeH}_4, \text{CoH}_4, \text{NiH}_4\}$   
 Interior de F =  $\emptyset$   
 Conjunto derivado de F =  $\{\text{CoH}, \text{NiH}, \text{CuH}, \text{NiH}_2, \text{MnH}_2, \text{CoH}_2, \text{MnH}_3, \text{MnH}_4, \text{CoH}_4, \text{NiH}_4\}$

**g) Propiedades topológicas de los complejos  $\text{CoH}_n$ ,  
 $G = \{\text{CoH}, \text{CoH}_2, \text{CoH}_3, \text{CoH}_4, \text{CoH}_4\text{ML}\}$**

Clausura de G =  
 $\{\text{FeH}, \text{CoH}, \text{NiH}, \text{CuH}, \text{NiH}_2, \text{MnH}_2, \text{FeH}_2, \text{CoH}_2, \text{CoH}_3, \text{NiH}_3, \text{CoH}_4\text{ML}, \text{CuH}_4, \text{CuH}_3, \text{FeH}_4, \text{CoH}_4, \text{NiH}_4\}$   
 Frontera de G =  
 $\{\text{FeH}, \text{CoH}, \text{NiH}, \text{CuH}, \text{NiH}_2, \text{MnH}_2, \text{FeH}_2, \text{CoH}_2, \text{CoH}_3, \text{NiH}_3, \text{CoH}_4\text{ML}, \text{CuH}_4, \text{CuH}_3, \text{FeH}_4, \text{CoH}_4, \text{NiH}_4\}$   
 Interior de G =  $\emptyset$   
 Conjunto derivado de G =  
 $\{\text{FeH}, \text{NiH}, \text{CuH}, \text{NiH}_2, \text{MnH}_2, \text{FeH}_2, \text{CoH}_3, \text{NiH}_3, \text{CoH}_4\text{ML}, \text{CuH}_4, \text{CuH}_3, \text{FeH}_4, \text{NiH}_4\}$

**h) Propiedades topológicas de los complejos  $\text{NiH}_n$ ,  
 $H = \{\text{NiH}, \text{NiH}_2, \text{NiH}_3, \text{NiH}_4\}$**

Clausura de H =  
 $\{\text{FeH}, \text{CoH}, \text{NiH}, \text{CuH}, \text{NiH}_2, \text{CoH}_3, \text{NiH}_3, \text{CoH}_4\text{ML}, \text{CuH}_4, \text{CuH}_3, \text{FeH}_4, \text{CoH}_4, \text{NiH}_4\}$   
 Frontera de H =  
 $\{\text{FeH}, \text{CoH}, \text{NiH}, \text{CuH}, \text{NiH}_2, \text{CoH}_3, \text{NiH}_3, \text{CoH}_4\text{ML}, \text{CuH}_4, \text{CuH}_3, \text{FeH}_4, \text{CoH}_4, \text{NiH}_4\}$   
 Interior de H =  $\emptyset$   
 Conjunto derivado de H =  
 $\{\text{FeH}, \text{CoH}, \text{NiH}, \text{CuH}, \text{NiH}_2, \text{CoH}_3, \text{CoH}_4\text{ML}, \text{CuH}_4, \text{CuH}_3, \text{FeH}_4, \text{CoH}_4\}$

**i) Propiedades topológicas de los complejos  $\text{CuH}_n$ ,  
 $I = \{\text{CuH}, \text{CuH}_2, \text{CuH}_3, \text{CuH}_4\}$**

Clausura de I =

$\{\text{FeH}, \text{CoH}, \text{NiH}, \text{CuH}, \text{NiH}_2, \text{CuH}_2, \text{ZnH}_3, \text{CoH}_3, \text{NiH}_3, \text{CoH}_4\text{ML}, \text{CuH}_4, \text{CuH}_3\}$

Frontera de I =

$\{\text{FeH}, \text{CoH}, \text{NiH}, \text{CuH}, \text{NiH}_2, \text{CuH}_2, \text{ZnH}_3, \text{CoH}_3, \text{NiH}_3, \text{CoH}_4\text{ML}, \text{CuH}_4, \text{CuH}_3\}$

Interior de I =  $\emptyset$

Conjunto derivado de I =  $\{\text{FeH}, \text{CoH}, \text{NiH},$

$\text{NiH}_2, \text{ZnH}_3, \text{CoH}_3, \text{NiH}_3, \text{CoH}_4\text{ML}, \text{CuH}_4, \text{CuH}_3\}$

**j) Propiedades topológicas de los complejos  $\text{ZnH}_n$ ,  
 $J=\{\text{ZnH}, \text{ZnH}_2, \text{ZnH}_3, \text{ZnH}_4\}$**

Clausura de J =  $\{\text{ZnH}, \text{ZnH}_2, \text{ZnH}_4, \text{CuH}_2, \text{ZnH}_3\}$

Frontera de J =  $\{\text{CuH}_2, \text{ZnH}_3\}$

Interior de J =  $\{\text{ZnH}, \text{ZnH}_2, \text{ZnH}_4\}$

Conjunto derivado de J =  $\{\text{ZnH}_2, \text{ZnH}_4, \text{ZnH}_3\}$

Al comparar las propiedades topológicas obtenidas utilizando el árbol consensual de la Figura 31 y el árbol de la Figura 30 es evidente que el conjunto de los complejos  $\text{MH}_n$  tiene una estructura matemática subyacente, la cual se fundamenta en las propiedades físico-químicas de los complejos. Esta estructura, obtenida mediante la quimiotopología, muestra que las relaciones de vecindad que existen en los elementos de transición del cuarto periodo se reflejan también en sus complejos  $\text{MH}_n$ .

El conjunto de los complejos  $\text{MH}_n$  se divide en dos conjuntos,  $\{\text{ScH}_n, \text{TiH}_n, \text{VH}_n, \text{CrH}_n\}$  y  $\{\text{FeH}_n, \text{CoH}_n, \text{NiH}_n, \text{CuH}_n\}$ , tales que ninguno de los complejos  $\text{MH}_n$  de uno de ellos comparte propiedades con los complejos  $\text{MH}_n$  del otro. Estos resultados indican que la clasificación de los metales de transición en metales tempranos (Sc, Ti, V y Cr) y tardíos (Fe, Co, Ni y Cu) citada por varios autores antes de esta investigación se cumple no solo para los elementos, sino también para sus complejos  $\text{MH}_n$ . Además que los elementos  $\text{MnH}_n$  hacen parte de la frontera de los  $\text{MH}_n$  tempranos y los  $\text{MH}_n$  tardíos, mientras que la frontera de los  $\text{ZnH}_n$  es únicamente el  $\text{CuH}_2$ .

## 4 CONCLUSIONES

El análisis quimitopológico de los complejos  $MH_n$  muestra que:

1. Las relaciones de vecindad entre los metales de transición del cuarto periodo son transferibles a sus complejos  $MH_n$ ,  $n=1-4$ . Este es el primer estudio quimitopológico que muestra esta transferibilidad de relaciones de vecindad entre los elementos y sus compuestos.

- Nuestros resultados confirman la hipótesis de Villaveces, de que “el conjunto de las sustancias parece ser un espacio topológico”.
- Los complejos  $MH_n$  se dividen en complejos  $MH_n$  tempranos y  $MH_n$  tardíos. Dentro del primer grupo de los  $MH_n$  están los complejos  $ScH_n$ ,  $TiH_n$ ,  $VH_n$  y  $CrH_n$ , y dentro del segundo los complejos  $FeH_n$ ,  $CoH_n$ ,  $NiH_n$  y  $CuH_n$ . Esta clasificación basada en 11 propiedades fisicoquímicas calculadas teóricamente (UB3LYP/6-31+G(2d,p)) coincide con la propuesta por diversos autores.
- La confirmación de resultados ya predichos mediante el análisis quimitopológico, es una muestra de la importancia de esta investigación y a su vez un incentivo para estudiar empíricamente otras semejanzas encontradas en este trabajo. Por ejemplo, aquellas que existen entre el  $ZnH_3$  y el  $CuH_2$ , entre el  $ZnH_2$  y el  $ZnH_4$  y las encontradas entre los complejos  $MnH_n$  y los complejos  $VH_n$  y  $CrH$ , o entre los complejos  $MnH_n$  y los complejos  $FeH_n$  y  $CoH_n$ .

Del estudio de las superficies de energía potencial  $MH_n$  donde M es un metal de transición del cuarto periodo y n varía entre 1 y 4 podemos concluir:

2. En los complejos  $H-M\cdots H-H$ , con  $M=Mn-Cu$  ocurre un proceso de intercambio de átomos de hidrógeno entre los ligandos hidruro y dihidrógeno. Este proceso se da a través de la elongación del enlace H-H del ligando  $H_2$ , el acercamiento entre uno de los átomos del ligando  $H_2$  y el átomo de hidrógeno del ligando monohidruro vía un estado de transición  $MH_3$ . Un proceso similar ha sido encontrado experimentalmente en el complejo  $[CpM(\eta^2-H_2)(H)_4(PH_3)^+]$ .

- Los monohidruros de Mn, Fe, Co, Ni y Cu con el  $H_2$  forman complejos  $H-M\cdots H-H$ ; mientras que los monohidruros de Sc, Ti, V, Cr y Zn con el  $H_2$  forman trihidruros. Los complejos  $H-M\cdots H-H$  son complejos dihidrógeno con base en la longitud de enlace hidrógeno–hidrógeno.

- Los dihidruros de metales de transición forman complejos dihidrógeno con el ligando  $H_2$ , con excepción del  $H-Ti-H$ . Los dihidruros de Fe y Ni en presencia del ligando  $H_2$  forman complejos di-dihidrógeno ( $H-H \cdots M \cdots H-H$ ); mientras que los de Sc, V, Cr, Cu y Zn coordinan un ligando  $H_2$  y forman complejos  $H-M-H \cdots H-H$ . Los dihidruros de Mn y Co pueden formar bien sea complejos  $H-H \cdots M \cdots H-H$  o  $H-M-H \cdots H-H$  con una diferencia de energía inferior entre ellos a 26 kJ/mol.

Sobre la caracterización de las interacciones metal de transición–hidrógeno presentes en los complejos  $MH_n$  encontramos que:

3. Las interacciones M-H y  $M \cdots H-H$  de los complejos  $MH_n$  son del tipo capa cerrada con valores de  $\nabla^2\rho(r)>0$  y las interacciones H-H son de capa compartida con valores de  $\nabla^2\rho(r)<0$ . Cuando se consideran los valores de las relaciones  $H(r)/\rho(r)$  y  $|V(r)|/G(r)$ , las interacciones de capa cerrada M-H se puede precisar que son de tipo capa cerrada intermedia ( $|V(r)|/G(r)$  entre 1.2 y 1.9) y que las interacciones H-H son de tipo capa compartida pura ( $|V(r)|/G(r)>6$ ).

## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> Villaveces, J. L. Revista Colombiana de Filosofía de la Ciencia, 1 **(2000)** 9.
- <sup>2</sup> Asimov, I.; Walz-Chojnacki, G.; Reddy, F. Discovering Comets & Meteors (Isaac Asimov's New Library of the Universe), United states, Gareth Stevens Pub, **2001**, p. 31.
- <sup>3</sup> Villaveces, J. L. Química y complejidad, Universidad Externado de Colombia, Bogotá, **2005**. En: <http://www.scribd.com/doc/3811093/Quimica-y-Complejidad-AMD>
- <sup>4</sup> Restrepo, G.; Mesa, H.; Llanos, E.; Villaveces, J. L. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 44 **(2004)** 68.
- <sup>5</sup> Frisch, M. J. et al. Gaussian 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- <sup>6</sup> Bader, R.F.W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford **(1990)**.
- <sup>7</sup> Uribe, E. A.; Daza, M. C.; Villaveces, J. L. Chem. Phys. Lett. 490 **(2010)** 143.
- <sup>8</sup> Bayse, C. A.; Hall, M. B.; Pleune, B.; Poli, R. Organometallics 17 **(1998)** 4309.
- <sup>9</sup> Villaveces, J. L. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales 15 **(1984)** 113.
- <sup>10</sup> Schwarz, W. H. E. Theor. Chem. Acc. 105 **(2001)** 271.
- <sup>11</sup> Hendry, R. F. Chapter 12: The Chemical Bond: Structure, Energy and Explanation **(2009)** 117.
- <sup>12</sup> Thomson, J. J. Phil. Mag. 7 **(1904)** 237.
- <sup>13</sup> Abbe, R. (1904). Zeitschrift für anorganische Chemie 39 **(1904)** 330.
- <sup>14</sup> Kossel, W. Annalen der Physik 49 **(1916)** 229. En: <http://www.chemteam.info/Chem-History/Kossel-1916.html>
- <sup>15</sup> Lewis, G. N. J. Am. Chem. Soc. 38 **(1916)** 762.
- <sup>16</sup> Lewis, G. N. Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Dover Publications Inc., New York, **1966**.
- <sup>17</sup> Huheey J. E.; Keiter E. A.; Keiter R. L. Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad, Oxford University Press, México D.F., cuarta edición, **1997**.
- <sup>18</sup> a) Heitler, W.; London, F. Z. Phys. 44 **(1927)** 455. b) Eyring, H.; Polanyi, M. Z. Phys. Chem. B. 12 **(1931)** 279.
- <sup>19</sup> Bethe, H. Ann. Phys. 3 **(1929)** 135.
- <sup>20</sup> Van Vleck, J. H. J. Chem. Phys. 3 **(1935)** 803.
- <sup>21</sup> Schlafer, H. L.; Gliemann, G.; Basic Principles of Ligand Field Theory, Wiley-Interscience, New York, **1969**, p. 17.
- <sup>22</sup> Ballhausen, C. J. J. Chem. Edu. 56 **(1979)** 194.
- <sup>23</sup> Hohenberg, K.; Kohn, W. Phys. Rev. 136 **(1964)** B864.
- <sup>24</sup> Parr, R. G.; Yang, W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford, University Press, New York, **1989**.

- <sup>25</sup> a) Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. *J. Chem. Phys.* 68 **(1978)** 3801. b) Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 105 **(1983)** 7512. c) Parr, R. G.; Von Szentpaly, L.; Liu, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* 121 **(1999)** 1922. d) Parr, R. G.; Yange, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* 106 **(1984)** 4049.
- <sup>26</sup> Lozada, A. Tesis: Estabilidad energética y estructural de las interacciones entre el oxígeno singulete y el 1,4-pentadieno, Universidad Industrial de Santander, **2008**, p. 3-10.
- <sup>27</sup> Villaveces, J. L. *Revista Ciencia y Tecnología* 9 **(2001)** 108.
- <sup>28</sup> Kubas, G. J. *PNAS*. 104 **(2007)** 6901.
- <sup>29</sup> Gagliardi, L.; Pyykkö, P. *J. Am. Chem. Soc.* 126 **(2004)** 15014.
- <sup>30</sup> Íñiguez J.; Zhou W.; Yildirim T. *Chem. Phys. Lett.* 444 **(2007)** 140.
- <sup>31</sup> Yildirim T.; Íñiguez J. Ciraci S. *Phys. Rev. B* 72 **(2005)** 153403.
- <sup>32</sup> Brestensky, D. M.; Huseland, D. E.; McGettigan, C.; Stryker, J. M. *Tetrahedron Lett.* 29 **(1988)** 3749.
- <sup>33</sup> Brestensky, D. M.; Stryker, J. M. *Tetrahedron Lett.* 30 **(1989)** 5677.
- <sup>34</sup> Chen, J. X.; Daeuble, J. F.; Brestensky, D. M.; Stryker, J. M. *Tetrahedron* 56 **(2000)** 2153.
- <sup>35</sup> Lipshutz, B. H.; Chrisman, W.; Noson, K. J. *Organometal. Chem.* 624 **(2001)** 367.
- <sup>36</sup> Ren, Y.; Xu, X.; Sun, K. y Xu J. *Tetrahedron: Asymmetry* 16 **(2005)** 4010.
- <sup>37</sup> Bäckvall, J. J. *Organometal Chem.* 652 **(2002)** 105.
- <sup>38</sup> Maseras, F.; Llédos, A.; Clot, E.; Eisenstein, O. *Chem. Rev.* 100 **(2000)** 601.
- <sup>39</sup> Hieber, W.; Leuter, F. *Naturwissenschaften* 19 **(1931)** 360.
- <sup>40</sup> Crabtree, R. H. Fajarnes, E. P. *Química organometálica de los metales de transición*, Universitat Jaume **1997**.
- <sup>41</sup> Kubas G. ; Ryan R. ; Swanson B. ; Vergamini P.; Wasserman H. *J. Am. Chem. Soc.* 106 **(1984)** 451.
- <sup>42</sup> Heinekey, M.; Lledos, A.; Lluch, J. E. *J. Chem. Soc. Rev.* 33 **(2004)** 175.
- <sup>43</sup> Crabtree, R. H. Fajarnes, E. P. *Química organometálica de los metales de transición*, Universitat Jaume **1997**.
- <sup>44</sup> Jarid, A.; Moreno, M.; Lledós, A.; Lluch, J. M.; Bertrán, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* 115 **(1993)** 5861.
- <sup>45</sup> Kubas, G. J. *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes*, Kluwer Academic Publishers, Los Alamos, **2002**.
- <sup>46</sup> Eckert, J.; Kubas, G. J.; Hall, J. H.; Hay, P. J.; Boyle, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* 112 **(1990)** 2324.
- <sup>47</sup> Luo, X. L.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 112 **(1990)** 6912.
- <sup>48</sup> Gusev, D. G.; Hübener, R.; Burger, P.; Orama, O.; Berke, H. *J. Am. Chem. Soc.* 119 **(1997)** 3716.
- <sup>49</sup> Bakmutov, V. I.; Bertrán, J.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Maseras, F.; Modrego, J.; Oro, L. A.; Sola, E. *Chem. Eur. J.* 2 **(1996)** 815.
- <sup>50</sup> Pople, J.; Henre, W.; Radow, L.; Schleyer, P. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York, **1976**.
- <sup>51</sup> Hanna, M. *Mecánica Cuántica para Químicos*. Fondo Educativo Interamericano, México, **1985**.

- <sup>52</sup> Foresman, J.; Frisch, E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Second Edition, U.S.A., **1996**.
- <sup>53</sup> Szabo, A.; Ostlund, N. Modern Quantum Chemistry, Dover Publications, Inc: Mineola, New York, **1982**.
- <sup>54</sup> Dirac, P. A. M. Quantum Mechanics of Many-Electron Systems, Pro. Roy. Soc, London, **1929**.
- <sup>55</sup> Kohn, W.; Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. 136 (**1964**) 864.
- <sup>56</sup> Levine, I. N. Química Cuántica, Prentice-Hall, quinta edición, **2001**.
- <sup>57</sup> Mezey, P. G. Potential energy hypersurfaces (studies in physical and theoretical chemistry, No. 53), Elsevier Science Publishers B.V., **1987**, p. 13.
- <sup>58</sup> Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry, Jhon Wiley & Sons Ltd, England, séptima edición, **2007**, p. 99, 192-208.
- <sup>59</sup> Andrés, J.; Betrán, J. Química teórica y computacional, Publicaciones de la Universitat Jaume I, D. L., Castelló de la Plana, **2000**, p. 85-90.
- <sup>60</sup> Roothan, C. C. J. Rev. Mod. Phys. 23 (**1951**) 69.
- <sup>61</sup> Daza, M. C. Tesis: Caracterización de interacciones intermoleculares en complejos extremadamente débiles de van der Waals y con enlaces de hidrógeno. El problema del error de superposición de bases, **2002**, Universidad Nacional, p. 58.
- <sup>62</sup> Cuevas, G.; Cortés, F. Introducción a la química computacional, Fondo de cultura económica, México, **2003**.
- <sup>63</sup> Hohenberg, P.; Kohn, W. Phys. Rev. 136 (**1964**) B864.
- <sup>64</sup> Parr, R. G.; Yang, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York (**1989**).
- <sup>65</sup> Becke, A. D. Chem. Phys. 98 (**1993**) 5648.
- <sup>66</sup> Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Phys. Rev. B 37 (**1988**) 785.
- <sup>67</sup> Popelier, P. Atoms in Molecules. An Introduction, Prentice Hall, Harlow (**2000**).
- <sup>68</sup> Villaveces, J. L. Revista Ciencia y Tecnología 9 (**2001**) 108.
- <sup>69</sup> Thomas, G. B.; Finney, R. L. Cálculo una variable, Addison Wesley Longman, México, (**1998**) p. 205-209.
- <sup>70</sup> Pendas, A. M. Análisis de la densidad electrónica. En: <http://www.uniovi.es/qcg/d-DensEl/>
- <sup>71</sup> Espinosa E.; Alkorta I.; Elguero J.; Mollins E. J. Chem. Phys. 117 (**2002**) 5529.
- <sup>72</sup> Bianchi, R.; Gervasio, G.; Maraballo, D. Inorg. Chem. 39 (**2000**) 2360.
- <sup>73</sup> Lavoisier, A. Traité élémentaire de chimie: présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes; Chez Cuchet: Paris, **1789**.
- <sup>74</sup> Kant, I. Metaphysical Foundations of Natural Science, Cambridge University Press, United Kingdom, **2004**.
- <sup>75</sup> Brown, A. C. Rept. Brit. Assoc. Sci. (**1874**) 45.
- <sup>76</sup> Ore, O. Graphs and their uses, The Mathematical Association of America, United States of America, **1990**, p. 26
- <sup>77</sup> Macho, M. Sigma 20 (**2002**) 63.
- <sup>78</sup> Naimpally, S. Siberian Elec. Math. Rep 6 (**2009**) A.1.

- <sup>79</sup> Aull, C. E.; Lowen, R. Handbook of the History of General Topology, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1 (**1997**) 21.
- <sup>80</sup> Rouvray, D.; King, R. B. Chemical Topology: Introduction and fundamentals, Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers, **1999**, p. 1-38.
- <sup>81</sup> Mendelson, B. Introduction to Topology, New York, Dover, third edition, **1990**, p. 1-28.
- <sup>82</sup> Arnold, B. H. Intuitive Concepts in Elementary Topology, New Jersey, Prentice Hall, **1962**, p. 21-27.
- <sup>83</sup> Mezey, P. G. Shape in Chemistry: an introduction to molecular shape and Topology, New York, Wiley-VCH, **1993**, p. 49-174.
- <sup>84</sup> Bonchev, D.; Rouvray, D. H. Chemical Topology: Introduction and Fundamentals, Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers, **1999**, p. 1-79.
- <sup>85</sup> Bader, R.F.W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford (**1990**).
- <sup>86</sup> Restrepo, G.; Villaveces, J. L. Croat. Chem. Acta. 78 (**2005**) 275.
- <sup>87</sup> Daza, Uribe, Restrepo, Villaveces Chemical Physics Letters 428 (**2006**) 55.
- <sup>88</sup> Sharaf, M. A.; Illman, D. L.; Kowalski, B. R. Chemometrics, New York, John Wiley, **1986**, p. 183-186.
- <sup>89</sup> Muñoz, J. M. Topología Básica, Colombia, Guadalupe Ltda., **2003**, p. 1-26.
- <sup>90</sup> Restrepo G. Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas. 3 (**2005**) 61.
- <sup>91</sup> Rencher, A. C. Methods of Multivariate Analysis, Second Edition, United States, John Wiley Series in Probability and Statistics, **2002**, p. 451-499.
- <sup>92</sup> Otto, M. Chemometrics. Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry, Germany, Wiley-VCH, **1999**, p. 148-158.
- <sup>93</sup> Sharaf, M. A.; Illman, D. L.; Kowalski, B. R. Chemometrics, New York, John Wiley, **1986**, p. 183-186.
- <sup>94</sup> Willett, P. Chemical Similarity Searching, J. Chem. Inf. Comp. Sci. 38 (**1998**) 983.
- <sup>95</sup> Cárdenas, C.; Obregón, M.; Llanos, E. J.; Machado, E.; Bohórquez, H.; Villaveces, J. L.; Patarroyo, M. E. Comput. Chem. 26 (**2002**) 667.
- <sup>96</sup> Mendelson, B. Introduction to Topology, Third edition, Dover Publications, Inc., United States of America, **1990**, p. 1-111.
- <sup>97</sup> Lipschutz S. General Topology, McGraw Hill, New York, **1965**.
- <sup>98</sup> Munkers, J. R. Topología, España, Pearson Prentice-Hall, **2002**, p. 135-143.
- <sup>99</sup> Memorias Curso de Química Matemática. Universidad Industrial de Santander. 2001. Bucaramanga. Santander. Colombia
- <sup>100</sup> Leal, W. O. Tesis: Compuestos Binarios, un enfoque desde la teoría de redes, Universidad de Pamplona, **2009**, p. 22-23.
- <sup>101</sup> Trudeau, R. J. Introduction to graph theory, United States of America, Dover Publications, Inc., **1993**, p. 12-63.
- <sup>102</sup> The international dictionary of applied mathematics, Princeton, D. Van Nostrand Company, **1960**, p. 984.
- <sup>103</sup> Hendy, M. D. Syst. Zool. 33 (**1984**) 245.
- <sup>104</sup> Rouvray, D.; King, R. B. Chemical Topology: introduction and fundamentals, Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers, **1999**, p. 1-38.

- <sup>105</sup> Mendelson, B. Introduction to Topology, Third edition, New York, Dover, **1990**, p.1-28.
- <sup>106</sup> Arnold, B. H. Intuitive Concepts in Elementary Topology. New Jersey, Prentice Hall, **1962**, p. 21-27.
- <sup>107</sup> Restrepo, G.; Mesa, H.; Villaveces, J. L. J. Math. Chem. 39 (**2006**) 363.
- <sup>108</sup> Rayner-Canham G.; Overton, T. Descriptive Inorganic Chemistry, Third Edition. W. H. Freedman and Company, New York, **2002**.
- <sup>109</sup> Atkins, P.; Jones, L. Principios de química: Los caminos del descubrimiento, Tercera Edición, Editorial médica panamericana S.A., **2006**, p. 43.
- <sup>110</sup> Hawkes, S. J. J. Chem. Edu. 78 (**2001**) 1686.
- <sup>111</sup> Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. Can. J. Chem. 70 (**1992**) 560.
- <sup>112</sup> Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. J. Chem. Phys. 100 (**1994**) 5829.
- <sup>113</sup> Frisch, M. J. et al. Gaussian 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- <sup>114</sup> Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. Principles of Molecular Photochemistry An Introduction, University Science Book, United States of America, **2009**, p. 88.
- <sup>115</sup> Harrison J. F. Chem. Rev. 100 (**2000**) 679.
- <sup>116</sup> Ochterski, J. W. Thermochemistry in Gaussian, Gaussian, Inc., **2000**, p. 1.
- <sup>117</sup> Barone, V.; Adamo, C. J. Quantum Chem. 61 (**1997**) 443.
- <sup>118</sup> Biegler-König, F.; Schönbohm, J.; Bayles, D. J.; J. Comput. Chem. 22 (**2001**) 545.
- <sup>119</sup> Page, R. D. M. COMPONENT 2.0: User's manual, Auckland: University of Auckland, **1989**, <http://taxonomy.zoology.gla.ac.uk/rod/cpw.html>
- <sup>120</sup> Schummer, J. Hyle-International Journal of Philosophy of Chemistry, 4 (**1998**) 129.
- <sup>121</sup> Restrepo, G. Tesis: Búsqueda de la estructura matematica de la ley periodica, Universidad Industrial de Santander, **2003**, p. 43.
- <sup>122</sup> Maseras, F.; Llédos, A.; Clot, E.; Eisenstein, O. Chem. Rev. 100 (**2000**) 601.
- <sup>123</sup> Simoes, J. A. M.; Beauchamp, J. L. Chem. Rev. 90 (**1990**) 629.
- <sup>124</sup> Walker, J. H.; Walker, T. E. H.; Kelly, H. P. J. Chem. Phys. 57 (**1972**) 2094.
- <sup>125</sup> Tanaka, K.; Sekiya, M.; Yoshimine, M. J. Chem. Phys. 115 (**2001**) 4558.
- <sup>126</sup> Sodupe, M.; Lluch, J. M.; Oliva, A.; Illas, F.; Rubio, J. J. Chem. Phys. 92 (**1990**) 2478.
- <sup>127</sup> Furche, F.; Perdew, J. P.; J. Chem. Phys. 124 (**2006**) 044103.
- <sup>128</sup> Van Zee, R. J.; DeVore, T. C.; Wilkerson, J. L.; Weltner, W. J. Chem. Phys. 69 (**1978**) 1869.
- <sup>129</sup> Wang, X.; Andrews, L. J. Phys. Chem. A 107 (**2003**) 4081.
- <sup>130</sup> Koseki, S.; Ishihara, Y.; Umeda, H.; Fedorov, D. G.; Gordon, M. S. J. Phys. Chem. A. 106 (**2002**) 785.
- <sup>131</sup> Ma, B.; Collins, C. L.; Schaefer III, H. F. J. Am. Chem. Soc. 118 (**1996**) 870.
- <sup>132</sup> Platts, J. A. J. Mol. Struct. 545 (**2001**) 111.
- <sup>133</sup> Balasubramanian, K. Chem. Phys. Lett. 135 (**1987**) 288.
- <sup>134</sup> Tyrrell, J.; Youakim, A. J. Phys. Chem. 84 (**1980**) 3658.

- <sup>135</sup> Balabanov, N. B.; Boggs, J. E. J. Phys. Chem. A 106 **(2002)** 6839.
- <sup>136</sup> Van Zee, R. J.; DeVore, T. C.; Weltner, W. J. Chem. Phys. 71 **(1979)** 2051.
- <sup>137</sup> Xiao, Z. L.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. J. Phys. Chem. 95 **(1991)** 2696.
- <sup>138</sup> Ozin, G. A.; McCaffrey, J. G. J. Am. Chem. Soc. 106 **(1984)** 807.
- <sup>139</sup> Miller, A. E. S.; Feigerle, C. S.; Lineberger, W. C. J. Chem. Phys. 84 **(1986)** 4127.
- <sup>140</sup> Demuynck, J.; Schaefer, H. F. J. Chem. Phys. 72 **(1980)** 311.
- <sup>141</sup> Fujii, T. S.; Iwata, S. Chem. Phys. Lett. 251 **(1996)** 150.
- <sup>142</sup> Zou, W.; Boogs, J. E. J. Phys. Chem. A 112 **(2008)** 4100.
- <sup>143</sup> Novaro, O. Foundations of Chemistry 7 **(2005)** 241.
- <sup>144</sup> Balabanov, N. B.; Boggs, J. E. J. Phys. Chem. A 104 **(2000)** 1597.
- <sup>145</sup> Ohmura, A.; Machida, A. Watanuki, T.; Aoki, K.; Nakano, S.; Takemura, K. J. Alloys Comp. 446 **(2007)** 598.
- <sup>146</sup> Chertihin, G. V.; Andrews, L. J. Am. Chem. Soc. 116 **(1994)** 8322.
- <sup>147</sup> Chertihin, G. V.; Andrews, L. J. Phys. Chem. 99 **(1995)** 12131.
- <sup>148</sup> Xiao, Z. L.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. J. Phys. Chem. 96 **(1992)** 636.
- <sup>149</sup> Talaty, E. R.; Fearey, A. J.; Simons, G. Theor. Chim. Acta (Berl.) 41 **(1976)** 133.
- <sup>150</sup> Uribe, E. A. Daza, M. C.; Villaveces, J. L.; Delgado, S. A. Int. J. Quant. Chem. 110 **(2010)** 524.
- <sup>151</sup> Breisacher, P.; Siegel, B. J. Am. Chem. Soc. 85 **(1963)** 1705.
- <sup>152</sup> Xiao, Z. L.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. J. Phys. Chem. 95 **(1991)** 2696.
- <sup>153</sup> Thomas, R. J.; Quelch, G. E.; Seidl, E. T.; Schaefer III, H. F. J. Chem. Phys. 96 **(1992)** 6857.
- <sup>154</sup> Pyykkö, P.; Desclaux, J. P. Chem. Phys. Lett. 50 **(1977)** 503.
- <sup>155</sup> Hotokka, M.; Pyykkö, P. J. Organometal. Chem. 174 **(1979)** 289.
- <sup>156</sup> Hood, D. M.; Pitzer, R. M.; Schaefer III, H. F. J. Chem. Phys. 71 **(1979)** 705.
- <sup>157</sup> Webb, S. P.; Gordon, M. S. J. Am. Chem. Soc. 117 **(1995)** 7195.

## DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

### Artículos publicados

1. Uribe, E. A.; Daza, M. C.; Villaveces, J. L.;  $\text{CoH}_n$  ( $n = 1$  to  $3$ ): Classical and non-classical cobalt polyhydride. Chemical Physics Letters 490 **(2010)** 143 (ver páginas 100-104).
2. Uribe, E. A.; Daza, M. C.; Villaveces, J. L.; Delgado, S. A. On the nature of Copper-Hydrogen bonding: AIM and NBO analysis of  $\text{CuH}_n$  ( $1 \leq n \leq 6$ ). International Journal of Quantum Chemistry 110 **(2010)** 524 (ver páginas 105-112).
3. Daza, M. C.; Restrepo, G.; Uribe, E. A.; Villaveces, J. L. Quantum chemical and chemotopological study of fourth row monohydrides. Chemical Physics Letters 428 **(2006)** 55 (ver páginas 113-119).
4. Uribe, E. A.; Daza, M. C.; Restrepo, G. Chemotopological study of the fourth period mono-hydrides. Wseas Transactions On Information Science And Applications 8 **(2005)** 1085 (ver páginas 120-125).

### Presentación en congresos

Evento: **Second Mathematical Chemistry Workshop of Americas**  
Lugar: Bogotá – Colombia **(2010)**  
Nombre de la ponencia: Chemotopological study of fourth row transition metal polyhydrides

Evento: **III Encuentro Nacional de Químicos Teóricos y Computacionales**  
Lugar: Santander – Colombia **(2010)**  
Nombre de la ponencia: Interacciones cobalto-hidrógeno en complejos  $\text{CoH}_n$  con  $1 \leq n \leq 3$

Evento: **VIII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica**  
Lugar: Colima – México **(2009)**  
Nombre de la ponencia: Interacciones Cobalto-Hidrógeno en complejos  $\text{CoH}_n$

*Evento:* **VI Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica**  
*Lugar:* Hidalgo – México **(2007)**  
*Nombre de la ponencia:* Análisis topológico y caracterización del enlace Cu-H y H-Cu··H-H en complejos CuH<sub>n</sub> con  $1 \leq n \leq 6$ .

*Evento:* **XXXIII Congreso de químicos teóricos de expresión latina (QUITEL XXXIII)**  
*Lugar:* La Habana – Cuba **(2007)**  
*Nombre de la ponencia:* Complejos de Cobre - Hidrógeno CuH<sub>n</sub> con  $1 \leq n \leq 6$ . Estructura y enlace químico.

*Evento:* **XIV CONGRESO COLOMBIANO DE QUIMICA**  
*Lugar:* Armenia – Colombia **(2006)**  
*Nombre de la ponencia:* Estudio teórico de los monohidruros del cuarto periodo.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cplett](http://www.elsevier.com/locate/cplett)CoH<sub>n</sub> (*n* = 1–3): Classical and non-classical cobalt polyhydrideEmilbus A. Uribe<sup>a</sup>, Martha C. Daza<sup>a,\*</sup>, José L. Villaveces<sup>b</sup><sup>a</sup>Grupo de Bioquímica Teórica, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia<sup>b</sup>Grupo de Química Teórica, CEIBA, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 17 February 2010

In final form 17 March 2010

Available online 19 March 2010

## ABSTRACT

UB3LYP calculations with the TZVP, DGDZVP and 6-31+G(2d,p) basis sets have been used to explore the potential energy surfaces of CoH<sub>n</sub> (*n* = 1–3). A hydrogen rearrangement process with a low activation energy was found in the H–Co···H–H complex. This process requires elongation of the H–H bond and a concomitant shortening of the distance between the hydride and the vicinal hydrogen of the H<sub>2</sub> ligand. In addition, we present a classification of cobalt–hydrogen interactions in the CoH<sub>n</sub> complexes based on topological parameters of the charge density.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Transition metal hydrides are important in several fields of chemistry. Specifically, transition metal polyhydrides have been studied either theoretically or experimentally [1] due to the importance of the H–transition metal bond in catalysis [2–5], organometallic chemistry [6], surface science [7], high-temperature chemistry and astrophysics [8]. These systems are electronically complex [9] and require a rigorous electronic correlation treatment. However, Daza et al. [10], Barone et al. [11] and Harrison [12] had shown that the bond length, vibrational frequencies and binding energies calculated using UB3LYP functional and DZP, DGDZVP, TZVP 6-311+G(3df,3pd) basis sets reproduce the experimental data for monohydrides of fourth row transition metals.

Since the discovery of the first transition metal–dihydrogen complex by Kubas et al. [15,16], the study of transition metal polyhydrides has become a significant branch of coordination chemistry. As a result, many complexes with metal–hydride and metal–dihydrogen interactions, which are generally classified as classical and non-classical transition metal polyhydrides, respectively, have been discovered [17]. Characterization of non-classical transition metal polyhydrides has probably been one of the most exciting developments in coordination chemistry in the last 25 years [18]. Their discovery has reshaped the view on how  $\sigma$  bonds interact with metal atoms. These complexes have been classified using the H–H bond length and topological parameters of their charge density. Kubas [19–21] proposed to classify the transition metal polyhydride as dihydrogen complexes, elongated dihydrogen complexes, compressed dihydrides and dihydrides based on the H–H bond length. On the other hand, Bianchi et al. [22–24] and Uribe et al. [25] classified the metal–ligand bonds as *pure shared shell*,

*transit closed shell* and *pure closed shell* using topological parameters of the charge density, such as the charge density ( $\rho(r)$ ), the Laplacian of the charge density ( $\nabla^2\rho(r)$ ), the kinetic energy density ( $G(r)$ ), the potential energy density ( $V(r)$ ) and the total energy density ( $H(r)$ ) evaluated at the bond critical points (3,–1) [26].

In the present Letter, we focus on the understanding of cobalt–hydrogen interactions in CoH<sub>n</sub> complexes, with *n* between 1 and 3. We explore the CoH<sub>n</sub> potential energy surfaces (PES) using the UB3LYP functional [13,14]. To classify the cobalt–hydrogen interactions, we use the H–H bond length and topological parameters of the charge density used by Bianchi et al. [22–24] and Uribe et al. [25].

Our interest in the cobalt–hydrogen interactions is twofold: (a) we want to shed more light on understanding the metal–hydrogen interactions [1,18,27], and (b) contribute to a better understanding of how a transition metal could cleave a strong single bond in H<sub>2</sub> molecule. This is a fundamental step to understand any catalytic step involving a transition metal and a H<sub>2</sub> molecule [1]. In this Letter, we present evidence of the cobalt–hydrogen interactions using Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) and a classification of these interactions based on topological properties of the charge density. Furthermore, we found an interesting hydrogen rearrangement process in the H–Co···H–H complex. A detailed analysis for this process is given in Section 3.3. This kind of process has been found in the cyclopentadienyl polyhydride of molybdenum and tungsten [CpM( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>)(H)<sub>4</sub>(PH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>] where the dihydrogen and the hydride ligands coexist [1,28].

## 2. Computational details

Electronic energy computations, nuclear geometry optimizations and vibrational frequency calculations were carried out using the UB3LYP functional in combination with the TZVP [29], DGDZVP

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [mcdaza@uis.edu.co](mailto:mcdaza@uis.edu.co), [marthacde@yahoo.com](mailto:marthacde@yahoo.com) (M.C. Daza).

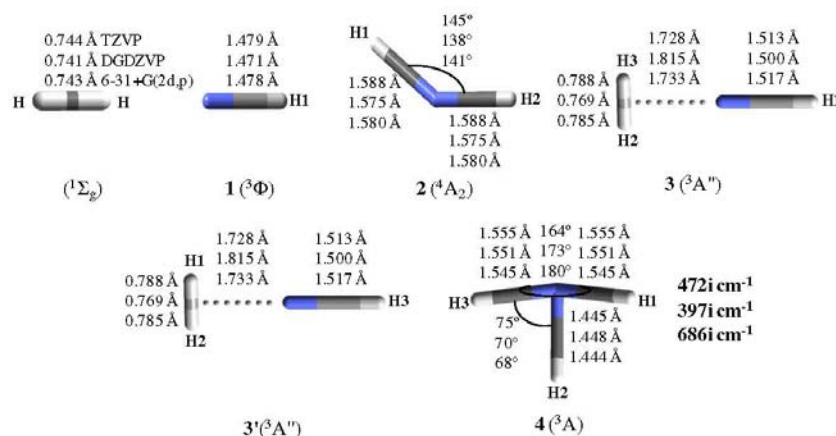


Fig. 1. Geometrical parameters and electronic states for the hydrogen molecule ( $H_2$ ) and the  $CoH_n$  complexes obtained using UB3LYP functional and TZVP, DGDZVP and 6-31+G(2d,p) basis sets. Cobalt atom is in blue color. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

[30] and 6-31+G(2d,p) basis sets as implemented in GAUSSIAN 03 [31].

In every case, the stationary points on the potential energy surfaces (PES) were characterized by their Hessian matrices. The Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) was traced down from the transition state towards each reactant and product valleys on the UB3LYP/6-31+G(2d,p) level of theory using an algorithm developed by Gonzalez et al. [32].

The vibrational frequencies were not scaled for the zero point energy. Energy ( $\Delta E$ ), enthalpy ( $\Delta H^0$ ) and Gibbs ( $\Delta G^0$ ) changes were taken as the differences between products and reactants as shown in (Eqs. (1)–(3)) and computed for all reactions studied in this Letter (see Table 2). It is worth to notice that  $\Delta E$ ,  $\Delta H^0$  and  $\Delta G^0$  values were calculated setting the electronic energy of the hydrogen atom to its exact value of  $-0.5$  hartree.

$$\Delta E = \sum (E_{\text{tot}})_{\text{products}} - \sum (E_{\text{tot}})_{\text{reactants}}, \quad (1)$$

$$\Delta H^0 = \sum (E_{\text{tot}} + H_{\text{corr}})_{\text{products}} - \sum (E_{\text{tot}} + H_{\text{corr}})_{\text{reactants}}, \quad (2)$$

$$\Delta G^0 = \sum (E_{\text{tot}} + G_{\text{corr}})_{\text{products}} - \sum (E_{\text{tot}} + G_{\text{corr}})_{\text{reactants}}, \quad (3)$$

where  $E_{\text{tot}}$  is the total electronic energy.  $H_{\text{corr}}$  and  $G_{\text{corr}}$  are corrections to the enthalpy and Gibbs free energy due to the internal energy, respectively. Taking into account that the two complexes located at the  $CoH_3$  PES are intermolecular complexes ( $H-Co \cdots H-H$ ), the corrected energy change ( $\Delta E^{\text{CP}}$ ) was corrected using the counterpoise procedure of Boys et al. [33]. To calculate  $\Delta E^{\text{CP}}$  and  $\Delta E$  we took into account the Eq. (4) [34] and we consider that the supermolecule ( $H-Co \cdots H-H$ ) made up of two interactions systems A ( $Co-H$ ) and B ( $H-H$ ).

$$\begin{aligned} \Delta E^{\text{CP}}(AB) &= [E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(AB) - E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(A) - E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(B)] + [E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(A) - E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(A) \\ &\quad + E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(B) - E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(B)], \\ \Delta E^{\text{CP}}(AB) &= \Delta E(AB) + \delta_{\text{AB}}^{\text{BSE}}, \end{aligned} \quad (4)$$

where  $E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(X)$  represent the energy of system X at geometry Y with the basis Z and  $\delta_{\text{AB}}^{\text{BSE}}$  is a counterpoise correction.

The cobalt-hydrogen interactions were studied using the QTAIM theory [26], locating and characterizing the charge density at the bond critical points (BCPs). The topological properties of the charge density were calculated using AIM2000 program [35] with

all default options and the wave functions obtained with the UB3LYP functional and 6-31+G(2d,p) basis set. A classification of the bond types present in the  $CoH_n$  complexes was made using the criteria of Bianchi et al. [22–24] and Espinosa et al. [36].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. $CoH_n$ potential energy surfaces

Experimentally, cobalt hydrides have been obtained in a high electric field (15–20 V/nm) (Bialek et al. [37]). Fig. 1 shows the geometrical parameters and electronic states for the hydrogen molecule ( $H_2$ ) and  $CoH_n$  complexes, with n between 1 and 3. The cobalt-hydrogen bond length in complex 1 is close to 1.48 Å which compares very well to the experimental value of 1.520 Å [12]. The predicted electronic state of this complex is  $^3\Phi$  and its vibrational frequencies ( $\omega_e$ ) obtained with TZVP, DGDZVP and 6-31+G(2d,p) basis sets are 1845  $\text{cm}^{-1}$ , 1947  $\text{cm}^{-1}$  and 1918  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. The  $\omega_e$  values obtained with the 6-31+G(2d,p) and DGDZVP basis sets are 7  $\text{cm}^{-1}$  shorter and 22  $\text{cm}^{-1}$  larger than the experimental one of 1925  $\text{cm}^{-1}$  reported by Harrison [12].

On the other hand, we found that the ground state of the complex build by two hydrogen atoms and one cobalt atom, complex 2, is  $^4A_2$ . It is a non-linear complex with a Co-H bond length close to 1.58 Å, an H-Co-H angle between 138° and 145°, and a H-H bond length close to 3 Å. Taking into account its H-H bond length, it can be classified as dihydride [19–21]. Furthermore, its non-linear character is in agreement with the experimental result reported

Table 1  
Bending and stretching vibrations for the complex 2.

| Complex | Vibrations            | Experimenta <sup>a</sup> | UB3LYP |        |              |
|---------|-----------------------|--------------------------|--------|--------|--------------|
|         |                       |                          | TZVP   | DGDZVP | 6-31+G(2d,p) |
| 2       | Bending               | 380                      | 552    | 645    | 584          |
|         | Asymmetric stretching | –                        | 1708   | 1726   | 1746         |
|         | Symmetric stretching  | 1684.5                   | 1785   | 1801   | 1812         |
|         | stretching            |                          |        |        |              |

<sup>a</sup> Experimental data reported by Billups et al. [38] and Jacox [39].

by Billups et al. [38] and Jacox [39], although their calculated bending and symmetric stretching vibrations are larger than the experimental ones (Table 1).

On the  $\text{CoH}_3$  potential energy surface, we found two symmetrical minima (complexes **3** and **3'**) and one transition state (complex **4**) connecting them. A similar result has been reported by Wang et al. [40] and Uribe et al. [25] for the  $\text{CuH}_3$  complexes. The transition state is a cobalt trihydride with  $^3\text{A}$  electronic state. Its bending vibration calculated using the TZVP, DGDZVP and 6-31+G(2d,p) basis sets is 472i, 397i and 686i, respectively (see Fig. 1). The minima **3** and **3'** ( $\text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$ ) are cobalt monohydrides with a dihydrogen ligand ( $\text{H}_2$ ). The intermolecular  $\text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$  bond length is 1.733 Å calculated using the 6-31+G(2d,p) basis set (Fig. 1). Specifically, the complexes **3** and **3'** can be classified as dihydrogen complexes according to Kubas criteria [19–21].

### 3.2. Thermochemical analysis

Table 2 shows the energy ( $\Delta E$ ), enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) and Gibbs free energy ( $\Delta G^\circ$ ) changes in kJ/mol for different reactions. Our results calculated using the UB3LYP functional and the TZVP and 6-31+G(2d,p) basis sets suggest that the first 11 reactions are feasible processes because they are exothermic and their  $\Delta G^\circ$  values are negative. Taking into account the  $\Delta E$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta G^\circ$  values for reactions involving three hydrogen atoms and a single cobalt atom, we can conclude that the  $\text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$  complex is slightly favored over the  $\text{CoH}_3$  complex.

Corrected ( $\Delta E^{\text{CP}}$ ) and uncorrected ( $\Delta E$ ) energy changes for the reaction  $\text{Co}-\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$  are shown in Table 3. Our results showed that the BSSE obtained using 6-31+G(2d,p) basis set is lower than 7%, probably because these basis set are the most saturated ones. Therefore, we carried out the analysis taking into account only the results for the basis set 6-31+G(2d,p).

### 3.3. Rearrangement processes in $\text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$ complexes

As mentioned above, two minima (complexes **3** and **3'**) and one transition state (complex **4**) were localized on the  $\text{CoH}_3$  potential energy surface (Fig. 1). These minima are stabilized by a non-covalent interaction between the cobalt monohydride and the dihydrogen ligand. The minimum **3** is a mirror image of the minimum **3'** ( $\text{H}_3-\text{H}_2\cdots\text{Co}-\text{H}_1$  and  $\text{H}_3-\text{Co}\cdots\text{H}_1-\text{H}_2$ ) and the transition state **4**, that connects them, is a cobalt trihydride (see Fig. 2). The interconversion reaction  $\text{H}_3-\text{H}_2\cdots\text{Co}-\text{H}_1 \rightarrow \text{CoH}_3 \rightarrow \text{H}_3-\text{Co}\cdots\text{H}_1-\text{H}_2$  has an

**Table 3**

Corrected ( $\Delta E^{\text{CP}}$ ) and uncorrected ( $\Delta E$ ) energy changes for the reaction  $\text{Co}-\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$  and %BSSE in kJ/mol calculated using UB3LYP and TZVP, DGDZVP and 6-31+G(2d,p) basis sets.

| Complexes              | Basis sets   | $\Delta E$<br>(kJ/mol) | $\Delta E^{\text{CP}}$<br>(kJ/mol) | %BSSE<br>(kJ/mol) |
|------------------------|--------------|------------------------|------------------------------------|-------------------|
| <b>3</b> and <b>3'</b> | TZVP         | −40.9                  | −32.8                              | 19.9              |
|                        | DGDZVP       | −20.1                  | −17.4                              | 13.3              |
|                        | 6-31+G(2d,p) | −39.7                  | −36.8                              | 7.4               |

energy barrier of 24 kJ/mol, which is in the usual range for this kind of hydrogen rearrangements [1,28].

This interconversion reaction starts with a bending of the dihydrogen ligand ( $\text{H}_2$ ) to the cobalt monohydride ( $\text{Co}-\text{H}$ ). The reaction proceeds via (1) an intermolecular bond breaking between the  $\text{Co}-\text{H}$  and the dihydrogen ligand, (2) a formation of a new bond between the cobalt atom and the vicinal hydrogen atom of the dihydrogen ligand, (3) an elongation of the  $\text{Co}-\text{H}$  and  $\text{H}-\text{H}$  bonds and a shortening of the  $\text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$  intermolecular bond, (4) a cycle formation between the  $\text{Co}-\text{H}$  fragment and the elongated  $\text{H}-\text{H}$  ligand, (5) a breaking of the  $\text{H}-\text{H}$  bond and ends with a formation of the transition state (complex **4**). Hereafter, it is possible to go forward or backward to produce the  $\text{H}_3-\text{Co}\cdots\text{H}_1-\text{H}_2$  or the  $\text{H}_3-\text{H}_2\cdots\text{Co}-\text{H}_1$  complexes. The transition state, complex **4**, is located exactly at the midpoint of this rocking. As a consequence, there is an interchange of the H atom from the  $\text{Co}-\text{H}$  fragment and one of two hydrogen atoms of the  $\text{H}_2$  ligand to lead the mirror image of the  $\text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$  complex. The transition state, complex **4**, has an imaginary vibration frequency of 686i  $\text{cm}^{-1}$  calculated with the 6-31+G(2d,p) which is related to the rocking of the middle H atom in between the two external hydrogen atoms (see Fig. 2).

### 3.4. Cobalt–hydrogen interactions in $\text{CoH}_n$ complexes

According to the QTAIM theory [26] and taking into account the sign of  $\nabla^2\rho(r)$  at the bond critical point (BCP), the atomic interactions can be divided into two classes. One of them called *closed shell* (CS) with a positive value of  $\nabla^2\rho(r)$ , and the other called *shared shell* (SS) with a negative value of  $\nabla^2\rho(r)$ . In interactions where  $\nabla^2\rho(r) < 0$ , there is a lowering of the potential energy density  $V(r)$  while the interactions where  $\nabla^2\rho(r) > 0$  are dominated by the kinetic energy density  $G(r)$  in the region of the interatomic surface [22–24]. Furthermore, to improve the characterization of the atomic interactions, Bader et al. [41] and Cremer et al. [42]

**Table 2**

Energy ( $\Delta E$ ), enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) and Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) changes in kJ/mol for different reactions in which their product is a  $\text{CoH}_n$  complex.

| Complex  | Reaction                                                                                    | UB3LYP     |                  |                  |            |                  |                  |              |                  |                  |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------|------------------|------------|------------------|------------------|--------------|------------------|------------------|
|          |                                                                                             | TZVP       |                  |                  | DGDZVP     |                  |                  | 6-31+G(2d,p) |                  |                  |
|          |                                                                                             | $\Delta E$ | $\Delta H^\circ$ | $\Delta G^\circ$ | $\Delta E$ | $\Delta H^\circ$ | $\Delta G^\circ$ | $\Delta E$   | $\Delta H^\circ$ | $\Delta G^\circ$ |
| <b>1</b> | R1. $\text{Co} + \text{H} \rightarrow \text{Co}-\text{H}$                                   | −220.3     | −213.0           | −188.8           | −178.9     | −171.0           | −146.8           | −192.7       | −172.6           | −216.7           |
|          | R2. $\text{Co} + 2\text{H} \rightarrow \text{CoH}_2$                                        | −531.3     | −515.3           | −463.4           | −462.9     | −446.2           | −394.4           | −492.9       | −451.5           | −536.4           |
|          | R3. $\text{Co}-\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{CoH}_2$                                | −311.0     | −302.3           | −274.6           | −283.9     | −275.2           | −247.7           | −300.1       | −279.0           | −319.7           |
|          | R4. $\text{Co} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CoH}_2$                                       | −59.7      | −66.4            | −44.0            | −0.4       | −6.7             | 15.6             | −24.1        | −30.6            | −8.3             |
| <b>3</b> | R5. $\text{Co} + 3\text{H} \rightarrow \text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$           | −732.8     | −693.7           | −610.2           | −661.6     | −624.1           | −541.4           | −701.2       | −624.9           | −746.6           |
|          | R6. $\text{Co}-\text{H} + 2\text{H} \rightarrow \text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$  | −512.5     | −480.7           | −421.4           | −482.7     | −453.1           | −394.6           | −508.5       | −452.3           | −529.9           |
|          | R7. $\text{CoH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$         | −201.5     | −178.4           | −146.8           | −198.7     | −177.9           | −146.9           | −208.4       | −173.4           | −210.2           |
|          | R8. $\text{Co}-\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$ | −40.9      | −31.8            | −2.0             | −20.1      | −13.5            | 15.5             | −39.7        | −31.4            | −1.8             |
|          | R9. $\text{CoH}_3 \rightarrow \text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$                    | −25.6      | −12.6            | −10.5            | −16.6      | −5.4             | −2.1             | −23.8        | −10.9            | −7.6             |
| <b>4</b> | R10. $\text{Co} + 3\text{H} \rightarrow \text{CoH}_3$                                       | −707.2     | −681.1           | −599.7           | −645.0     | −624.1           | −539.3           | −677.4       | −614.1           | −739.0           |
|          | R11. $\text{Co}-\text{H} + 2\text{H} \rightarrow \text{CoH}_3$                              | −486.9     | −468.1           | −410.9           | −466.1     | −447.7           | −392.5           | −484.7       | −441.5           | −522.3           |
|          | R12. $\text{Co}-\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CoH}_3$                             | −15.3      | −19.2            | 8.5              | −3.6       | −8.1             | 16.6             | −15.9        | −20.5            | 5.8              |
|          | R13. $\text{H}-\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H} \rightarrow \text{CoH}_3$                   | 25.6       | 12.6             | 10.5             | 16.6       | 5.4              | 2.1              | 23.8         | 10.9             | 7.6              |

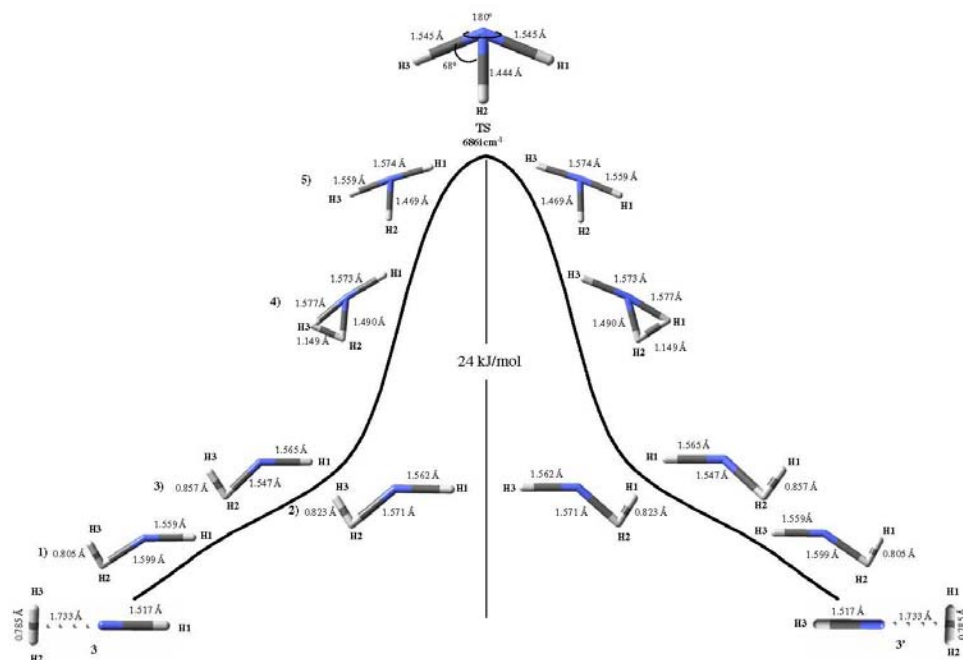


Fig. 2. Intrinsic reaction coordinate plot of the  $\text{CoH}_3$  complex obtained at UB3LYP/6-31+G(2d,p).

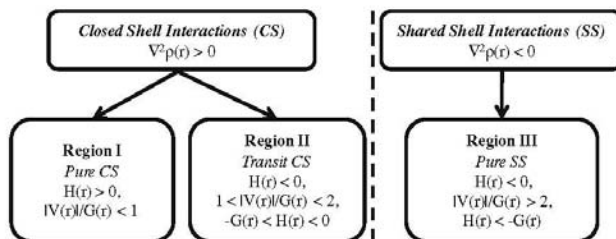


Fig. 3. Inter-atomic interactions classification based on topological properties of the charge density as Laplacian of the charge density ( $\nabla^2\rho(r)$ ), kinetic energy density ( $G(r)$ ), potential energy density ( $V(r)$ ) and total energy density ( $H(r)$ ) evaluated at the BCP (3,–1).

have proposed to consider the  $G(r)$ ,  $V(r)$ , besides, the total energy density ( $H(r)$ ) at the BCP.

Moreover, Bianchi et al. [22–24] and Espinosa et al. [36] have proposed to take into account the dimensionless  $|V(r)|/G(r)$  ratio and the Bond Degree ( $\text{BD} = H(r)/\rho(r)$ ) parameters, too. According to them, the atomic interactions can be grouped into three characteristic regions: region I (*pure CS*), region II (*transit CS*) and region III (*pure SS*), see Fig. 3. The boundary between the *pure CS* and *transit CS* regions is  $|V(r)|/G(r) = 1$  and between *transit CS* and *pure SS* regions is  $|V(r)|/G(r) = 2$ .

Table 4 gives the properties of  $\rho(r)$  at the interatomic critical points for the  $\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$ ,  $\text{Co}-\text{H}$  and  $\text{H}-\text{H}$  bonds present in the  $\text{CoH}_n$  complexes studied. These properties are  $\rho(r)$ ,  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $\varepsilon$ ,  $H(r)$ ,  $|H(r)|/$

$\rho(r)$  and  $|V(r)|/G(r)$  ratio. According to the positive values of the  $\nabla^2\rho(r)$ , the  $\text{Co}-\text{H}$  and the intermolecular  $\text{Co}\cdots\text{H}-\text{H}$  bonds can be classed as CS interactions. Specifically, they can be considered as *transit CS* interactions due to their  $|V(r)|/G(r)$  ratio values between one and two. On the other hand, the  $\text{H}-\text{H}$  bond present in the dihydrogen ligand corresponds to a *pure SS* interaction. It has a negative value of  $\nabla^2\rho(r)$  and a  $|V(r)|/G(r)$  ratio greater than two. Its  $\rho(r)$ ,  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $\varepsilon$ ,  $H(r)$  and  $H(r)/\rho(r)$  values are similar to those of the isolated  $\text{H}_2$  molecule. These results are similar to those found by Uribe et al. [25] for  $\text{CuH}_n$  complexes at the UB3LYP/DGDZVP level of theory. They classified the  $\text{Cu}-\text{H}$  bond and the  $\text{H}-\text{Cu}\cdots\text{H}-\text{H}$  intermolecular interaction as *transit CS* and  $\text{H}-\text{H}$  bond as *pure SS*.

Table 4

Charge density ( $\rho(r)$ ), Laplacian of the charge density ( $\nabla^2\rho(r)$ ), kinetic energy density ( $G(r)$ ), potential energy density ( $V(r)$ ),  $|V(r)|/G(r)$  ratio, total energy density ( $H(r)$ ) and Bond Degree (BD =  $H(r)/\rho(r)$ ) at the BCP (3,–1) for the Co–H–H and Co–H and H–H bonds calculated using UB3LYP/6-31+G(2d,p) level of theory.

| Complex | Description | $\rho(r)$<br>(a.u.) | $\nabla^2\rho(r)$<br>(a.u.) | $G(r)$<br>(kJ/mol) | $V(r)$<br>(kJ/mol) | $ V(r) /G(r)$ | $H(r)$<br>(kJ/mol) | $H(r)/\rho(r)$ |
|---------|-------------|---------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|---------------|--------------------|----------------|
| 1       | Co–H1       | 0.138               | 0.134                       | 280.5              | –472.8             | 1.7           | –192.3             | –1397.2        |
|         | Co–H2       | 0.113               | 0.115                       | 222.2              | –369.1             | 1.7           | –146.9             | –1301.0        |
| 3       | Co–H1       | 0.128               | 0.123                       | 258.5              | –436.0             | 1.7           | –177.5             | –1382.7        |
|         | H3–H2       | 0.244               | –1.033                      | 31.1               | –740.3             | 23.8          | –709.2             | –2902.5        |
|         | Co–H3–H2    | 0.081               | 0.294                       | 272.1              | –351.2             | 1.3           | –79.1              | –977.1         |
|         | Co–H1       | 0.083               | 0.142                       | 184.3              | –275.5             | 1.5           | –91.2              | –1105.8        |
| 4       | Co–H2       | 0.070               | 0.361                       | 312.1              | –387.3             | 1.2           | –75.2              | –1082.1        |
|         | Co–H3       | 0.073               | 0.117                       | 171.7              | –266.5             | 1.6           | –94.8              | –1291.9        |
| H–H     | H–H         | 0.268               | –1.344                      | 0.0                | –882.3             | 2.04E+36      | –882.3             | –3287.1        |

#### 4. Conclusions

Our most important finding is the hydrogen rearrangement process in the H–Co–H–H complex, a kind of tautomerism. In this process, the hydride forming hydrogen goes to form a dihydrogen ligand exchanging its position with the vicinal hydrogen forming the dihydrogen ligand, which becomes now a hydride. We also found a possible mechanism for this exchange, which occurs via an elongation of the H–H bond and a concomitant shortening of the distance between the hydride of the cobalt monohydride and the vicinal hydrogen of the dihydrogen ligand. As result of this, a fluxional trihydride intermediate is produced. It facilitates the intramolecular exchange of the hydrogen atoms between the dihydrogen and hydride ligands. A similar process for the hydrogen exchange between a hydride and one hydrogen atom of the H<sub>2</sub> via a trihydride intermediate has been reported by Bayse et al. [28] in the [CpM(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>)(H)<sub>4</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> complex.

Our results also show that the formation of the Co–H and CoH<sub>2</sub> hydrides from the elements formation is exothermic and spontaneous. Furthermore, if the interaction between a Co–H and a hydrogen molecule is considered, the intermolecular H–Co–H–H complex can be formed with a  $\Delta E^{\text{CP}}$  of –36.8 kJ/mol calculated using the 6-31+G(2d,p) basis set. This complex has two types of ligands: hydride and dihydrogen. If we take into account the H–H bond length, the CoH<sub>2</sub> and H–Co–H–H can be classified as dihydride and dihydrogen complexes.

Furthermore, we used the topological parameters of the charge density at the bond critical points (i.e.,  $\rho(r)$ ,  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $G(r)$ ,  $V(r)$ ,  $H(r)$ ) to classify cobalt–hydrogen interactions and H–H bonds. According to these results, the Co–H–H and Co–H interactions can be classed as *transit closed shell* and the H–H bonds as *pure shared shell*. *Transit closed shell* interactions because their ratio  $|V(r)|/G(r)$  values is less than 2 and greater than 1, and *pure shared shell* because their  $|V(r)|/G(r)$  values are larger than 2.

#### Acknowledgments

We thank COLCIENCIAS (1102-05-1692 Project), Fundación para la Promoción de la Ciencia y la Tecnología del Banco de la República (1801 Project) and Universidad Industrial de Santander for the financial support. We specially thank Professor Alberto Vela (Cinvestav–México D.F.) for his scientific support during Emilbus A. Uribe internship at his research group. Also, Emilbus A. Uribe thanks COLCIENCIAS 'Fondo apoyo a los Doctorados Nacionales'.

#### References

- [1] F. Maseras, A. Lledós, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* 100 (2000) 601.
- [2] C.N.R. Rao, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40 (1989) 291.
- [3] R. West, A.F. Hill, M.J. Fink, *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, USA, 2008.
- [4] B. Lipshutz, W. Chrisman, K. Neson, *J. Organomet. Chem.* 624 (2001) 367.
- [5] Y. Ren, X. Xu, K. Sun, J. Xu, *Tetrahedron Asymmetry* 16 (2005) 4010.
- [6] A. Veillard, *Chem. Rev.* 91 (1991) 743.
- [7] M. Wojciechowska, J. Haber, S. Lomnicki, J. Stoch, *J. Mol. Catal. A* 141 (1999) 155.
- [8] N.M. White, R.F. Wing, *Astrophys. J.* 222 (1978) 209.
- [9] L.E. Gordon, R.J.L. Roy, P.F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* 237 (2006) 11.
- [10] M.C. Daza, G. Restrepo, E.A. Uribe, J.L. Villaveces, *Chem. Phys. Lett.* 428 (2006) 55.
- [11] V. Barone, C. Adamo, *Int. J. Quant. Chem.* 61 (1997) 443.
- [12] J.F. Harrison, *Chem. Rev.* 100 (2000) 679.
- [13] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [14] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [15] G.J. Kubas, *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes*, Kluwer Academic Publishers, Los Alamos, 2002.
- [16] G.J. Kubas, R. Ryan, B. Swanson, P. Vergamini, H. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 451.
- [17] Z. Lin, M.B. Hall, *Coord. Chem. Rev.* 135 (1994) 845.
- [18] F. Maseras, M. Lledós, M. Costas, J.M. Pobes, *Organometallics* 15 (1996) 2947.
- [19] G.J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* 635 (2001) 37.
- [20] G.J. Kubas, *Catal. Lett.* 104 (2005) 79.
- [21] G.J. Kubas, *PNAS* 104 (2007) 6901.
- [22] R. Bianchi, G. Gervasio, D. Maraballo, C. R. Chimie 8 (2005) 1392.
- [23] R. Bianchi, G. Gervasio, D. Maraballo, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2360.
- [24] G. Gervasio, R. Bianchi, D. Maraballo, *Chem. Phys. Lett.* 387 (2004) 481.
- [25] E.A. Uribe, M.C. Daza, J.L. Villaveces, S.A. Delgado, *Int. J. Quant. Chem.* 110 (2010) 524.
- [26] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [27] G. Frenking, N. Frohlich, *Chem. Rev.* 100 (2000) 717.
- [28] C.A. Bayse, M.B. Hall, B. Pleune, R. Poli, *Organometallics* 17 (1998) 4309.
- [29] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 5829.
- [30] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 560.
- [31] M.J. Frisch et al., *GAUSSIAN 03*, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [32] C. Gonzalez, H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5523.
- [33] S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- [34] M.C. Daza, J.A. Dobado, J.M. Molina, P. Salvador, M. Duran, J.L. Villaveces, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 11806.
- [35] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D.J. Bayles, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 545.
- [36] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 5529.
- [37] B. Bialek, Z.M. Stepien, *Vacuum* 63 (2001) 241.
- [38] W.E. Billups, S.C. Chang, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 1387.
- [39] M.E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 27 (1998) 115.
- [40] X. Wang, L. Andrews, L. Manceron, C. Marsden, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 8492.
- [41] R.F.W. Bader, H. Essen, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1943.
- [42] D. Cremer, E. Kraka, E. Croat, *Chim. Acta* 57 (1984) 1259.

# On the Nature of Copper–Hydrogen Bonding: AIM and NBO Analysis of $\text{CuH}_n$ ( $1 \leq n \leq 6$ ) Complexes

EMILBUS A. URIBE,<sup>1</sup> MARTHA C. DAZA,<sup>1</sup> JOSÉ L. VILLAVECES,<sup>2</sup>  
SILVIA A. DELGADO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Bioquímica Teórica, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

<sup>2</sup>Grupo de Química Teórica, CEIBA, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

Received 28 November 2008; accepted 4 February 2009

Published online 29 June 2009 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

DOI 10.1002/qua.22164

**ABSTRACT:** An analysis of copper–hydrogen interactions of six minima and one transition state on the  $\text{CuH}_n$  potential energy surfaces was done using Atoms in Molecules theory and Natural Bond Orbital approach with UB3LYP/DGDZVP wave functions. We localized one minimum on all  $\text{CuH}_n$  potential energy surfaces (PESs) with the exception of the PES with  $n = 3$ . This PES has two symmetrical minima and one transition state. The  $\text{CuH}_n$  complexes with  $n = 1, 3$ , and 5 have a monohydride fragment. Those with even number of hydrogens have a dihydride fragment. The remaining H atoms are coordinated as  $(\text{H}_2)$  to  $\text{CuH}$  or to  $\text{H—Cu—H}$ . The copper–hydrogen interactions were classified as *closed shell* (CS) and the H–H bonds as *shared shell* using the Laplacian of  $\rho(r)$ . When it was considered the  $|V(r)|/G(r)$  ratio, we could split the copper–hydrogen interactions into *pure* CS and *transit* CS. Taking into account the magnitude of the  $H(r)$ , the transit CS copper–hydrogen interactions can be divided into *dativic* and *metallic*. On the other hand, according to the NBO analysis, the copper– $\text{H}_2$  interactions can be classified as *synergistic* and *dativic  $\text{H}_2$  coordination* types.  
© 2009 Wiley Periodicals, Inc. Int J Quantum Chem 110: 524–531, 2010

**Key words:** copper–hydrogen interactions; density functional theory (DFT); AIM; NBO

Correspondence to: M. C. Daza; e-mail: mcdaza@uis.edu.co

Contract grant sponsor: COLCIENCIAS.

Contract grant number: 1102-05-1692.

Contract grant sponsor: Fundación para la Promoción de la Ciencia y la Tecnología del Banco de la República.

Contract grant number: 1801.

Contract grant sponsor: Universidad Industrial de Santander.

International Journal of Quantum Chemistry, Vol 110, 524–531 (2010)  
© 2009 Wiley Periodicals, Inc.

## 1. Introduction

The discovery of metal–dihydrogen complexes by Kubas et al. [1, 2] in 1984 opened new perspectives in the field of coordination chemistry. The binding of a dihydrogen ligand (H<sub>2</sub>) to a transition metal center in an organometallic complex was a major discovery because it changed the way chemists think about the reactivity of molecules with chemically “inert” strong bonds such as H–H and C–H. Until then, it was considered that the coordination of a hydrogen molecule to a metallic complex implied the breaking of the H–H bond and the formation of two M–H bonds. That is, a dihydride complex to be produced. Metal dihydrides formed by oxidative addition of the H–H bond to a metal center had been known early on as part of catalytic cycles [3, 4].

In some complexes of H<sub>2</sub>, the interaction with the metal center is weak, whereas others bind H<sub>2</sub> tightly and give robust complexes. These dihydrogen–metal interactions have been described using the donor–acceptor model. Metals have both acceptor and donor capacity. If the empty metal orbitals accept charge from the  $\sigma_{HH}$  bond of H<sub>2</sub>, the interaction is called *dative H<sub>2</sub> coordination*. When in the metal–H<sub>2</sub> complexes participate both metal donor and acceptor orbitals with the  $\sigma_{HH}^*$  and  $\sigma_{HH}$  orbitals of H<sub>2</sub> in a cooperatively mode, the interaction is called *synergistic H<sub>2</sub> coordination*. In the limit of strong synergism, the  $\sigma_{HH}$  bond can be broken and two new M–H bonds formed (*oxidative addition*) because of the overpopulation of the  $\sigma_{HH}^*$  orbital [5].

A key aspect of the metal–dihydrogen interactions is the H–H distance ( $d_{HH}$ ), which has been found to be in the range 0.8–1.0 Å in the vast majority of complexes reported to date. In contrast, conventional dihydride and polyhydride complexes have  $d_{HH} \geq 1.6$  Å, elongated H<sub>2</sub> complex have  $1.0 \text{ Å} \leq d_{HH} \leq 1.3 \text{ Å}$ , and those complexes with  $1.3 \text{ Å} \leq d_{HH} \leq 1.6 \text{ Å}$  are classified as “compressed dihydrides” [3, 6–8].

To characterize intermolecular interactions of complexes involving transition metals in their structures, Bianchi et al. [9], Farrugia et al. [10], and Platts [11] have used the Atoms in Molecules (AIM) theory [12]. Others, such as Alkorta et al. [13], have used this theory along with the Natural Bond Orbitals (NBO) approach, finding that these are adequate tools to describe this kind of interactions.

In this theoretical work, we like to shed more light on understanding the copper–hydrogen interactions. We carried out calculations using the Density Functional Theory (DFT) to localize stationary points on the CuH<sub>n</sub> potential energy surface when  $n$  varies from 1 to 6. The copper hydrogen complexes were studied with the help of the AIM theory and NBO approach [12, 14, 15].

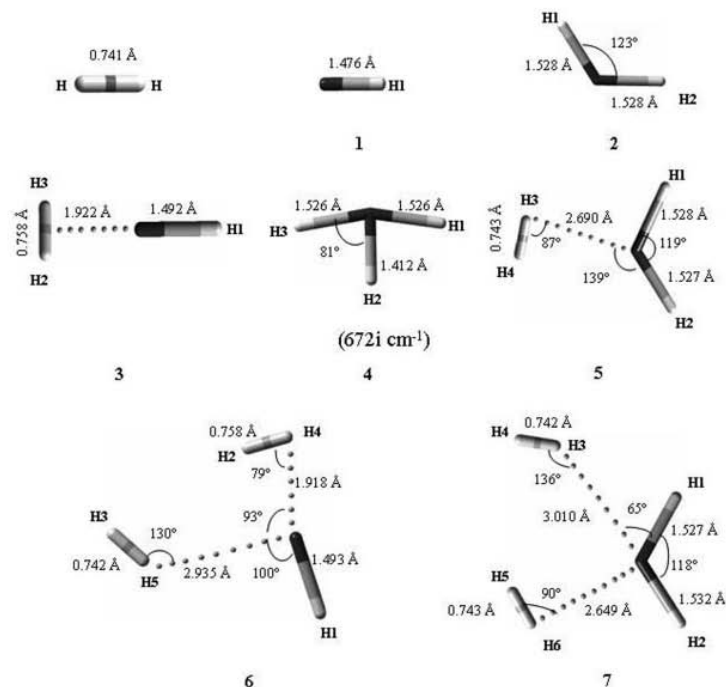
## 2. Computational Details

We carried out calculations with the B3LYP functional [16, 17] and the DGDZVP basis set [18, 19] as implemented in Gaussian 03 [20] for building up potential energy surfaces (PESs) of the CuH<sub>n</sub> complexes. The stationary points were characterized by their Hessian matrices. The Basis set superposition error (BSSE) was corrected by the counterpoise procedure of Boys and Bernardi [21]. To calculate the counterpoise binding energies,  $\Delta E^{CP}$ , we took into account two schemes as follows: One for complexes 3 and 5 [Eq. (1)] and the other for complexes 6 and 7 [Eq. (2)]. For numbering of complexes see Figure 1. The first scheme was applied to complexes made by two fragments (Cu–H or H–Cu–H and one H<sub>2</sub> molecule), and the second to complexes made by three fragments (Cu–H or H–Cu–H and two H<sub>2</sub> molecules).

$$\Delta E^{CP} = E^{AB} - [E^{A(AB)} + E^{B(AB)}] \quad (1)$$

$$\Delta E^{CP} = E^{ABC} - [E^{A(ABC)} + E^{B(ABC)} + E^{C(ABC)}] \quad (2)$$

Where  $E^{AB}$  is the energy of the H–Cu–H–H or (H–Cu–H)···H–H supermolecules,  $E^{A(AB)}$  is the energy of molecule A (Cu–H or H–Cu–H) calculated with the basis set of supermolecule AB, and  $E^{B(AB)}$  is the energy of the dihydrogen ligand calculated with the basis set of supermolecule AB. When the complexes are built by three fragments,  $E^{ABC}$  is the energy of the H–Cu···(H–H)<sub>2</sub> or (H–Cu–H)···(H–H)<sub>2</sub> supermolecules,  $E^{A(ABC)}$  is the energy of molecule A (Cu–H or H–Cu–H) calculated with the basis set of supermolecule ABC,  $E^{B(ABC)}$  and  $E^{C(ABC)}$  are the energy of the dihydrogen ligand calculated with the basis set of supermolecule ABC. These single point calculations were carried out using the counterpoise = 2 keyword for complexes 3 and 5 and counterpoise = 3 keyword for complexes 6 and 7 as it is implemented in Gaussian 03 [20].



**FIGURE 1.** Geometrical parameter (distance in Å and angle in grades) for CuH<sub>n</sub> complexes with *n* between 1 and 6 at UB3LYP/DGDZVP level of theory. Black color in each structure corresponds to copper atom.

To characterize the copper-hydrogen interactions, we studied effects of electronic delocalization and charge transfer points using the Natural Bond Orbitals (NBO) approach proposed by Reed et al. [14, 15], and we carried out a study of orbitals to explore whether the metal-hydrogen interactions are of dative H<sub>2</sub> coordination, synergistic H<sub>2</sub> coordination or oxidative addition type according to Weinhold and Landis [5].

Besides NBO analysis, we studied the copper-hydrogen interactions with the help of the AIM theory [12], locating and characterizing the electronic density at bond critical points (BCPs). A Bond type classification present in the CuH<sub>n</sub> complexes was made using the Espinosa et al. criteria [22].

In the topological AIM theory, the chemical bonds and molecular reactivity are interpreted in terms of the total molecular electronic density  $\rho(r)$  and its corresponding Laplacian  $\nabla^2\rho(r)$ . The values

of  $\rho(r)$  and  $\nabla^2\rho(r)$  at the bond critical point (BCP) allow the characterization of the chemical bonds of the atoms in the molecules. Another parameter used to describe a bond is the ellipticity ( $\epsilon$ ) that shows whether the electronic density is preferentially accumulated in a given direction between two bonded atoms [12].

Here, the topological properties of the electronic density were calculated using the UB3LYP/DGDZVP wave functions with the AIM2000 program package [23].

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. CuH<sub>n</sub>-POTENTIAL ENERGY SURFACES

At the UB3LYP/DGDZVP level of theory, the H<sub>2</sub> molecule is predicted to be  $^1\Sigma_g$  and to have a bond

**TABLE I**  
Binding energies in kJ/mol (without,  $\Delta E$ , and with BSSE correction,  $\Delta E^{CP}$ ) for the copper-dihydrogen complexes at UB3LYP/DGDZVP.

| Complex | $\Delta E$ (kJ/mol) | $\Delta E^{CP}$ (kJ/mol) |
|---------|---------------------|--------------------------|
| 3       | -23.9               | -20.4                    |
| 5       | -4.7                | -2.7                     |
| 6       | -26.2               | -21.1                    |
| 7       | -7.3                | -2.2                     |

For numbering see Figure 1.

length of 0.741 Å and a harmonic frequency of 4,457 cm<sup>-1</sup>.

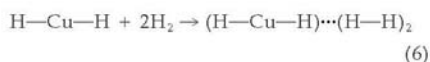
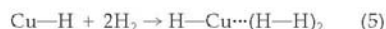
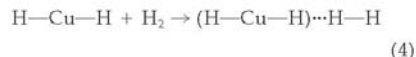
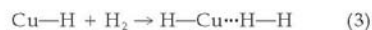
The stationary points located on the potential energy surfaces of the neutral CuH<sub>n</sub> systems with *n* between 1 and 6 are shown on Figure 1. We found only a minimum on each CuH<sub>n</sub> PES with the exception for *n* = 3. On this PES, there are two minima (3) and a transition state (4) connecting them. Both minima H—Cu···H—H (3) have C<sub>s</sub> symmetry and are predicted to be <sup>1</sup>A<sub>1</sub>. The transition state (4), CuH<sub>3</sub>, has C<sub>2v</sub> symmetry with a bending frequency of 672i cm<sup>-1</sup>. These results agree with those of Wang et al. [24, 25] calculated with BPW91/6-311++G\*\*/SDD. The H—Cu···H—H complex 3 is stabilized by a -20.4 kJ/mol energy (Table I) and has a intermolecular distance of 1.922 Å. Here, it is important to mention that the Cu—H and H—H bonds in the complex 3 are elongated by 0.016 Å and 0.017 Å and its Cu—H stretching frequency is shifted to blue by 5 cm<sup>-1</sup>.

On the other hand, the CuH complex (1) is predicted to be <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> with a bond length of 1.476 Å and a harmonic frequency of 1886 cm<sup>-1</sup>. The dihydride (<sup>2</sup>B<sub>2</sub>), complex 2, is calculated to be a stable minimum with a Cu—H bond length of 1.528 Å and H—Cu—H bond angle of 123°, but it is 64.4 kJ/mol higher in energy than Cu + H<sub>2</sub>. The binding energies of the complex 1 (-266 kJ/mol) and complex 2 (64 kJ/mol) are calculated using the Cu + H → Cu—H and Cu + H<sub>2</sub> → CuH<sub>2</sub> reaction equations. If the binding energy of complex 2 is calculated using the Cu + 2H → CuH<sub>2</sub> reaction equation is obtained a -395 kJ/mol value.

Copper monohydride can coordinate one or two H<sub>2</sub> molecules. H—Cu···(H—H)<sub>2</sub> complex 6 is found when two H<sub>2</sub> molecules are complexed with a CuH. This complex has a binding energy of -21.1 kJ/mol, Table I. When the copper dihydride coordinates one or two H<sub>2</sub> molecules, the coplanar com-

plexes 5 (<sup>2</sup>A) and 7 (<sup>2</sup>A) are built. In these complexes, bond lengths are similar to that of Cu—H bond in complex 2.

Binding energies for complexes 3 and 5–7 were calculated using the (3–6) equations and reported in Table I.



According to the H—H bond length in CuH<sub>n</sub> complexes, the hydrogen is coordinated both as dihydride ligand and as dihydrogen. H—H bond lengths in the dihydride fragment of the complexes 2, 5, and 7 are 2.687, 2.639, and 2.626 Å. H—H bond lengths for hydrogen molecules coordinated to copper dihydride is practically the same as for the isolated molecule.

### 3.2. ATOMS IN MOLECULES ANALYSIS

According to the Laplacian  $\nabla^2\rho(r)$  sign at bond critical point (BCP), atomic interactions can be divided into two classes as follows: *closed shell* (CS) and *shared shell* (SS). Closed shell interactions have  $\nabla^2\rho(r) > 0$  and shared shell  $\nabla^2\rho(r) < 0$  [12].

Taking into account the total electron energy density,  $H(r)$ , at BCP, Espinosa et al. [22] proposed a classification of the interatomic interactions for the characterization of bond types based upon the adimensional  $|V(r)|/G(r)$  ratio and the bond degree, introduced as  $BD = H(r)/\rho(r)$ . Atomic interactions are divided into three characteristic regions: *pure closed shell* (region I,  $\nabla^2\rho(r) > 0$ ,  $H(r) > 0$ ), *transit closed shell* (region II,  $\nabla^2\rho(r) > 0$ ,  $H(r) < 0$ ), and *pure shared shell* (region III,  $\nabla^2\rho(r) < 0$ ,  $H(r) < 0$ ). The boundaries among regions are defined by  $H(r) = 0$  (i.e.,  $|V(r)|/G(r) = 1$ ) and  $|V(r)|/G(r) = 2$ . Inside region I, BD is an index of noncovalent interactions, quantifying a softening degree (SD) per electron density unit at BCP; the weaker the interaction, the greater the SD magnitude. In regions II and III, BD measures the covalence degree (CD) of any pairwise interaction: the stronger the interaction, the greater the CD magnitude.

TABLE II

Cu—H, Cu···H—H and H—H distances (Å), electron density ( $\rho(r)$ ), the Laplacian of the electron density ( $\nabla^2\rho(r)$ ), total electron energy density ( $H(r)$ ), ellipticity ( $\epsilon$ ), Bond Degree (BD =  $H(r)/\rho(r)$ ) and  $|V(r)/G(r)|$  at the bond critical points (3, -1) for the CuH<sub>n</sub> complexes.

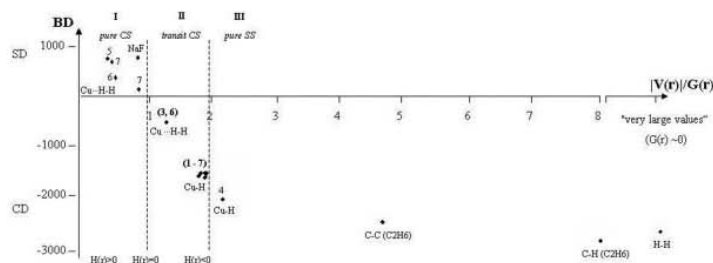
| Complex                       | Description | $\rho(r)$<br>(a.u.) | $\nabla^2\rho(r)$<br>(a.u.) | $\epsilon$ | $G(r)$<br>kJ/mol | $V(r)$<br>kJ/mol | $ V(r)/G(r) $ | $H(r)$<br>kJ/mol | $H(r)/\rho(r)$ | Re (Å) |
|-------------------------------|-------------|---------------------|-----------------------------|------------|------------------|------------------|---------------|------------------|----------------|--------|
| 1                             | Cu—H1       | 0.104               | 0.014                       | 0.000      | 221.0            | -404.5           | 1.8           | -183.5           | -1769.3        | 1.476  |
| 2                             | Cu—H1       | 0.112               | 0.010                       | 0.037      | 216.4            | -407.2           | 1.9           | -190.8           | -1704.7        | 1.528  |
|                               | Cu—H2       | 0.112               | 0.010                       | 0.037      | 216.4            | -407.2           | 1.9           | -190.8           | -1704.7        | 1.528  |
| 3                             | Cu—H1       | 0.122               | 0.012                       | 0.008      | 249.6            | -466.7           | 1.9           | -217.1           | -1785.2        | 1.492  |
|                               | H3—H2       | 0.234               | -0.213                      | 0.010      | 8.9              | -576.0           | 64.6          | -567.1           | -2424.4        | 0.758  |
|                               | Cu···H3—H2  | 0.044               | 0.047                       | 0.910      | 149.4            | -174.8           | 1.2           | -25.5            | -574.6         | 1.922  |
| 4                             | Cu—H1       | 0.116               | 0.014                       | 0.005      | 233.6            | -431.7           | 1.8           | -198.1           | -1702.2        | 1.526  |
|                               | Cu—H2       | 0.142               | -0.019                      | 0.006      | 244.7            | -540.1           | 2.2           | -295.4           | -2086.1        | 1.412  |
|                               | Cu—H3       | 0.116               | 0.014                       | 0.005      | 233.6            | -431.7           | 1.8           | -198.1           | -1702.2        | 1.526  |
| 5                             | Cu—H1       | 0.112               | 0.010                       | 0.030      | 218.7            | -410.6           | 1.9           | -191.9           | -1714.7        | 1.528  |
|                               | Cu—H2       | 0.112               | 0.010                       | 0.029      | 217.7            | -408.4           | 1.9           | -190.7           | -1697.0        | 1.527  |
|                               | H3—H4       | 0.243               | -0.230                      | 0.002      | 0.5              | -604.7           | 1316.3        | -604.2           | -2484.7        | 0.743  |
|                               | Cu···H3—H4  | 0.008               | 0.009                       | 0.236      | 16.7             | -10.2            | 0.6           | 6.5              | 783.7          | 2.690  |
| 6                             | Cu—H1       | 0.122               | 0.012                       | 0.008      | 249.5            | -466.3           | 1.9           | -216.8           | -1784.4        | 1.493  |
|                               | H4—H2       | 0.234               | -0.213                      | 0.010      | 8.8              | -576.3           | 65.4          | -567.5           | -2424.7        | 0.758  |
|                               | H5—H3       | 0.244               | -0.231                      | 0.000      | 0.7              | -607.2           | 876.9         | -606.5           | -2485.7        | 0.742  |
|                               | Cu···H4—H2  | 0.044               | 0.047                       | 0.889      | 148.8            | -174.1           | 1.2           | -25.3            | -572.4         | 1.918  |
|                               | Cu···H5—H3  | 0.005               | 0.003                       | 0.213      | 6.4              | -4.3             | 0.7           | 2.1              | 421.7          | 2.935  |
| 7                             | Cu—H1       | 0.112               | 0.010                       | 0.027      | 219.3            | -411.3           | 1.9           | -192.0           | -1707.6        | 1.527  |
|                               | Cu—H2       | 0.111               | 0.010                       | 0.029      | 216.0            | -405.0           | 1.9           | -189.0           | -1695.9        | 1.532  |
|                               | H3—H4       | 0.244               | -0.231                      | 0.000      | 0.7              | -608.0           | 825.8         | -607.2           | -2486.7        | 0.742  |
|                               | H6—H5       | 0.243               | -0.230                      | 0.002      | 0.6              | -604.8           | 1085.1        | -604.2           | -2484.6        | 0.743  |
|                               | Cu···H3—H4  | 0.005               | 0.003                       | 0.337      | 6.3              | -5.3             | 0.8           | 1.0              | 189.4          | 3.010  |
|                               | Cu···H6—H5  | 0.009               | 0.009                       | 0.290      | 17.6             | -11.3            | 0.6           | 6.3              | 724.3          | 2.649  |
| NaF                           | Na—F        | 0.051               | 0.110                       | 0.000      | 247.4            | -205.9           | 0.8           | 41.6             | 808.5          | 1.938  |
| H—H                           | H—H         | 0.245               | -0.232                      | 0.000      | 0.0              | -610.1           | 1.21E+33      | -610.1           | -2489.1        | 0.741  |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C—C         | 0.234               | -0.138                      | 0.000      | 136.4            | -635.2           | 4.7           | -498.8           | -2128.9        | 1.534  |
|                               | C—H         | 0.266               | -0.229                      | 0.011      | 100.1            | -800.6           | 8.0           | -700.5           | -2635.1        | 1.096  |

Electron density,  $\rho(r)$ ; Laplacian of the electron density,  $\nabla^2\rho(r)$ ; energy density,  $H(r)$ ; Bond Degree, BD;  $|V(r)/G(r)|$  ratio at the bond critical points (3,-1); and Cu—H, Cu···H—H and H—H bond lengths are given in Table II. As shown in that table, all copper-hydrogen interactions are of closed shell type because they have positive values of  $\nabla^2\rho(r)$  at the BCP and the H—H interactions are of shared shell type with negative values of  $\nabla^2\rho(r)$ . Since it has been shown that pure closed shell interactions have  $|V(r)/G(r)| \leq 1$  values, it is clear that H—Cu—H···H—H interactions in complex 5 and 7 can be classified as pure closed shell.

H—Cu···H—H interactions in complexes 3 and 6 and all Cu—H bonds can be classified as transit closed shell. For H—Cu···H—H interactions we found a  $|V(r)/G(r)|$  value of 1.2 and  $H(r)/\rho(r)$  values

between -572.4 and -574.6 and for Cu—H bonds  $|V(r)/G(r)|$  values between 1.8 and 1.9. It is worth mentioning that Cu—H transit closed shell bonds have relatively high-covalent degree (-1695.9 to -1785.2). Nevertheless, we found two exceptions for this classification: H—Cu···H5—H3 interaction in complex 6 and Cu—H2 bond in transition state, complex 4. These interactions can be classified as transit closed shell and pure shared shell, respectively. They have  $|V(r)/G(r)|$  values of 0.7 and 2.2, and  $H(r)/\rho(r)$  values of 421.7 and -2086.1.

Bianchi et al. [9, 26] subdivides region transit closed shell in *dative* ( $V(r) < 0$ ,  $G(r) \equiv |V(r)|$ ,  $H(r) < 0$ ) and *metallic* ( $V(r) < 0$ ,  $G(r) \equiv |V(r)|$ ,  $H(r) < 0$ ,  $H(r) \equiv 0$ ). On the basis of these criteria, we classified the Cu—H bonds as dative and the H—Cu···H—H interactions as metallic. In both cases  $H(r) < 0$ .



**FIGURE 2.** Bond Degree ( $BD = H(r)/\rho(r)$ ) where the units of  $H(r)$  are kJ/mol and those of  $\rho(r)$  are a.u. as a function of  $V(r)/G(r)$ . SD, softening degree; CD, covalence degree.

Anyhow, the Dative Cu—H bonds have  $H(r)$  values between  $-183.5$  and  $-216.8$ , and the metallic H—Cu—H—H interactions in complexes 3 and 6 have  $H(r)$  values of  $-25.5$  and  $-25.3$ .

On the other hand, we classified the H—H bonds as shared shell type with negative Laplacians,  $H(r) < 0$  and  $|V(r)|/G(r) > 2$ . These bonds have similar values of  $|V(r)|/G(r)$  and  $H(r)/\rho(r)$  like a typical covalent bond. The C—C and C—H bonds in the C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> molecule have  $|V(r)|/G(r)$  values of 4.7 and 8.0 as shown in Figure 2. Calculations for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> were performed with UB3LYP/DGDZVP (Table II) and they are in good agreement with those by Bader with the HF/6-31G(d) theory level [27].

### 3.3. NBO ANALYSIS

An important distinguishing feature of metal-dihydrogen interactions is the electron transfer between donor ( $\sigma_{HH}$ ) and acceptor ( $\sigma_{TML}^*$ ) orbitals [5]; where, TM means transition metal and L stands for the ligand, in our case hydrogen. This is not seen in hydrogen bonds [28]. NBO analysis gives [14] a quantitative picture of such Lewis acid-base interactions in terms of the second-order interaction energy  $\Delta E^{(2)}$ . However, the picture is not so simple due to the fact that for some couples of NBO orbitals, charge is transferred from the metal to the hydrogen atoms and in other couples the transfer is reversed as we shall see. This will give rise to a somewhat mixed classification.

Table III shows the second-order interaction energies of “donor-acceptor” (bond-antibond) interactions for the couple  $\sigma_{HH}/n_{TM}$  and  $n_{TM}^*/\sigma_{TML}^*$  in CuH<sub>n</sub> complexes. In all CuH<sub>n</sub> complexes there is electron transfer from lone pair orbitals ( $n$ ) of Cu to different orbitals. In the com-

plexes 2–7, charge is transferred to  $\sigma_{HH}^*$  or  $\sigma_{CuH}^*$  orbitals, whereas in the case of the complex 1 to the Rydberg orbital ( $r_{H1}^*$ ). These ( $n_{Cu}$ ) orbitals are not

**TABLE III**  
NBO second-order interaction energy ( $\Delta E^{(2)}$  kJ/mol) for the corresponding donor-acceptor interactions of CuH<sub>n</sub> complexes calculated at the UB3LYP/DGDZVP.

| Complex | Donor → Acceptor                            | $\Delta E^{(2)}$ (kJ/mol) |         |
|---------|---------------------------------------------|---------------------------|---------|
|         |                                             | $\alpha$                  | $\beta$ |
| 1       | $n_{(5,Cu)} \rightarrow r_{H1}^*$           | 7.8                       | 7.8     |
| 2       | $n_{(5,Cu)} \rightarrow \sigma_{CuH2}^*$    | 1.8                       | —       |
| 3       | $n_{(5,Cu)} \rightarrow \sigma_{H3H2}^*$    | 10.3                      | 10.3    |
|         | $\sigma_{H3H2} \rightarrow \sigma_{CuH1}^*$ | 46.9                      | 46.9    |
| 4       | $\sigma_{CuH1} \rightarrow \sigma_{CuH2}^*$ | 68.4                      | 68.4    |
|         | $\sigma_{CuH2} \rightarrow \sigma_{CuH1}^*$ | 69.5                      | 69.5    |
|         | $n_{(4,Cu)} \rightarrow \sigma_{CuH2}^*$    | 1.4                       | 1.4     |
| 5       | $n_{(5,Cu)} \rightarrow \sigma_{CuH1}^*$    | 1.7                       | —       |
|         | $n_{(5,Cu)} \rightarrow \sigma_{H3H4}^*$    | 0.5                       | —       |
|         | $\sigma_{H3H4} \rightarrow \sigma_{CuH2}^*$ | 5.9                       | 3.4     |
|         | $\sigma_{H3H4} \rightarrow \sigma_{CuH1}^*$ | —                         | 1.6     |
| 6       | $n_{(5,Cu)} \rightarrow \sigma_{H4H2}^*$    | 10.5                      | 10.5    |
|         | $\sigma_{H4H2} \rightarrow \sigma_{CuH1}^*$ | 47.7                      | 47.7    |
|         | $\sigma_{H3H5} \rightarrow \sigma_{CuH1}^*$ | 1.1                       | 1.1     |
|         | $\sigma_{CuH1} \rightarrow \sigma_{H3H5}^*$ | 1.0                       | 1.0     |
| 7       | $n_{(5,Cu)} \rightarrow \sigma_{H6H5}^*$    | 0.5                       | —       |
|         | $n_{(5,Cu)} \rightarrow \sigma_{H3H4}^*$    | 0.3                       | —       |
|         | $\sigma_{H4H3} \rightarrow \sigma_{CuH1}^*$ | 0.8                       | —       |
|         | $\sigma_{H6H5} \rightarrow \sigma_{CuH1}^*$ | 6.5                       | 4.6     |
|         | $\sigma_{CuH1} \rightarrow \sigma_{H4H3}^*$ | 2.7                       | 1.7     |
|         | $\sigma_{H4H3} \rightarrow \sigma_{CuH2}^*$ | —                         | 1.3     |
|         | $\sigma_{H6H5} \rightarrow \sigma_{CuH2}^*$ | —                         | 1.0     |
|         | $\sigma_{CuH2} \rightarrow \sigma_{H3H4}^*$ | —                         | 0.4     |
|         | $\sigma_{CuH2} \rightarrow \sigma_{H6H5}^*$ | —                         | 0.2     |
|         | $\sigma_{CuH1} \rightarrow \sigma_{H6H5}^*$ | —                         | 0.1     |

the only donors in the metal–hydrogen electron transfer process. For example, in complexes 3, 5, 6, and 7  $\sigma_{\text{HH}}$  orbitals are donors as well, which allow the metal–hydrogen interactions to be classified as dative and synergistic  $\text{H}_2$  coordinations. Dative, due to the  $\sigma_{\text{HH}}$  orbitals act as electron donors and  $\sigma_{\text{CuH}}^*$  orbitals as acceptors; synergistic because both  $\sigma_{\text{HH}}$  and  $n_{\text{Cu}}$  orbitals act as electron donors and  $\sigma_{\text{CuH}}^*$  and  $\sigma_{\text{HH}}^*$  orbitals as electron acceptors, that is, there is charge transfer in both directions. The interactions in complexes 1, 2, and 4 cannot be classified using the Weinhold and Landis [5] criteria because they do not have dihydrogen ligands coordinated to the Cu atom.

We found that the second-order interaction energy in some donor ( $\sigma_{\text{HH}}$ )–acceptor ( $\sigma_{\text{CuH}}^*$ ) interactions is higher than in  $n_{(5,\text{Cu})}$ – $\sigma_{\text{HH}}^*$  and  $\sigma_{\text{CuH}}$ – $\sigma_{\text{HH}}^*$  interactions (Table III, complexes 3, 5, 6, and 7). The more important interactions between NBOs contributing to the stabilization of the complexes are determined by the larger values of  $\Delta E^{(2)}$  corresponding to  $\sigma_{\text{H}_3\text{H}_2} \rightarrow \sigma_{\text{CuH}}^*$  and  $\sigma_{\text{H}_4\text{H}_2} \rightarrow \sigma_{\text{CuH}}^*$  for each spin in the complexes 3 and 6, which have energy values of 46.9 and 47.7 kJ/mol, respectively.

Likewise, we found that the  $\Delta E^{(2)}$  values for the interactions  $n_{(5,\text{Cu})}$ – $\sigma_{\text{HH}}^*$  increase as the copper–dihydrogen bond length decreases. This is the reason why the complexes 3 and 6 with a copper–dihydrogen bond length of 1.922 and 1.918 Å have a  $\Delta E^{(2)}$  values between 10.3 and 10.5 kJ/mol, respectively, whereas the complexes 5 and 7 with a Cu–H–H bond length of 2.690 and 2.649 Å have  $\Delta E^{(2)}$  values on a range of 0.3 and 1.3 kJ/mol.

These results allow us to conclude that the charge transfer in the complexes 5 and 7 is less than in the complexes 3 and 6. These results agree with our AIM results reported in section 3.2.

#### 4. Conclusions

We present progress in the understanding of copper–hydrogen interactions in  $\text{CuH}_n$  complexes for  $n$  between 1 and 6. We found that:

The copper atom can coordinate hydrogen in the form of dihydride ( $d_{\text{H–H}} > 2.6$  Å) and dihydrogen ( $0.758$  Å  $\cong d_{\text{HH}} \cong 0.742$  Å) ligands. We did not found any evidence of elongated dihydrogen ligands.

The  $\text{CuH}_n$  complexes with odd number of hydrogen atoms have a monohydride fragment. Those with even number of hydrogens have a dihydride fragment. The remaining H atoms are co-

ordinated in the form of a dihydrogen ligand ( $\text{H}_2$ ) to CuH or to  $\text{HCuH}$ .

The sign of the Laplacians at the (3,–1) critical points allow us to classify the copper–hydrogen interactions as closed shell type and the H–H bonds as shared shell type. Taking into account the Bond Degree (BD) index and the  $(|V(r)|/G(r))$  ratio, we can classify the (H–Cu–H)–H–H interactions as pure closed shell, and the majority of the Cu–H bonds and the H–Cu–H–H interactions as transit closed shell. One Cu–H bond in the transition state (complex 4) can be classified as pure shared shell and the other two like transit closed shell. Otherwise all H–H bonds are of pure shared shell type.

The Cu–H bond and H–Cu–H–H interactions can be classified as dative and metallic when it is considered the  $H(r)$  magnitude according to Bianchi's criteria [9, 26].

According to the donor–acceptor model, the copper–hydrogen interactions are of synergistic and dative  $\text{H}_2$  coordination type. Synergistic due to  $n_{\text{Cu}}$  orbitals act as electron donors and  $\sigma_{\text{CuH}}^*/\sigma_{\text{HH}}^*$  orbitals as electron acceptors. Dative because  $\sigma_{\text{HH}}$  orbitals act as electron donors and  $\sigma_{\text{CuH}}^*$  orbitals as electron acceptors. This follows Dewar–Chat–Ducanson's criteria [5].

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors specially thank Alberto Vela (CINVESTAV–México D.F.) for his scientific support during Emilbus A. Uribe internship at his research group. Emilbus A. Uribe thanks COLCIENCIAS "Fondo apoyo a los Doctorados Nacionales."

#### References

1. Kubas, G. J.; Ryan, R.; Swanson, B.; Vergamini, P.; Wasserman, H. *J Am Chem Soc* 1984, 106, 451.
2. Kubas, G. J.; Clifford, J.; Swanson, B. I.; Fukushima, E. *J Am Chem Soc* 1986, 108, 7000.
3. Kubas, G. J. *PNAS* 2007, 104, 6901.
4. Kubas, G. J. *Catal Lett* 2005, 104, 79.
5. Weinhold, F.; Landis, C. *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*; Cambridge University Press: New York, 2005.
6. Kubas, G. J. *J Organomet Chem* 2001, 635, 37.
7. Heinekey, M.; Lledós, A.; Lluch, J. E. *J Chem Soc Rev* 2004, 33, 175.
8. Maseras, F.; Lledós, A.; Costas, M.; Poblet, J. M. *Organometallics* 1996, 15, 2947.
9. Bianchi, R.; Gervasio, G.; Maraballo, D. C. *R. Chimie* 2005, 8, 1392.

10. Farrugia, L. J.; Evans, C.; Tegel, M. *J Phys Chem A* 2006, 110, 7952.
11. Platts, J. A. *J Mol Struct* 2001, 545, 111.
12. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1990.
13. Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. *J Mol Struct (THEOCHEM)* 2001, 537, 139.
14. Reed, A.; Curtiss, L.; Weinhold, F. *Chem Rev* 1988, 88, 899.
15. Reed, A.; Weinstock, R.; Weinhold, F. *J Chem Phys* 1985, 83, 735.
16. Becke, A. D. *J Chem Phys* 1993, 98, 5648.
17. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys Rev B* 1988, 37, 785.
18. Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *J Chem* 1992, 70, 560.
19. Sosa, C.; Andzelm, J.; Elkin, B. C.; Wimmer, E.; Dobbs, K. D.; Dixon, D. A. *J Phys Chem* 1992, 96, 6630.
20. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision C. 02*; Gaussian: Wallingford CT, 2004.
21. Boys, S.; Bernardi, F. *Mol Phys* 1970, 19, 553.
22. Espinosa, E.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Mollins, E. *J Chem Phys* 2002, 117, 5529.
23. Biegler-König, F.; Schönbohm, J.; Bayles, D. J. *J Comput Chem* 2001, 22, 545.
24. Wang, X.; Andrews, L.; Manceron, L.; Marsden, C. *J Phys Chem A* 2003, 107, 8492.
25. Wang, X.; Andrews, L. *J Am Chem Soc* 2001, 123, 12899.
26. Gervasio, G.; Bianchi, R.; Marabell, D. *Chem Phys Lett* 2002, 387, 481.
27. Bader, R. F. W. *J Chem Phys* 1984, 80, 1943.
28. Thakur, T. S.; Desiraju, G. R. *J Mol Struct (THEOCHEM)* 2007, 210, 143.



## Quantum chemical and chemotopological study of fourth row monohydrides

Martha C. Daza<sup>a,\*</sup>, Guillermo Restrepo<sup>b</sup>, Emilbus A. Uribe<sup>a</sup>, José L. Villaveces<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Grupo de Bioquímica Teórica, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

<sup>b</sup> Laboratorio de Química Teórica, Universidad de Pamplona, Pamplona, Colombia

<sup>c</sup> Dirección de Investigaciones, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

Received 16 June 2006; in final form 1 July 2006

Available online 13 July 2006

### Abstract

We obtained a chemotopological classification of the 17 fourth period monohydrides based on their B3LYP/6-311+G(3df,3pd) properties. This classification has a chemical plentiful sense and it is similar to that of Rayner-Canham, based on experimental data. The topological properties of ionic, metallic and covalent subsets of these hydrides show that the ionic and the covalent subsets are robust subsets since their closures and interiors are the same sets. Moreover, the fact of using topology opens the way for classifications of other compounds.

On the other hand, we found that the 6-311+G(3df,3pd) basis set produces bond lengths and harmonic frequencies in agreement with the experimental values for transition-metal and main-group monohydrides.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The binary hydrides are important to several fields of chemistry. Specifically, the transition-metal hydrides have been studied either theoretically or experimentally [1–4] given the importance of the H-transition metal bond in organometallic chemistry [5,6] (particularly in catalytic processes [7]), surface science [8], high-temperature chemistry, and astrophysics [9]. These systems are electronically complex and require a rigorous electronic correlation treatment. However, recent systematic studies suggest that B3LYP functional can be used to reproduce some properties of these systems [1,10].

Accurate experimental information (bond lengths, binding energies, dipole moments, and vibrational frequencies) is available for some fourth period hydrides [1–3,10,11] but important information is still lacking. In addition, there are systematic theoretical studies for transition hydrides from Sc to Cu, but ZnH and fourth main-group hydrides have not been considered in these studies [1,10].

In this Letter, we present B3LYP/6-311+G(3df,3pd) results of bond length, harmonic frequencies, total energy, dipolar moment, binding energy, and ionization potential for 17 fourth period monohydrides, except for KrH. With these properties used as descriptors of this monohydrides set, we obtained a chemical meaningful topological classification.

### 2. Methodology

#### 2.1. Computational details

We carried out DFT/B3LYP calculations with Becke's three-parameter hybrid method [12] using the Lee–Yang–Parr correlation functional [13] (denoted as B3LYP) with DGDVZP, TZVP and 6-311+G (3df,3pd) basis sets. All quantum chemical calculations were performed with the GAUSSIAN03 [14] package.

We compared our results with experimental data, CISD results reported by Barone and Adamo [10] and MCPF results reported by Harrison [1]. We measured the agreement between the theoretical and the experimental values calculating,

\* Corresponding author. Fax: + 57 7 632 377 78.  
E-mail address: [mcdaza@uis.edu.co](mailto:mcdaza@uis.edu.co) (M.C. Daza).

$$d(M_i, e) = \sum_j |r_{ij} - e_j| \quad (1)$$

where  $r_{ij}$  is the result of the calculation using the basis set  $i$  for the hydride  $j$  and  $e_j$  is the experimental value of the selected property.

### 2.2. Statistical and chemotopological details

We looked for correlations among the six properties values. Then we applied principal component analysis [15], PCA, to the six properties describing the monohydrides and hierarchical cluster analysis [16], HCA, to the 17 monohydrides defined by these six descriptors. When possible we included as descriptors the experimental data for  $D_e$  and  $\omega_e$  [1,3,11] instead of the B3LYP/6-311+G(3df,3pd) values.

For HCA, we used Euclidean distance as similarity function and unweighted pair group average [16] as grouping methodology. These calculations were made with STATISTICA version 6.0 software package (StatSoft, Tulsa, OK). We selected clusters from dendrograms according to the procedure discussed in Refs. [17,18] in order to obtain a topological basis [19,20], which allowed calculating topological properties of subsets of the set of hydrides. Then, we used this chemotopological basis to study four topological properties of ionic, IH; metallic, MH; and covalent, CH; subsets of this monohydrides set. These properties were: closure ( $\bar{X}$ ), derived set ( $X'$ ), interior ( $\text{Int}(X)$ ) and boundary ( $b(X)$ ), where  $X$  is the subset we want to study.

In our case we studied  $\text{IH} = \{\text{KH}, \text{CaH}\}$ ,  $\text{MH} = \{\text{ScH}, \text{TiH}, \text{VH}, \text{CrH}, \text{NiH}\}$ , and  $\text{CH} = \{\text{GaH}, \text{GeH}, \text{AsH}, \text{SeH}, \text{BrH}\}$ , which are the set of ionic, metallic and covalent hydrides, respectively. Their construction was based on Rayner-Canham's classification [21], which takes into account experimental properties of the hydrides.

### 3. Quantum chemical results

We divided the set of 17 hydrides into transition-metal (ScH to ZnH) and main-group hydrides (KH to CaH and GaH to BrH) to analysis the results.

#### 3.1. Transition-metal hydrides

The bond lengths and harmonic frequencies calculated with 6-311+G(3df,3pd), DGDZVP and TZVP basis sets reproduce the tendency of experimental values (Table 1). The bond lengths calculated contrast with CISD [10] and MCPF [1] results for CrH, MnH, CoH, NiH, and CuH, being CISD and MCPF values larger than the experimental ones. Our results are in agreement with those of Barone and Adamo [10] obtained with B3LYP/DZP, who found that the MnH and ZnH, present an unusual long distance, possibly related to 3d filling.

Regarding the binding energies, we found that MnH (Fig. 1) presents a  $D_e$  that does not follow the trend established for the other hydrides and its value becomes the

lowest one. All the B3LYP calculations exceed the experimental results except for CoH, where DGDZVP and 6-311+G(3df,3pd) basis sets values are 0.27 and 0.16 eV lower than the experimental data reported by Harrison [1]. This feature of the B3LYP results contrast with the CISD [10] calculations, which are in agreement with ScH to MnH but this is not the case for FeH to CuH whose CISD  $D_e$  values were 0.44, 0.65, 0.35 and 0.46 eV shorter than the experimental data. Moreover, the method employed seems to be inadequate to calculate the binding energy for VH and FeH (Table 1, Fig. 1).

The dipolar moment values increase from ScH to CrH and between CoH and CuH. While the ionization potential values increase from ScH to ZnH, with exception of MnH and ZnH.

The distances  $d(M_i, e)$  (Eq. (1)) between  $R_e$ ,  $\mu$ ,  $\omega_e$ ,  $D_e$  and their respective experimental values (Table 1) show that 6-311+G(3df,3pd) is an appropriate basis set for dealing with  $R_e$ , and  $\omega_e$  and TZVP for treating  $D_e$  of transition-metal hydrides.

#### 3.2. Main-group hydrides

While the bond lengths diminish from KH to BrH, the harmonic frequencies increase (Table 2) for the same hydrides. Experimental values of binding energies (available for GaH to BrH) increase from GeH to BrH. However, the three basis set results show an increment between KH to BrH (except for CaH in TZVP basis set). The DFT/B3LYP Hamiltonian used seems inadequate to calculate the GeH binding energy.

Regarding the dipole moment, the three basis set values diminish between KH and GeH or AsH and then they increase to BrH, which is confirmed by the experimental data.

Considering the ionization potential, we found a common tendency to increase the values from KH to BrH. Note the presence (Table 2) of relatively high values for the hydrides with an odd number of electrons compared with the even ones.

Finally, from  $d(M_i, e)$  (Eq. (1)) values it is possible to conclude that the 6-311+G(3df,3pd) basis set is adequate for dealing with  $R_e$ ,  $\omega_e$ , and  $\mu$ ; and DGDZVP basis set for treating  $D_e$  of these main-group hydrides (Table 2).

### 4. Statistical results

The statistical analysis shows a correlation  $r = -0.8$  between  $R_e$  and  $\omega_e$ , and for total energy ( $E$ ) and IP; and an  $r = 0.8$  between  $\omega_e$  and IP. The  $R_e - \omega_e$  correlation has been foreseen experimentally for diatomic molecules [22].

PCA showed an accumulated variability of 93% in the first three principal components PCs. The highest contributions to these PCs were: PC<sub>1</sub>: IP (20%),  $E$  (20%),  $R_e$  (18%),  $\omega_e$  (18%); PC<sub>2</sub>:  $\mu$  (46%),  $D_e$  (39%); and PC<sub>3</sub>:  $\omega_e$  (38%),  $R_e$  (18%),  $\mu$  (15%),  $E$  (15%). In the reduced space PC<sub>1</sub>–PC<sub>2</sub>–PC<sub>3</sub> (Fig. 2) are remarked three chemical groups of

Table 1  
Bond lengths ( $R_e$  [Å]), harmonic wavenumbers ( $\omega_e$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]), binding energies ( $D_e$  [eV]), dipole moments ( $\mu$  [D]), ionization potential (IP [eV]), and distances  $d(M_e, e)$  (Eq. (1)) for neutral fourth row transition-metal monohydrides

| Basis sets              | Molecule         |             |             |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|-------------------------|------------------|-------------|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                         | ScH              | TiH         | VH          | CrH                | MnH                | FeH                | CoH                | NiH                | CuH                | ZnH                |
|                         | Electronic state |             |             |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                         | $^1\Sigma$       | $^4\Phi$    | $^5\Delta$  | $^6\Sigma$         | $^7\Sigma$         | $^4\Delta$         | $^3\Phi$           | $^2\Delta$         | $^1\Sigma$         | $^2\Sigma$         |
| 6-311+G(3df,3pd)        | 1.751            | 1.749       | 1.689       | 1.661              | 1.735              | 1.556              | 1.480              | 1.474              | 1.484              | 1.622              |
| TZVP                    | 1.749            | 1.752       | 1.692       | 1.659              | 1.753              | 1.549              | 1.479              | 1.460              | 1.475              | 1.641              |
| DGDZVP                  | 1.764            | 1.737       | 1.685       | 1.661              | 1.730              | 1.554              | 1.471              | 1.468              | 1.476              | 1.666              |
| Experiment              |                  |             |             | 1.656 <sup>a</sup> | 1.731 <sup>a</sup> | 1.589 <sup>a</sup> | 1.520 <sup>a</sup> | 1.475 <sup>a</sup> | 1.463 <sup>a</sup> | 1.594 <sup>b</sup> |
| 6-311+G(3df,3pd)        | 1.618            | 1.547       | 1.633       | 1.636              | 1.507              | 1.739              | 1.900              | 1.922              | 1.851              | 1.513              |
| TZVP                    | 1.624            | 1.541       | 1.626       | 1.640              | 1.473              | 1.729              | 1.847              | 1.947              | 1.858              | 1.417              |
| DGDZVP                  | 1.604            | 1.602       | 1.656       | 1.645              | 1.516              | 1.767              | 1.951              | 1.949              | 1.889              | 1.350              |
| Experiment              |                  |             |             | 1.581 <sup>a</sup> | 1.548 <sup>a</sup> | 1.827 <sup>a</sup> | 1.925 <sup>a</sup> | 1.927 <sup>a</sup> | 1.941 <sup>a</sup> | 1.616 <sup>b</sup> |
| 6-311+G(3df,3pd)        | 2.35             | 2.38        | 2.92        | 2.38               | 1.70               | 2.31               | 1.94               | 2.84               | 2.71               | 1.00               |
| TZVP                    | 2.33             | 2.28        | 2.84        | 2.38               | 1.57               | 2.12               | 2.22               | 2.84               | 2.72               | 0.94               |
| DGDZVP                  | 2.36             | 2.51        | 3.21        | 2.35               | 1.61               | 2.75               | 1.83               | 2.86               | 2.71               | 0.80               |
| Experiment <sup>a</sup> | 2.06 ± 0.09      | 2.17 ± 0.10 | 2.23 ± 0.10 | 2.03 ± 0.07        | 1.35 ± 0.19        | 1.70 ± 0.19        | 2.10 ± 0.08        | 2.66 ± 0.16        | 2.75 ± 0.18        |                    |
| 6-311+G(3df,3pd)        | 1.95             | 2.31        | 2.68        | 3.09               | 1.09               | 2.58               | 2.01               | 2.44               | 2.61               | 0.53               |
| TZVP                    | 2.21             | 2.62        | 2.83        | 3.13               | 1.82               | 2.24               | 1.77               | 2.22               | 2.53               | 0.99               |
| DGDZVP                  | 2.34             | 2.57        | 2.88        | 3.16               | 1.29               | 2.64               | 2.10               | 2.33               | 2.44               | 0.80               |
| Experiment <sup>a</sup> |                  | 2.46        |             |                    |                    |                    |                    | 2.40 ± 0.1         |                    |                    |
| 6-311+G(3df,3pd)        | 6.50             | 6.69        | 7.17        | 7.77               | 6.98               | 7.66               | 7.77               | 8.80               | 9.57               | 7.96               |
| B3LYP/TZVP              | 6.48             | 6.61        | 7.07        | 7.73               | 6.85               | 7.44               | 7.56               | 8.49               | 9.43               | 7.85               |
| B3LYP/DGDZVP            | 6.63             | 6.46        | 7.26        | 7.86               | 6.81               | 8.04               | 9.33               | 8.88               | 9.63               | 7.91               |
| IP                      |                  |             |             |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |

<sup>a</sup> Experimental data reported by Harrison [1].

<sup>b</sup> Experimental data reported by Aldridge and Downs [3].

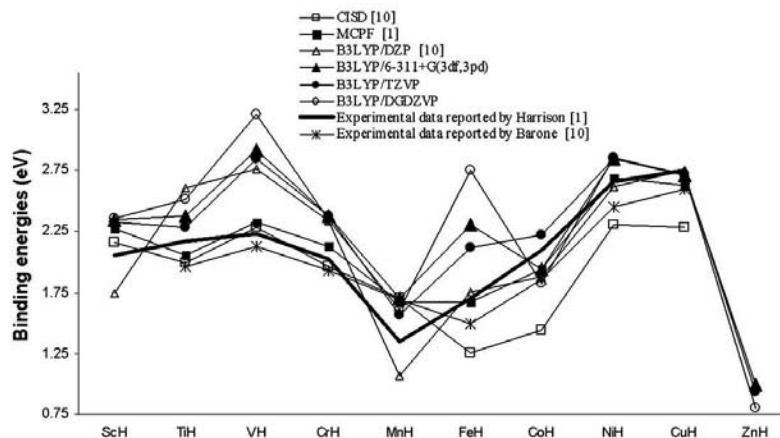


Fig. 1. Experimental and theoretical binding energies of fourth row transition-metal monohydrides.

Table 2

Bond lengths ( $R_e$  [Å]), harmonic wavenumbers ( $\omega_e$  [cm<sup>-1</sup>]), binding energies ( $D_e$  [eV]), dipole moments ( $\mu$  [D]), ionization potential (IP [eV]), and distances  $d(M_2, e)$  (Eq. (1)) for neutral fourth row main-group monohydrides

| Basis sets       | Molecule              |                       |                         |                          |                       |                    |                         |             |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------|-------------|
|                  | KH                    |                       | CaH                     |                          | GaH                   |                    | GeH                     |             |
|                  | Electronic state      |                       | Electronic state        |                          | Electronic state      |                    | Electronic state        |             |
|                  | <sup>1</sup> $\Sigma$ | <sup>2</sup> $\Delta$ | <sup>1</sup> $\Sigma^+$ | <sup>2</sup> $\Pi$       | <sup>3</sup> $\Sigma$ | <sup>2</sup> $\Pi$ | <sup>1</sup> $\Sigma^+$ | $d(M_2, e)$ |
| 6-311+G(3df,3pd) | 2.240                 | 1.984                 | 1.685                   | 1.602                    | 1.534                 | 1.474              | 1.424                   | 0.077       |
| TZVP             | 2.337                 | 2.171                 | 1.692                   | 1.607                    | 1.537                 | 1.475              | 1.424                   | 0.333       |
| DGDZVP           | 2.321                 | 1.99                  | 1.697                   | 1.615                    | 1.547                 | 1.489              | 1.440                   | 0.195       |
| Experiment       | 2.240 <sup>a</sup>    | 2.001 <sup>a</sup>    | 1.663 <sup>b</sup>      | 1.620 <sup>b</sup>       | 1.534 <sup>b</sup>    | 1.464 <sup>b</sup> | 1.414 <sup>b</sup>      |             |
| 6-311+G(3df,3pd) | 983                   | 1295                  | 1565                    | 1860                     | 2170                  | 2364               | 2615                    | 205         |
| TZVP             | 925                   | 1130                  | 1571                    | 1857                     | 2155                  | 2370               | 2618                    | 395         |
| DGDZVP           | 982                   | 1286                  | 1544                    | 1821                     | 2130                  | 2352               | 2568                    | 216         |
| Experiment       | 986 <sup>a</sup>      | 1298 <sup>a</sup>     | 1605 <sup>b</sup>       | 1810 <sup>b</sup>        | 2130 <sup>b</sup>     | 2400 <sup>b</sup>  | 2648 <sup>b</sup>       |             |
| 6-311+G(3df,3pd) | 1.87                  | 1.98                  | 2.99                    | 3.01                     | 3.06                  | 3.45               | 4.00                    | 1.63        |
| TZVP             | 1.64                  | 1.37                  | 2.98                    | 3.00                     | 3.03                  | 3.40               | 3.95                    | 1.48        |
| DGDZVP           | 1.71                  | 1.96                  | 2.92                    | 2.95                     | 2.97                  | 3.32               | 3.83                    | 1.11        |
| Experiment       |                       |                       | 2.80 <sup>b</sup>       | 2.30 <sup>b</sup>        | 2.80 <sup>b</sup>     | 3.22 <sup>b</sup>  | 3.76 <sup>b</sup>       |             |
| 6-311+G(3df,3pd) | 7.46                  | 2.57                  | 0.54                    | 0.22                     | 0.14                  | 0.51               | 0.85                    | 0.21        |
| TZVP             | 8.05                  | 3.19                  | 0.55                    | 0.20                     | 0.22                  | 0.67               | 1.06                    | 0.41        |
| DGDZVP           | 7.75                  | 2.91                  | 0.29                    | 0.04                     | 0.29                  | 0.67               | 1.05                    | 0.63        |
| Experiment       |                       |                       | 0.46 <sup>b</sup>       | (0.09–0.16) <sup>b</sup> | 0.18 <sup>b</sup>     |                    | 0.82 <sup>b</sup>       |             |
| 6-311+G(3df,3pd) | 6.32                  | 5.73                  | 8.50                    | 7.81                     | 9.69                  | 9.86               | 11.80                   |             |
| TZVP             | 6.11                  | 5.97                  | 8.49                    | 7.79                     | 9.68                  | 9.81               | 11.79                   |             |
| DGDZVP           | 6.16                  | 5.74                  | 8.55                    | 7.82                     | 9.71                  | 9.81               | 11.79                   |             |

<sup>a</sup> Experimental data reported by Aldridge and Downs [3].

<sup>b</sup> Experimental data reported by Balasubramanian [11].

hydrides and the clusters extracted from the dendrogram (Fig. 3) obtained through the HCA.

These clusters were gathered in the topological basis:  $B_3 = \{ \{KH\}, \{CaH\}, \{ScH, TiH\}, \{VH, CrH\}, FeH, CoH\}, \{MnH\}, \{ZnH\}, \{NiH, CuH\}, \{GaH, GeH\}, \{AsH, SeH, BrH\} \}$ .

A characteristic of  $B_3$  is that its neighborhoods of more than one element correspond to adjacent hydrides in the conventional periodic table (i.e., Ti–Sc, V–Cr, and so on). This fact suggests that the similarities found in the set of monohydrides are related to those in the chemical elements [23–25].

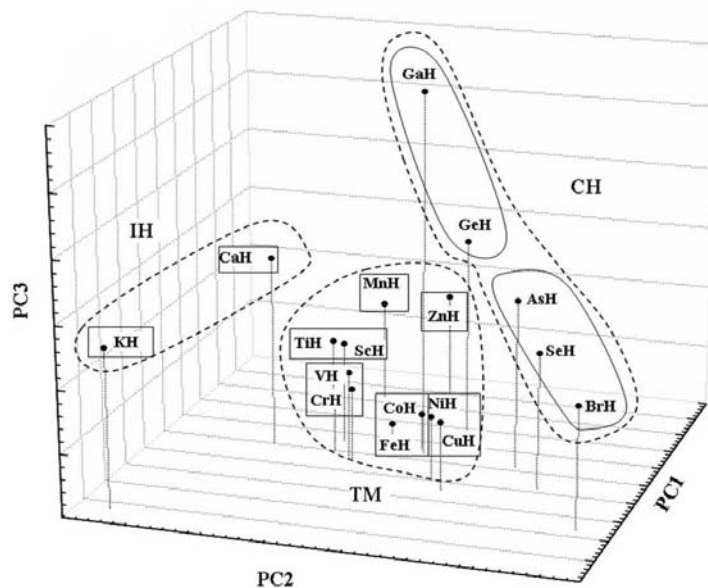


Fig. 2.  $PC_1$ – $PC_2$ – $PC_3$  space (93% variability). In bold lines the open sets of  $B_3$  (clusters) and in dashed lines the ionic IH, transition-metal TM, and covalent CH hydrides.

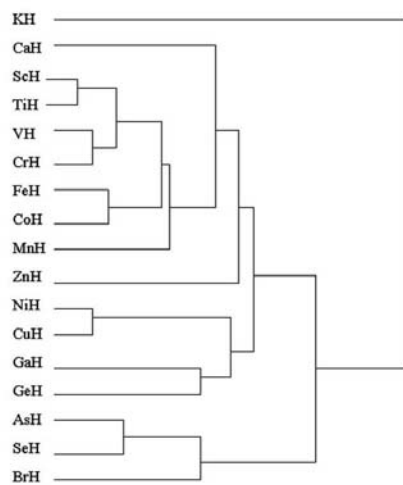


Fig. 3. Dendrogram of the 17 fourth row monohydrides.

The four topological properties [19,20] of fourth row monohydrides studied using  $B_3$  basis are shown in a graphical representation (Fig. 4) and here;

*Ionic subset:*  $IH = \{KH, CaH\}$ ,  $\overline{IH} = \{KH, CaH\}$ ,  $IH' = \emptyset$ ,  $b(IH) = \emptyset$ ,  $Int(IH) = \{KH, CaH\}$ .

*Metallic subset:*  $MH = \{ScH, TiH, VH, CrH, NiH\}$ ,  $\overline{MH} = \{ScH, TiH, VH, CrH, NiH, CuH\}$ ,  $MH' = \{ScH, TiH, VH, CrH, CuH\}$ ,  $b(MH) = \{NiH, CuH\}$ ,  $Int(MH) = \{ScH, TiH, VH, CrH\}$ .

*Covalent subset:*  $CH = \{GaH, GeH, AsH, SeH, BrH\}$ ,  $\overline{CH} = \{GaH, GeH, AsH, SeH, BrH\}$ ,  $CH' = \{GaH, GeH, AsH, SeH, BrH\}$ ,  $b(CH) = \emptyset$ ,  $Int(CH) = \{GaH, GeH, AsH, SeH, BrH\}$ .

The single neighborhoods in  $B_3$  correspond to KH, CaH, MnH and ZnH, which suggests that we need other or more than the six properties considered in this study to relate each one of these hydrides to at least one of the other fourth row monohydrides. For this reason the topological properties of IH show that  $\{KH, CaH\}$  is a set not related to any other hydride. In fact, KH and CaH are also not related themselves.

Now, if we linked the concept of chemical group (i.e., groups in the periodic table) to the one of similarity, then we can say that the lack of similarity between KH and CaH shows that the notion of 'ionic group' of monohydrides needs more hydrides, from other periods, or as we already said, more properties to find a relationship between KH and CaH.

Considering MH, this set contains five monohydrides according to Rayner-Canham [21], where MnH, FeH and

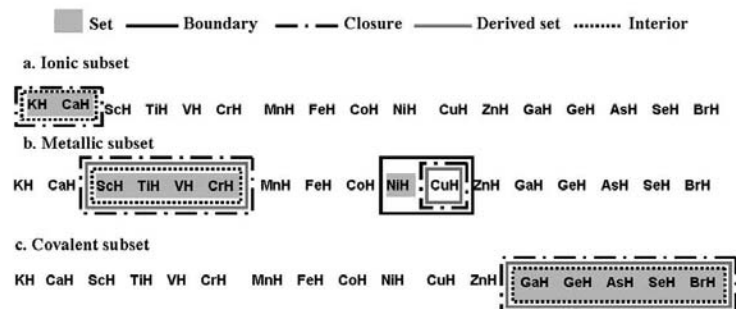


Fig. 4. Topological properties of the ionic, metallic and covalent subsets of fourth row monohydrides.

CoH do not belong to the set due to their lack of experimental information. However, we calculated all their six theoretical properties and considered them as objects of study.

Regarding the topological properties of MH we found that its closure includes the same metallic monohydrides and also CuH, which means that CuH is the most similar non-metallic hydride to the five metallic ones. MH' and  $\text{Int}(\text{MH})$  show that NiH is the furthest monohydride of MH and that ScH, TiH, VH, and CrH are the core of MH. The fact of having NiH and CuH as boundary points stresses the statement that NiH is the less related element of MH. The lack of a common neighborhood between MnH, FeH and CoH with at least one non-metallic hydride suggests that the six properties studied keep unrelated MnH, FeH and CoH to the set of metallic hydrides as Rayner-Canham suggests due to the lack of experimental information. It is possible (as we noted for IH) that we need more or other kinds of properties or also that we consider monohydrides from other periods in order to find a relationship between MnH, FeH, CoH and member(s) of the metallic subset.

The topological properties of CH are similar to the ones of IH except for the result of the empty derived set for IH. A non-empty derived set means [20] that all the elements of the derived set are similar to each other because they have more than one neighbor in the space of properties. In our case all the covalent hydrides have at least one neighbor in  $B_3$ . This result contrast with the single neighborhood of KH and CaH in IH and it makes possible to state that the notion of 'covalent group' of monohydrides appears studying this fourth period monohydrides.

Finally, it is important to note the resemblance between the topological properties of some subsets of elements [23–25] with their monohydrides, which suggests the possibility of having a mathematical relation from the set of elements to the set of hydrides.

## 5. Conclusions

The topological properties of the three chemical subsets Ionic, Metal and Covalent considered in this study show that the chemotopological method is a versatile tool for

the classification and understanding of the mathematical structure of chemical sets. This study was carried out using theoretical properties of fourth row monohydrides and it is important to remark the resemblance between the classification obtained from them and the classification obtained from experimental properties of synthesized hydrides.

Although the six properties studied for each one of the monohydrides allow us to find similarity relationships among the majority of the hydrides, KH, CaH, MnH and ZnH were unrelated. In order to find relationships for those hydrides we can follow these possible directions: (1) to add properties to the six ones studied in this work or to consider different properties; and (2) keep the number of properties of monohydrides including members of other periods.

The topological properties of ionic hydrides show that this subset is isolated in the space of six properties studied, a fact keeping resemblance with the results found for the alkali and alkali-earth metals [23–25]. Regarding the Metallic subset, we found that the most similar non-metallic hydride was CuH, which suggest that CuH could be considered as a metallic hydride with the six properties studied. We also found that NiH is the less metallic hydride and that ScH, TiH, VH and CrH are the most metallic ones. Finally, if we follow the idea that a chemical group is a set of similar substances then we can say that CH can be considered as a covalent group of hydrides since they are similar themselves and do not present any relationship with other hydrides. These results and those found for the set of chemical elements give us insights into a possible mathematical relationship between the chemical elements and the set of compounds.

The analysis of distance  $d(M_i, e)$  values permits us to say that the B3LYP method with a 6-311+G(3df,3pd) basis set seems adequate to calculate  $R_e$  and  $\omega_e$  for the fourth row monohydrides and it seems inadequate to calculate binding energies for VH, FeH and GeH.

## Acknowledgements

We thank COLCIENCIAS (1102-05-1692 Project and PhD grant for one of the authors), Fundación para la

Promoción de la Ciencia y la Tecnología del Banco de la República (1801 Project) and Universidad Industrial de Santander for their financial support.

## References

- [1] J.F. Harrison, *Chem. Rev.* 100 (2000) 679.
- [2] G. Frenking, N. Frölich, *Chem. Rev.* 100 (2000) 717.
- [3] S. Aldridge, A.J. Downs, *Chem. Rev.* 101 (2001) 3305.
- [4] P.B. Armentrout, L.S. Sunderlin, *Transition Metal Hydrides*, VCH Publishers, New York, 1992.
- [5] A. Veillard, *Chem. Rev.* 91 (1991) 743.
- [6] N. Koga, K. Morokuma, *Chem. Rev.* 91 (1991) 823.
- [7] C.N.R. Rao, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40 (1989) 291.
- [8] M. Wojciechowska, J. Haber, S. Lomnicki, J. Stoch, *J. Mol. Catal. A* 141 (1999) 155.
- [9] N.M. White, R.F. Wing, *Astrophys. J.* 222 (1978) 209.
- [10] J.V. Barone, C. Adamo, *Int. J. Quantum Chem.* 61 (1997) 443.
- [11] K. Balasubramanian, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1801.
- [12] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 1040.
- [13] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [14] M.J. Frisch et al., *GAUSSIAN 03*, Revision B.05, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [15] W.J. Krzanowski, *Principles of Multivariate Analysis*, Oxford, 2000.
- [16] B.S. Everitt, *Cluster Analysis*, Arnold, London, 1993.
- [17] G. Restrepo, E.J. Llanos, J.L. Villaveces, *Proceedings of the Fourth Indo-US Workshop on Mathematical Chemistry*, University of Pune, Pune, 2005.
- [18] G. Restrepo, R. Brüggemann, *WSEAS Trans. Inf. Sci. Appl.* 2 (2005) 976.
- [19] S. Lipschutz, *General Topology*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- [20] G. Restrepo, H. Mesa, J.L. Villaveces, *J. Math. Chem.* 39 (2006) 363.
- [21] G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, third ed., W.H. Freeman and Company, New York, 2002.
- [22] I.N. Levine, *Fisicoquímica*, McGraw-Hill, 1996.
- [23] G. Restrepo, H. Mesa, E.J. Llanos, J.L. Villaveces, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 44 (2004) 68.
- [24] G. Restrepo, E.J. Llanos, H. Mesa, *J. Math. Chem.* 39 (2006) 401.
- [25] G. Restrepo, H. Mesa, E.J. Llanos, J.L. Villaveces, in: B. King, D. Rouvray (Eds.), *The Mathematics of the Periodic Table*, Nova, New York, 2006.

## Chemotopological study of the fourth period mono-hydrides

URIBE, EMILBUS A.  
Grupo de Bioquímica Teórica  
Universidad Industrial de Santander  
Ciudad universitaria  
COLOMBIA  
emilbusuribe@yahoo.com <http://www.uis.edu.co>

DAZA, MARTHA C.  
Grupo de Bioquímica Teórica  
Universidad Industrial de Santander  
Ciudad universitaria  
COLOMBIA  
medaza@uis.edu.co <http://www.uis.edu.co>

RESTREPO, GUILLERMO  
Laboratorio de Química Teórica  
Universidad de Pamplona  
Ciudad Universitaria  
COLOMBIA  
grestrepo@unipamplona.edu.co [http://www.unipamplona.edu.co/upw\\_pdf/hv\\_grestrepo\\_esp.pdf](http://www.unipamplona.edu.co/upw_pdf/hv_grestrepo_esp.pdf)

**Abstract:** - We calculated 7 physico-chemical properties for the 17 fourth period mono-hydrides (*E-H*). We used the B3LYP/DGZVP theory level for calculating such properties. Afterwards, we applied Principal Component Analysis and Cluster Analysis to the 17 hydrides. Thus, we obtained a hierarchical classification that showed the similarity relationships among the hydrides studied. Afterwards, we extracted the similarity classes from such a hierarchical classification (dendrogram) and we built up a topological basis with those classes. Then, we evaluated the topological structure of some classifications based on the sort of chemical bond that present the different hydrides of the fourth period. The results of these evaluations showed that *KH* is the interior of the group of ionic hydrides and that *CaH* appears related to some transition metal hydrides. The topological properties of the metallic group of hydrides showed that the transition metals appear related to the ionic group one hand and to the covalent group on the other hand. Finally, *ZnH* appeared related to the main-group hydrides of the right side of the periodic table and it did not appear related to the transition metal hydrides.

**Key-Words:** - Density functional theory, Principal component analysis, Cluster analysis, Chemotopology

### 1 Introduction

The combination of hydrogen with a chemical element forms binary hydrides. All the main-group elements produce hydrides; however, there is no knowledge about the hydrides of the noble gases nor *In* and *Tl*. Regarding the transition metals' hydrides, the more electropositive elements: *Sc*, *Y*, *La*, *Ac*, *Ti*, *Zr* and *Hf* and the least electropositive: *V*, *Nb*, *Ta*, *Cr*, *Cu* and *Zn* are able to produce hydrides. The other transition metals' hydrides are non-existent or they have been poorly characterised. Although, an important fact of the study of the hydrides is their classification according to the sort of chemical bond *E-H*, where *E* is a chemical element. Taking into consideration this classification there are five classes of hydrides: ionic, metallic, covalent, polymeric and "intermediate" or "borderline". However, as Greenwood et al. [1] suggests this kind of

classification is well supported since there is not a clear difference between the different classes of chemical bonds. For this reason we propose to develop a classification of the hydrides taking into consideration their properties more than the sort of chemical bond they have. This proposal states a question regarding the properties that should be used to formulate such a classification. As a first approach, the properties used for such a classification could be the experimental properties measured from the hydrides. However, as we mentioned above, there are several hydrides not thoroughly studied and some others have not been synthesised. For this reason we decided to calculate some of the physico-chemical properties for the hydrides taking advantage of the computational chemistry methods. In order to study a representative set of the hydrides we selected the set of fourth period hydrides on the periodic table

(short form) [2]. Once we calculated a set of properties for these hydrides we developed a classification of these hydrides based on the properties they have. Finally we studied the mathematical structure of the chemical classification of the hydrides based on the concept of chemical bond.

## 2 Methodology

We considered the study of the different hydrides made from the elements from  $K$  to  $Rn$ , at the beginning. The reason for this selection was that in this set there are representatives of the different classes of hydrides according to the chemical bond classification. However, thanks to the similarity relationships among the elements that belong to a group in the periodic table, we decided to select a member of each one of the 18 groups. Since the elements of the fourth period of the periodic table have been further classified according to their chemical bond, we then decided to select the hydrides of this period as the set of study. However, we do not consider the hydride made from the combination of  $H$  with the corresponding noble gas of such a period ( $Kr$ ) since this sort of hydrides has not been considered within any classification taking into consideration the chemical bond. Thus, we reduced the set of hydrides under study to 17, from  $KH$  to  $BrH$ . This chemical set appears mathematically defined in the following:

**Definition 1.** Let  $Q = \{EH \mid Z = 19 \leq Z \leq 35\}$ , where  $E$  is a chemical element defined by its atomic number  $Z$  and  $H$  is hydrogen.

However, due to very little experimental information regarding the hydrides in  $Q$ , especially those of  $Mn$ ,  $Fe$  and  $Co$  hydrides (hydrogen gap [1]), we decided to calculate some properties for the elements  $EM$  in  $Q$ . It is important to note that we calculated just the relationship  $EM$  without considering the actual stoichiometry of the hydride as it has been synthesised. The reason for doing this is our interest in the classification of the hydrides based on the chemical bond, where the relevant fact is the relation  $E-H$  more than the number of  $E-H$  relationships in the hydride.

### 2.1 Calculating properties

We calculated the 7 properties that appear in table 1 using the package of programs GAUSSIAN 03 [3] for each one of the 17 hydrides. We used B3LYP/DGDZVP as the basis set. The selection of this method for calculating the properties was made

taking into consideration several studies recently developed on the behaviour of the fourth period elements [4-12]. The reason for choosing the basis set DGDZVP was its performance calculating properties of systems that include a broad range of elements, from  $H$  to  $Xe$ . The selection of the properties mentioned in table 1 was based on the studies developed by Harrison [4], Platts [9] and Woon [12] regarding the transition metals hydrides.

| Properties           | Units            |
|----------------------|------------------|
| Bond length          | $\text{\AA}$     |
| Dipole moment        | Debye            |
| Vibration frequency  | $\text{cm}^{-1}$ |
| Energy               | $\text{kJ/mol}$  |
| Ionisation potential | $\text{kJ/mol}$  |
| Electronic affinity  | $\text{kJ/mol}$  |
| Atomisation energy   | $\text{kJ/mol}$  |

**Table 1.** Properties of the mono-hydrides of the fourth period ( $KH$ - $BrH$ )

In this way we defined each hydride as a 7-tuple of its properties. Afterwards, we normalise the properties (Table 1) according to equation 1.

$$\bar{x}_{jA} = \frac{x_{jA} - x_{jmin}}{x_{jmax} - x_{jmin}} \quad (1)$$

where  $x_{jA}$  is the value of the property  $j$  of the monohydride  $A$  and  $x_{jmin}$  and  $x_{jmax}$  are the minimum and maximum  $j$  values for all the hydrides, respectively. In this way we assured that all the values of the properties were in-between 0 and 1. Thus, we can define each hydride in  $Q$  as it appears in definition 2.

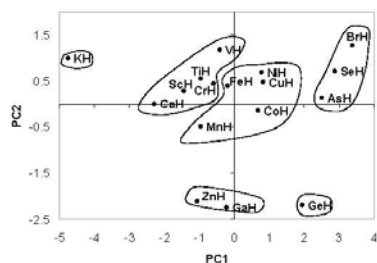
**Definition 2.** Let  $x_A = (\bar{x}_{1A}, \bar{x}_{2A}, \bar{x}_{3A}, \dots, \bar{x}_{7A}) \in Q$  the vector that represents the mono-hydride  $A$ , where  $\bar{x}_{jA}$  is the  $j$ th property of the hydride  $A$ .

Thus, we applied Principal Component Analysis PCA with the aim of searching for correlations among the properties studied (Table 1) and a possible reduction of the dimension of the space of properties.

### 2.2 Principal Component Analysis

We applied PCA to the 17 mono-hydrides making use of the software XLSTAT-Pro 7.5.2. The results showed a correlation ( $r=0.8$ ) between the bond length and the molecular vibration frequency. This correlation has been indicated experimentally by the inverse proportion between the inter-atomic distance in diatomic molecules and their bond vibration frequency [13]. On the other hand, the accumulated variability in the first two principal components PC is 72%, whereas, the first three PC offer 88%. We

show the plane PC1-PC2 in figure 1. In this way we reduced the original space of 7 dimensions to one of 2 dimensions that contains 72% of the information of the system. The highest contribution to PC1 was made by the vibration frequency (21%) followed by the energy of the hydride (20%) and the bond length (20%). Regarding the second component the highest contribution was made by the atomisation energy (63%) followed by the dipole moment (20%) and the vibration frequency (11%). Thus, the frequency and the energy make a large contribution to the first two PCs.

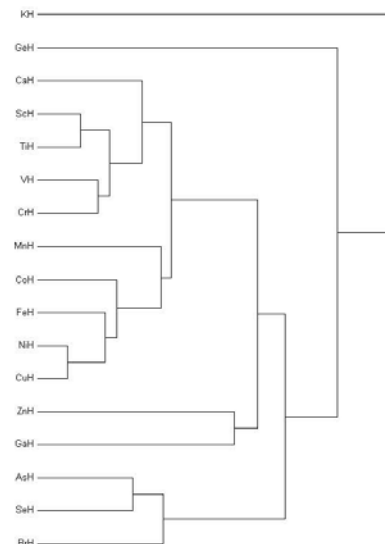


**Figure 1.** PC1-PC2 plane (72% variability) and the open sets of the basis  $B_5$  (see below).

Figure 1 shows that the most dissimilar hydride is  $KH$ . Another feature of Figure 1 is that the hydrides that appear at the periphery of the plot are main-group hydrides, whereas, the transition metals appear in the middle of the plane.

### 2.3 Cluster Analysis

Taking into consideration that our intention in this paper is to classify the mono-hydrides according to their properties, we then applied CA to look for the similarities among the 17 hydrides in  $\mathcal{Q}$ . We used the Euclidean [14] distance as the similarity function and the unweighted average linkage [14] as the grouping methodology. It is important to note that we are not supposing *a priori* classes based on the concept of the chemical bond but we propose to study the similarity between the hydrides considering their properties, not the chemical bond. We show the dendrogram obtained for the similarity function and grouping methodology mentioned above in figure 2.



**Figure 2.** Dendrogram for the monohydrides of the fourth period ( $KH$ - $BrH$ ).

### 2.4 Chemotopology

Normally, the CA studies end with the interpretation of the clusters found in the dendrogram. Despite the procedure for building up dendrograms is a mathematical one, the interpretation of the dendrogram is not a mathematical methodology but a subjective work since it depends on the previous knowledge of the researcher regarding the set  $\mathcal{Q}$  under study. This subjectivity allows for different interpretations for a dendrogram. Although Restrepo et al. in a recent work [15] shows that the extraction of similarity classes from a dendrogram can be done with mathematical sense taking into account the number of clusters and the population of them. Restrepo's method includes the cut of the branches in the dendrogram using the concept of maximal  $n$ -subtree [14,16-18]. This method is based on a positive integer  $1 \leq n \leq |\mathcal{Q}|$  that determines the size of the maximal  $n$ -subtrees or branches on the tree. Each selection of an  $n$  produces a particular cut in the dendrogram. The method calculates the number of branches  $|TSP_n|$  (clusters) generated by each cut and also the geometrical population  $GP_n$  of the clusters.

The combination of these two terms produces the so-called selection number  $S = |TSP_n| \cdot GP_n$  which offers a measure of the similarity relationships obtained through the selection of a particular  $1 \leq n \leq |Q|$ . Thus, the maximum  $S$  value corresponds to the number  $n$  to which it can be obtained for the greater number of clusters, which are also very populated. For the dendrogram in figure 2, the maximum  $S$  value occurs when  $n=5$ . We found 6 clusters in the dendrogram of figure 2 taking into consideration the selection number. These clusters appear in the topological basis  $B_5$  and they are shown in figure 1 [14,16,17]:

$$B_5 = \left\{ \begin{aligned} &\{KH\}, \{CaH, ScH, TiH, VH, CrH\}, \\ &\{MnH, CoH, FeH, NiH, CuH\}, \\ &\{ZnH, GaH\}, \{AsH, SeH, BrH\}, \{GeH\} \end{aligned} \right\}$$

This topological basis shows that  $KH$  and  $GeH$  are the most dissimilar hydrides of the set  $Q$  under study. This conclusion is extracted from  $B_5$  taking into account that they are the only hydrides that appear unrelated to any other element. In other words, they are the only hydrides that appear as open sets of the topological basis [17]. This means that in the hyper-space of 7 dimensions (or in the plane made from PC1-PC2 shown in figure 1)  $KH$  and  $GeH$  appear poorly related to any other hydride.

On the other hand, we can study some topological properties of some subsets of chemical interest in  $Q$  taking into consideration the topological basis  $B_5$  built up for the set  $Q$ .

The subsets that we studied in this research are those that have arisen from previous classifications taking into account the sort of bond of the hydrides. There are three groups of hydrides. Those that form the ionic bond,  $IBH = \{KH, CaH\}$ ; those that form the metallic bond,  $MBH = \{ScH, TiH, VH, CrH, NiH\}$  and those that form the covalent bond  $CBH = \{GaH, GeH, AsH, SeH, BrH, CuH, ZnH\}$ . We show the topological properties (A1) for each one of these subsets in the following:

#### 2.4.1 Ionic group

$$\begin{aligned} \overline{IBH} &= \{KH, VH, CaH, ScH, TiH, CrH\} \\ b(IBH) &= \{VH, CaH, ScH, TiH, CrH\} \\ IBH^* &= \{ScH, TiH, CrH, VH\} \\ Int(IBH) &= \{KH\} \\ Ext(IBH) &= Q - \overline{IBH} \end{aligned}$$

#### 2.4.2 Metallic group

$$\begin{aligned} \overline{MBH} &= \left\{ \begin{aligned} &CaH, ScH, TiH, VH, CrH, MnH, CoH, \\ &FeH, NiH, CuH \end{aligned} \right\} \\ b(MBH) &= \left\{ \begin{aligned} &CaH, ScH, TiH, VH, CrH, MnH, CoH, \\ &FeH, NiH, CuH \end{aligned} \right\} \\ MBH^* &= \left\{ \begin{aligned} &CaH, ScH, TiH, VH, CrH, MnH, CoH, \\ &FeH, CuH \end{aligned} \right\} \\ Int(MBH) &= \emptyset \\ Ext(MBH) &= Q - \overline{MBH} \end{aligned}$$

#### 2.4.3 Covalent group

$$\begin{aligned} \overline{CBH} &= \left\{ \begin{aligned} &GaH, ZnH, GeH, AsH, SeH, BrH, MnH, \\ &CoH, FeH, NiH, CuH \end{aligned} \right\} \\ b(CBH) &= \{MnH, CoH, FeH, NiH, CuH\} \\ CBH^* &= \left\{ \begin{aligned} &SeH, AsH, BrH, ZnH, GaH, MnH, CoH, \\ &FeH, NiH \end{aligned} \right\} \\ Int(CBH) &= \{GeH, ZnH, GaH, AsH, SeH, BrH\} \\ Ext(CBH) &= Q - \overline{CBH} \end{aligned}$$

According to these topological results it is possible to say that the ionic character of the  $EH$  bond is notable from  $KH$  to  $CrH$ . Furthermore, the  $KH$  is the only ionic hydride since it appears in the interior of the set of ionic hydrides. Regarding the metallic group, the hydrides that may be considered as members of this set are those going from  $CaH$  to  $CuH$ . It is important to note the double membership of  $CaH$ ,  $ScH$ ,  $TiH$  and  $CrH$  because they appear in the closure of  $IBH$ . This means that  $CaH$ ,  $ScH$ ,  $TiH$  and  $CrH$  are hydrides that are in-between the ionic and the metallic group. Another important result is the empty interior set of the set of metallic hydrides, which means that there are no strong relationships among the members of the set of metallic hydrides. Regarding the covalent group of hydrides it is important to note the appearance of the main-group hydrides which are different from  $KH$  and  $CaH$ . On the other hand the hydrides  $MnH$ ,  $FeH$ ,  $CoH$ ,  $NiH$  and  $CuH$  appear in the boundary of the set on covalent hydrides and also in the boundary of the set of metallic hydrides. An important result is that  $ZnH$  does not appear related to the transition metal hydrides but it appears related to the main-group hydrides. This result supports the intention of some authors [2] to consider  $Zn$  and its compounds as main-group chemical objects rather than transition metal objects.

### 3 Conclusions

The 7 properties that we calculated for each one of the 17 mono-hydrides of the forth period of the

periodic table allowed us to calculate the correlation among those properties. Thus, we found a correlation ( $r=0.8$ ) between the bond length and the molecular vibration frequency of the hydrides. This conclusion is in agreement with the experimental results on the inverse proportion between the inter-atomic distance in diatomic molecules and their bond vibration frequency. The results of PCA allowed us to reduce the dimension of the space of the hydrides from 7 to 2 dimensions. This new two-dimensional space was built up by means of linear combinations of the 7 calculated properties. The variability of this new space was 72%. On the other hand, making use of the selection number and the chemotopological approach we found six similarity classes in the set  $Q$  of 17 hydrides. Taking into account such classes we built up a basis for a topology and we calculated some topological properties for the subsets of ionic, metallic and covalent hydrides mentioned in the chemical literature. The topological results of these subsets of hydrides showed that  $KH$  and  $GeH$  do not appear related to any other hydride of their period. We found that  $KH$  is the only hydride that belongs to the interior of the ionic group.  $CaH$  does not appear in the interior of this group since it presents a relationship with  $ScH$ ,  $TiH$ ,  $VH$  and  $CrH$ . The case of  $GeH$  and its no-relationship with any other element resulted interesting because  $GeH$  appears in the division between metals and non-metals. This result suggests that  $GeH$  may be considered as a special hydride of the fourth period as well as  $KH$  for their singularity. It could be proposed that  $GeH$  is a member of a new class of hydrides composed by semimetal hydrides. Another important result was the fact that the transition metal hydrides do not belong to a particular group of hydrides (ionic, metallic or covalent) because some of them ( $ScH$ ,  $TiH$ ,  $VH$ ,  $CrH$ ,  $MnH$ ,  $FeH$ ,  $CoH$ ,  $NiH$ ,  $CuH$ ) appear related to the ionic and metallic hydrides. On the other hand, other transition metal hydrides appear related either metallic or covalent hydrides ( $MnH$ ,  $FeH$ ,  $CoH$ ,  $NiH$ ,  $CuH$ ,  $ZnH$ ). However, none of them appear in more than two groups at the same time; it means, no hydride appears to belong to the ionic, metallic and covalent groups. Finally, the  $ZnH$  appeared related to the main-group elements of the right side of the periodic table and it did not appear related to the transition metal hydrides. This result supports the idea of some authors to consider  $Zn$  and its compounds as members of the main-group chemistry group and not as a member of the transition metal chemistry group.

#### References:

- [1] Greenwood, N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*: Butterworth/Heinemann: Oxford, 1997; pp 64-67.
- [2] Rayner-Canham, G.; Overton, T. *Descriptive Inorganic Chemistry*: W. H. Freeman and Company: New York, 2002; pp 201-204.
- [3] Gaussian 03, Revision B.05, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, Jr. T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.; B. Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C. and Pople, J. A. *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, 2003
- [4] Harrison, J. Electronic Structure of Diatomic Molecules Composed of a First-Row Transition Metal and Main Group Element (H-F). *Chem. Rev.* Vol. 100, 2000, 679-715.
- [5] Martin, R. Electron Correlation in the Nickel Atom. *Chem. Phys. Lett.* Vol. 75, No. 2, 1980, 290-293.
- [6] Guse, M. Perturbation Calculation of Atomic Correlation Energies for the First Transition Period. *Chem. Phys. Lett.* Vol. 61, No. 3, 1979, 526-531.
- [7] Ventura, O.; Kieninger, M.; Cernusak, I. An analysis of dipole polarizabilities using density functional theory:  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $F_2$  and  $HF$ . *J. Mol. Struct.* Vol. 436-437, 1997, 489-501.
- [8] Fuentealba, P.; Savin, A. Electronic Structure and Bonding of the Ground State of Alkaline Earth-Metal Monoxides and Carbides. *J. Phys. Chem. A.* Vol. 104, 2000, 10882-10886.
- [9] Platts, J. Theoretical electron densities in transition metal dihydrides. *Theochem.* Vol. 545, 2001, 111-118.

- [10] Magnusson, E.; Petrie, S.. Classical versus Nonclassical Covalent Bonding between the Metal Hydride Radical MH and M'Hj (MH = HBe, HMg, HCa; M'Hj = Li, BeH, BH<sub>2</sub>, Na, MgH, AlH<sub>2</sub>, K, CaH, GaH<sub>2</sub>). *J. Phys.- Chem. A*. Vol. 107, 2003, 6882-6890.
- [11] Jursic, B. High level of ab initio hybrid density functional theory study of electrón affinities for some multi-spin diatomic molecules. *Theochem*. Vol. 453, 1998, 149-152.
- [12] Woon, D.; Beck, D. Ab initio electrón affinities of AlH, SiH, GaH and GeH, including characterization of bound excited status of SiH- and GeH-. *Chem. Phys. Lett.* Vol. 347, 2001, 255-260.
- [13] Levine, I. Fisicoquímica: McGraw-Hill: Madrid, 1996, pp 771-783.
- [14] Restrepo, G.; Mesa, H.; Llanos, E. J.; Villaveces, J. L. Topological Study of the Periodic System. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* Vol. 44, 2004, 68-75.
- [15] Restrepo, G.; Llanos, E. J.; Villaveces, J. L. Trees (Dendrograms and Consensus Trees) and their topological information, in: Basak, S.; Sinha, D. K. (Ed.), Proceedings of the Fourth Indo-US Workshop on Mathematical Chemistry, University of Pune, Pune, India, 2005, pp. 39-62.
- [16] Restrepo, G.; Mesa, H.; Llanos, E. J.; Villaveces, J. L. Topological Study of the Periodic System. In: Rouvray, D. H.; King, R. B. (Ed.), The Mathematics of the Periodic Table; Nova: New York, In press, chapter 5.
- [17] Restrepo, G.; Mesa, H.; Villaveces, J. L. On the Topological Sense of Chemical Sets. *J. Math. Chem.* In press.
- [18] Restrepo, G.; Villaveces, J. L. From Trees (Dendrograms and Consensus Trees) to Topology. *Croat. Chem. Acta*. In press.

## ANEXOS

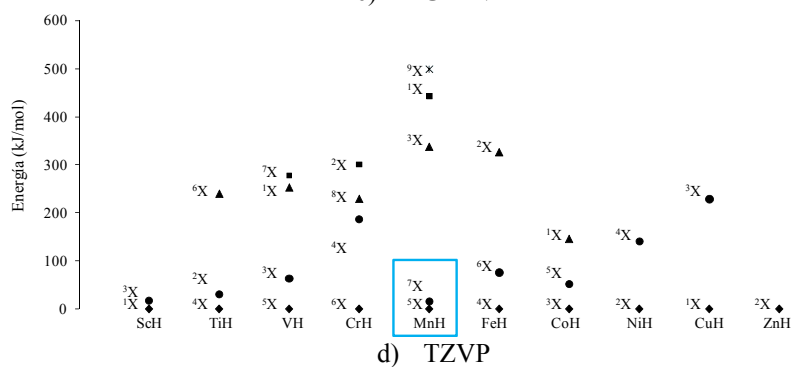
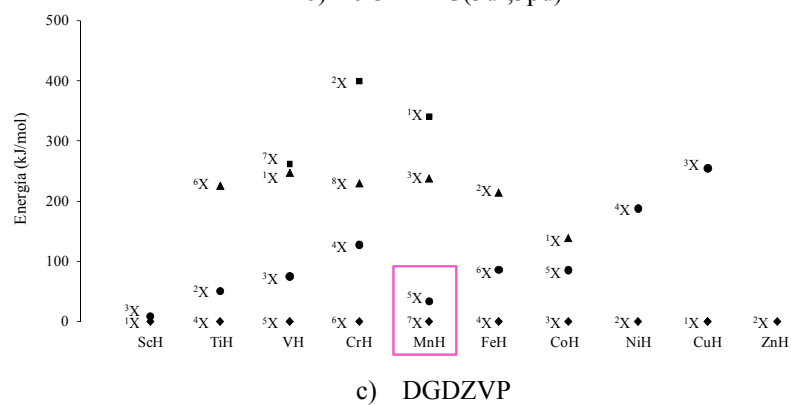
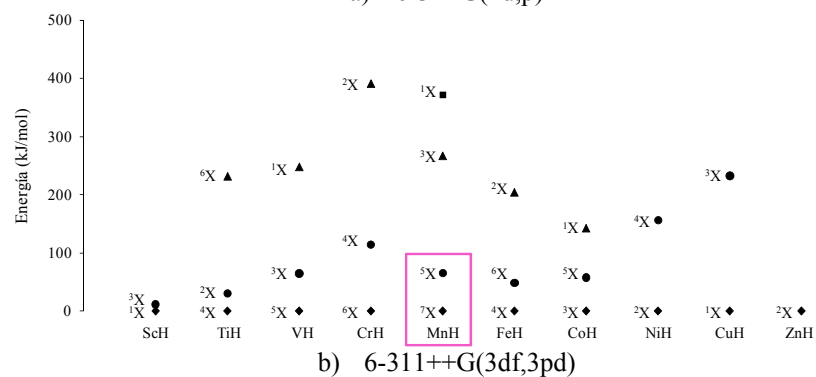
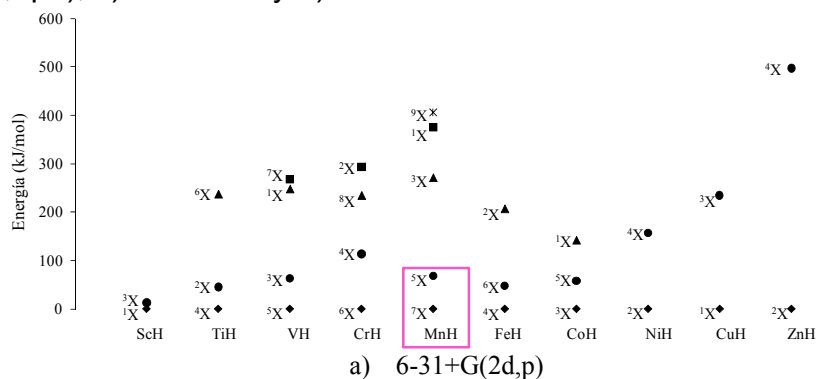
### Anexo 1: Propiedades fisicoquímicas de los complejos MH<sub>n</sub> calculadas utilizando UB3LYP/6-31+G(2d,p).

|           | P1 | P2    | P3          | P4       | P5       | P6    | P7    | P8      | P9      | P10     | P11  |
|-----------|----|-------|-------------|----------|----------|-------|-------|---------|---------|---------|------|
| ScH       | 1  | 45.96 | -761.17283  | -0.16758 | -0.09168 | 3.79  | 1.929 | -23.044 | -23.044 | -23.690 | 1614 |
| TiH       | 4  | 48.89 | -849.89013  | -0.16672 | -0.08828 | 3.70  | 2.305 | -18.901 | -18.901 | -25.133 | 1550 |
| VH        | 5  | 51.95 | -944.44806  | -0.17660 | -0.07756 | 3.82  | 2.680 | -18.148 | -18.148 | -21.807 | 1634 |
| CrH       | 6  | 53.00 | -1044.94895 | -0.19067 | -0.07573 | 3.84  | 3.096 | -17.323 | -17.323 | -19.339 | 1646 |
| MnH       | 7  | 55.95 | -1151.45992 | -0.17114 | -0.10831 | 3.65  | 0.980 | -16.906 | -16.906 | -25.336 | 1518 |
| FeH       | 4  | 56.85 | -1264.14773 | -0.17995 | -0.08893 | 4.01  | 2.528 | -16.042 | -17.721 | -17.491 | 1771 |
| CoH       | 3  | 59.94 | -1383.17416 | -0.19303 | -0.10442 | 4.22  | 1.975 | -16.640 | -16.640 | -16.923 | 1919 |
| NiH       | 2  | 59.70 | -1508.73722 | -0.21572 | -0.08681 | 4.26  | 2.382 | -15.757 | -15.757 | -15.682 | 1945 |
| CuH       | 1  | 64.55 | -1640.91864 | -0.24296 | -0.08739 | 4.17  | 2.549 | -14.981 | -14.981 | -14.913 | 1883 |
| ZnH       | 2  | 66.40 | -1779.71933 | -0.19498 | -0.10351 | 3.59  | 0.407 | -15.290 | -15.290 | -19.610 | 1469 |
| ScH2      | 2  | 46.97 | -761.78735  | -0.17260 | -0.08436 | 7.01  | 3.337 | -20.302 | -28.067 | -20.974 | 1532 |
| TiH2      | 3  | 49.90 | -850.50553  | -0.19143 | -0.09392 | 7.04  | 3.851 | -16.278 | -28.655 | -19.423 | 1565 |
| VH2       | 4  | 52.96 | -945.04043  | -0.20906 | -0.10280 | 7.54  | 3.263 | -18.042 | -24.191 | -19.033 | 1658 |
| CrH2      | 5  | 54.01 | -1045.53408 | -0.23026 | -0.09561 | 7.60  | 3.382 | -17.469 | -22.103 | -18.239 | 1699 |
| MnH2      | 6  | 56.95 | -1152.07927 | -0.25720 | -0.10928 | 7.15  | 0.001 | -16.563 | -27.658 | -16.563 | 1685 |
| FeH2      | 5  | 57.86 | -1264.73825 | -0.25753 | -0.15109 | 7.57  | 1.596 | -16.690 | -23.974 | -17.817 | 1767 |
| CoH2      | 4  | 60.95 | -1383.78848 | -0.25644 | -0.12776 | 7.81  | 1.735 | -15.623 | -22.676 | -16.313 | 1812 |
| NiH2      | 1  | 60.71 | -1509.31422 | -0.22008 | -0.08710 | 8.91  | 2.438 | -16.841 | -15.953 | -15.118 | 2131 |
| CuH2      | 2  | 65.56 | -1641.47281 | -0.26136 | -0.15095 | 7.72  | 1.725 | -15.757 | -18.053 | -15.594 | 1788 |
| ZnH2      | 1  | 67.41 | -1780.34801 | -0.28871 | -0.03709 | 8.20  | 0.001 | -15.320 | -21.399 | -15.320 | 1895 |
| ScH3      | 1  | 47.98 | -762.40144  | -0.27199 | -0.10593 | 11.05 | 0.091 | -28.580 | -28.572 | -16.188 | 1624 |
| TiH3      | 2  | 50.90 | -851.10835  | -0.23851 | -0.11989 | 11.27 | 0.247 | -26.015 | -16.498 | -26.387 | 1696 |
| VH3       | 3  | 53.97 | -945.63670  | -0.27156 | -0.12313 | 11.87 | 0.001 | -24.327 | -24.332 | -16.502 | 1743 |
| CrH3      | 4  | 55.02 | -1046.10939 | -0.27366 | -0.10750 | 12.01 | 2.855 | -21.511 | -21.510 | -18.688 | 1749 |
| MnH3      | 5  | 57.96 | -1152.64593 | -0.18510 | -0.07418 | 12.44 | 2.347 | -23.921 | -18.948 | -17.269 | 1675 |
| FeH3      | 4  | 58.87 | -1265.34547 | -0.19660 | -0.06617 | 13.77 | 3.292 | -17.371 | -20.837 | -18.958 | 1757 |
| CoH3      | 3  | 61.96 | -1384.36784 | -0.30943 | -0.10932 | 14.68 | 3.296 | -19.348 | -17.810 | -18.432 | 1893 |
| NiH3      | 2  | 61.71 | -1509.93279 | -0.22569 | -0.09225 | 14.52 | 3.465 | -17.573 | -18.263 | -17.094 | 1883 |
| CuH3      | 1  | 66.57 | -1642.11264 | -0.24351 | -0.04572 | 14.53 | 3.658 | -16.484 | -17.059 | -16.963 | 1885 |
| ZnH3      | 2  | 68.41 | -1780.86024 | -0.25549 | -0.13750 | 10.97 | 0.579 | -21.263 | -18.269 | -16.394 | 1915 |
| ScH4      | 2  | 48.99 | -762.97310  | -0.17788 | -0.07445 | 16.76 | 3.273 | -24.019 | -31.591 | -19.284 | 1517 |
| TiH4      | 1  | 51.91 | -851.70867  | -0.31939 | -0.12079 | 16.30 | 0.004 | -23.696 | -23.688 | -23.681 | 1724 |
| VH4       | 4  | 54.97 | -946.23425  | -0.21434 | -0.08007 | 17.84 | 3.160 | -16.704 | -27.625 | -21.590 | 1641 |
| VH4 (ML)  | 4  | 54.97 | -946.21447  | -0.23074 | -0.11241 | 17.22 | 0.558 | -34.163 | -16.549 | -18.748 | 1614 |
| CrH4      | 5  | 56.03 | -1046.71743 | -0.22745 | -0.08910 | 17.87 | 4.124 | -22.640 | -21.448 | -19.438 | 1690 |
| CrH4 (ML) | 5  | 56.03 | -1046.70794 | -0.24097 | -0.12059 | 18.02 | 0.057 | -31.067 | -15.783 | -18.808 | 1672 |
| MnH4      | 4  | 58.97 | -1153.21716 | -0.18133 | -0.06067 | 18.18 | 2.894 | -22.573 | -21.368 | -18.115 | 1794 |
| MnH4 (ML) | 4  | 58.97 | -1153.20720 | -0.19874 | -0.10340 | 16.95 | 0.019 | -21.365 | -19.500 | -19.500 | 1735 |
| FeH4      | 5  | 59.88 | -1265.88881 | -0.14385 | -0.07863 | 18.18 | 0.002 | -19.065 | -24.373 | -19.895 | 1115 |
| CoH4      | 2  | 62.96 | -1384.97913 | -0.17534 | -0.04200 | 20.95 | 0.001 | -15.983 | -19.512 | -19.512 | 1270 |
| CoH4 (ML) | 2  | 62.96 | -1384.97392 | -0.23991 | -0.09400 | 19.51 | 3.004 | -19.551 | -18.337 | -17.742 | 1988 |
| NiH4      | 1  | 62.72 | -1510.52719 | -0.19481 | -0.03646 | 20.97 | 0.001 | -14.702 | -18.635 | -18.635 | 1273 |
| CuH4      | 2  | 67.58 | -1642.65386 | -0.23166 | -0.13243 | 17.64 | 3.014 | -17.188 | -19.723 | -17.752 | 1795 |
| ZnH4      | 1  | 69.42 | -1781.52689 | -0.28772 | -0.03672 | 18.01 | 0.145 | -17.003 | -23.002 | -17.391 | 1896 |

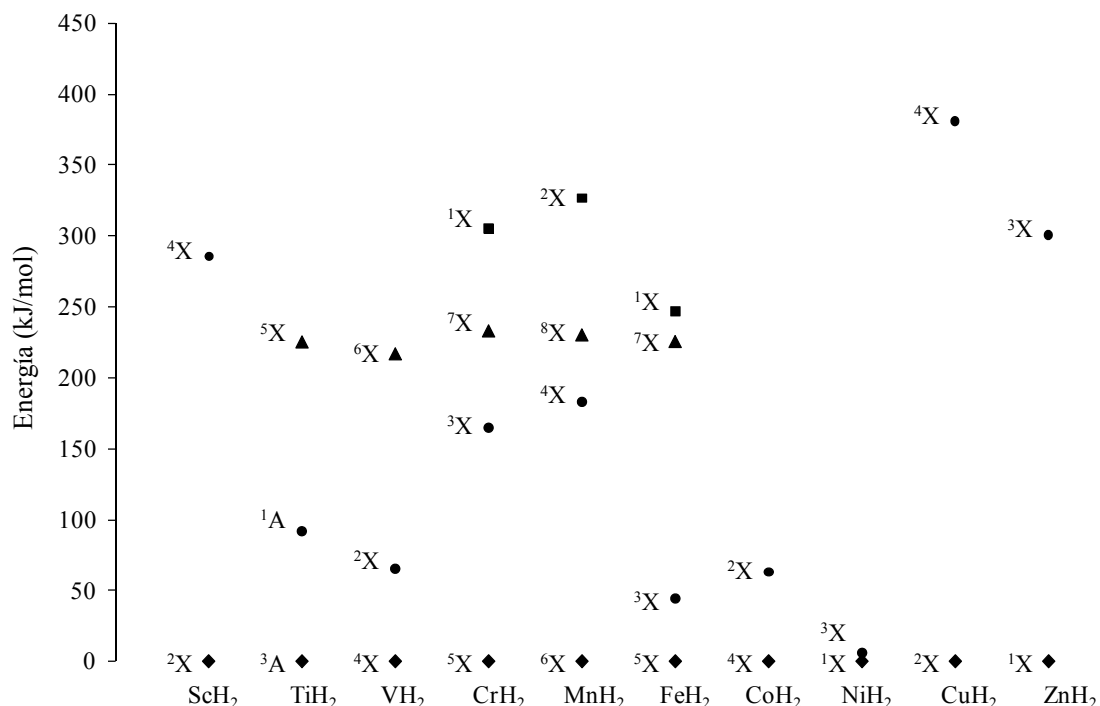
## Anexo 2: Matriz de datos (Anexo 1) normalizada.

|           | P1    | P2    | P3    | P4    | P5    | P6    | P7    | P8    | P9    | P10   | P11   |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ScH       | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.865 | 0.518 | 0.012 | 0.468 | 0.571 | 0.515 | 0.235 | 0.491 |
| TiH       | 0.500 | 0.125 | 0.913 | 0.870 | 0.548 | 0.007 | 0.559 | 0.784 | 0.764 | 0.109 | 0.428 |
| VH        | 0.667 | 0.255 | 0.820 | 0.813 | 0.641 | 0.013 | 0.650 | 0.823 | 0.809 | 0.399 | 0.511 |
| CrH       | 0.833 | 0.300 | 0.722 | 0.733 | 0.657 | 0.014 | 0.751 | 0.865 | 0.859 | 0.614 | 0.523 |
| MnH       | 1.000 | 0.426 | 0.617 | 0.845 | 0.373 | 0.004 | 0.238 | 0.887 | 0.884 | 0.092 | 0.396 |
| FeH       | 0.500 | 0.464 | 0.507 | 0.794 | 0.542 | 0.025 | 0.613 | 0.931 | 0.835 | 0.775 | 0.645 |
| CoH       | 0.333 | 0.596 | 0.390 | 0.720 | 0.407 | 0.037 | 0.479 | 0.900 | 0.900 | 0.825 | 0.791 |
| NiH       | 0.167 | 0.585 | 0.267 | 0.591 | 0.561 | 0.039 | 0.578 | 0.946 | 0.953 | 0.933 | 0.817 |
| CuH       | 0.000 | 0.792 | 0.138 | 0.435 | 0.556 | 0.034 | 0.618 | 0.986 | 1.000 | 1.000 | 0.756 |
| ZnH       | 0.167 | 0.871 | 0.002 | 0.709 | 0.415 | 0.000 | 0.099 | 0.970 | 0.981 | 0.591 | 0.349 |
| ScH2      | 0.167 | 0.043 | 0.999 | 0.836 | 0.582 | 0.197 | 0.809 | 0.712 | 0.212 | 0.472 | 0.410 |
| TiH2      | 0.333 | 0.168 | 0.912 | 0.729 | 0.499 | 0.199 | 0.934 | 0.919 | 0.177 | 0.607 | 0.443 |
| VH2       | 0.500 | 0.298 | 0.820 | 0.629 | 0.421 | 0.227 | 0.791 | 0.828 | 0.446 | 0.641 | 0.534 |
| CrH2      | 0.667 | 0.343 | 0.721 | 0.508 | 0.484 | 0.231 | 0.820 | 0.858 | 0.571 | 0.710 | 0.575 |
| MnH2      | 0.833 | 0.469 | 0.617 | 0.354 | 0.365 | 0.205 | 0.000 | 0.904 | 0.237 | 0.856 | 0.561 |
| FeH2      | 0.667 | 0.507 | 0.506 | 0.352 | 0.000 | 0.229 | 0.387 | 0.898 | 0.459 | 0.747 | 0.642 |
| CoH2      | 0.500 | 0.639 | 0.390 | 0.359 | 0.204 | 0.243 | 0.421 | 0.953 | 0.537 | 0.878 | 0.686 |
| NiH2      | 0.000 | 0.628 | 0.267 | 0.566 | 0.558 | 0.306 | 0.591 | 0.890 | 0.941 | 0.982 | 1.000 |
| CuH2      | 0.167 | 0.835 | 0.137 | 0.331 | 0.001 | 0.238 | 0.418 | 0.946 | 0.815 | 0.941 | 0.662 |
| ZnH2      | 0.000 | 0.914 | 0.001 | 0.175 | 0.995 | 0.266 | 0.000 | 0.968 | 0.614 | 0.965 | 0.768 |
| ScH3      | 0.000 | 0.086 | 0.999 | 0.270 | 0.394 | 0.429 | 0.022 | 0.287 | 0.182 | 0.889 | 0.501 |
| TiH3      | 0.167 | 0.211 | 0.912 | 0.461 | 0.272 | 0.442 | 0.060 | 0.419 | 0.909 | 0.000 | 0.572 |
| VH3       | 0.333 | 0.341 | 0.819 | 0.272 | 0.244 | 0.477 | 0.000 | 0.505 | 0.437 | 0.862 | 0.618 |
| CrH3      | 0.500 | 0.386 | 0.721 | 0.261 | 0.380 | 0.485 | 0.692 | 0.650 | 0.607 | 0.671 | 0.624 |
| MnH3      | 0.667 | 0.511 | 0.616 | 0.765 | 0.671 | 0.509 | 0.569 | 0.526 | 0.761 | 0.795 | 0.551 |
| FeH3      | 0.500 | 0.550 | 0.506 | 0.699 | 0.741 | 0.586 | 0.798 | 0.863 | 0.647 | 0.647 | 0.632 |
| CoH3      | 0.333 | 0.682 | 0.389 | 0.057 | 0.364 | 0.638 | 0.799 | 0.761 | 0.830 | 0.693 | 0.766 |
| NiH3      | 0.167 | 0.671 | 0.266 | 0.534 | 0.513 | 0.629 | 0.840 | 0.852 | 0.802 | 0.810 | 0.756 |
| CuH3      | 0.000 | 0.878 | 0.137 | 0.432 | 0.919 | 0.629 | 0.887 | 0.908 | 0.875 | 0.821 | 0.758 |
| ZnH3      | 0.167 | 0.957 | 0.001 | 0.364 | 0.119 | 0.425 | 0.140 | 0.663 | 0.802 | 0.871 | 0.788 |
| ScH4      | 0.167 | 0.129 | 0.998 | 0.806 | 0.669 | 0.758 | 0.794 | 0.521 | 0.000 | 0.619 | 0.395 |
| TiH4      | 0.000 | 0.254 | 0.911 | 0.000 | 0.264 | 0.731 | 0.001 | 0.538 | 0.476 | 0.236 | 0.600 |
| VH4       | 0.500 | 0.384 | 0.819 | 0.598 | 0.620 | 0.820 | 0.766 | 0.897 | 0.239 | 0.418 | 0.518 |
| VH4 (ML)  | 0.500 | 0.384 | 0.819 | 0.505 | 0.337 | 0.784 | 0.135 | 0.000 | 0.906 | 0.666 | 0.491 |
| CrH4      | 0.667 | 0.429 | 0.720 | 0.524 | 0.541 | 0.822 | 1.000 | 0.592 | 0.611 | 0.606 | 0.566 |
| CrH4 (ML) | 0.667 | 0.429 | 0.720 | 0.447 | 0.266 | 0.830 | 0.014 | 0.159 | 0.952 | 0.661 | 0.548 |
| MnH4      | 0.500 | 0.554 | 0.616 | 0.786 | 0.789 | 0.840 | 0.702 | 0.596 | 0.615 | 0.721 | 0.668 |
| MnH4 (ML) | 0.500 | 0.554 | 0.616 | 0.687 | 0.416 | 0.769 | 0.004 | 0.658 | 0.728 | 0.600 | 0.610 |
| FeH4      | 0.667 | 0.593 | 0.505 | 1.000 | 0.632 | 0.839 | 0.000 | 0.776 | 0.435 | 0.566 | 0.000 |
| CoH4      | 0.167 | 0.725 | 0.389 | 0.821 | 0.952 | 0.999 | 0.000 | 0.934 | 0.727 | 0.599 | 0.152 |
| CoH4 (ML) | 0.167 | 0.725 | 0.389 | 0.453 | 0.498 | 0.916 | 0.728 | 0.751 | 0.798 | 0.753 | 0.859 |
| NiH4      | 0.000 | 0.714 | 0.266 | 0.710 | 1.000 | 1.000 | 0.000 | 1.000 | 0.780 | 0.676 | 0.155 |
| CuH4      | 0.167 | 0.921 | 0.136 | 0.500 | 0.163 | 0.809 | 0.731 | 0.872 | 0.715 | 0.753 | 0.669 |
| ZnH4      | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.180 | 0.998 | 0.829 | 0.035 | 0.882 | 0.517 | 0.784 | 0.769 |

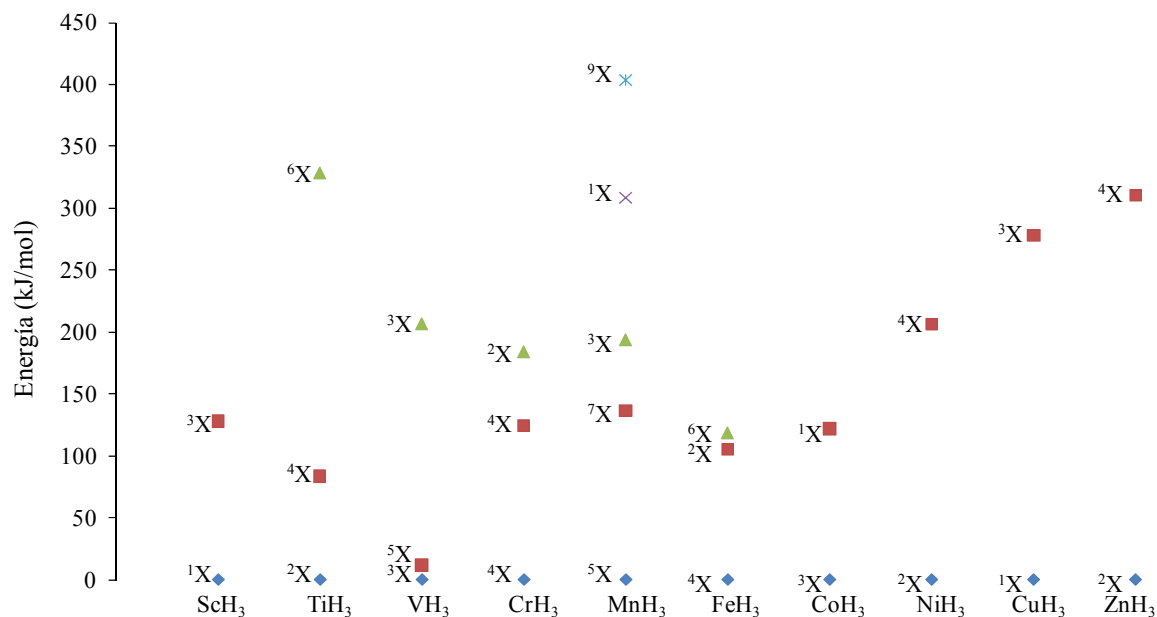
**Anexo 3:** Diferencias energéticas entre estados electrónicos con diferente multiplicidad para los monohidruros de metales de transición del cuarto periodo calculadas con el funcional B3LYP y las bases: a) 6-31+G(2d,p), b) 6-311++G(3df,3pd), c) DGDZVP y d) TZVP.



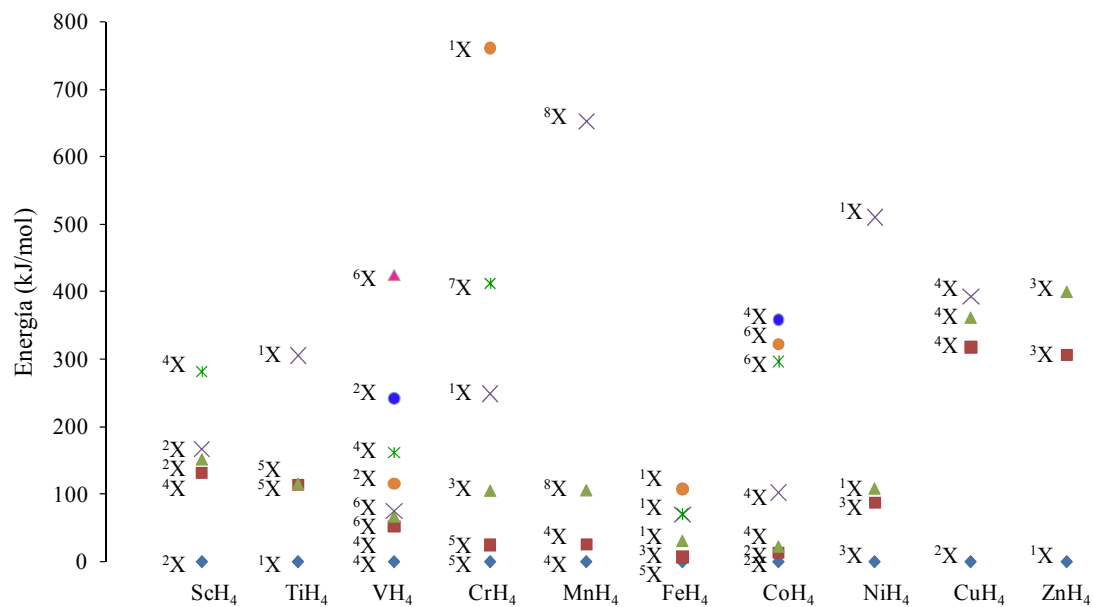
**Anexo 4a:** Diferencias energéticas entre estados electrónicos con diferente multiplicidad para cada uno de los complejos  $MH_2$  calculados con UB3LYP/6-31+G(2d,p).



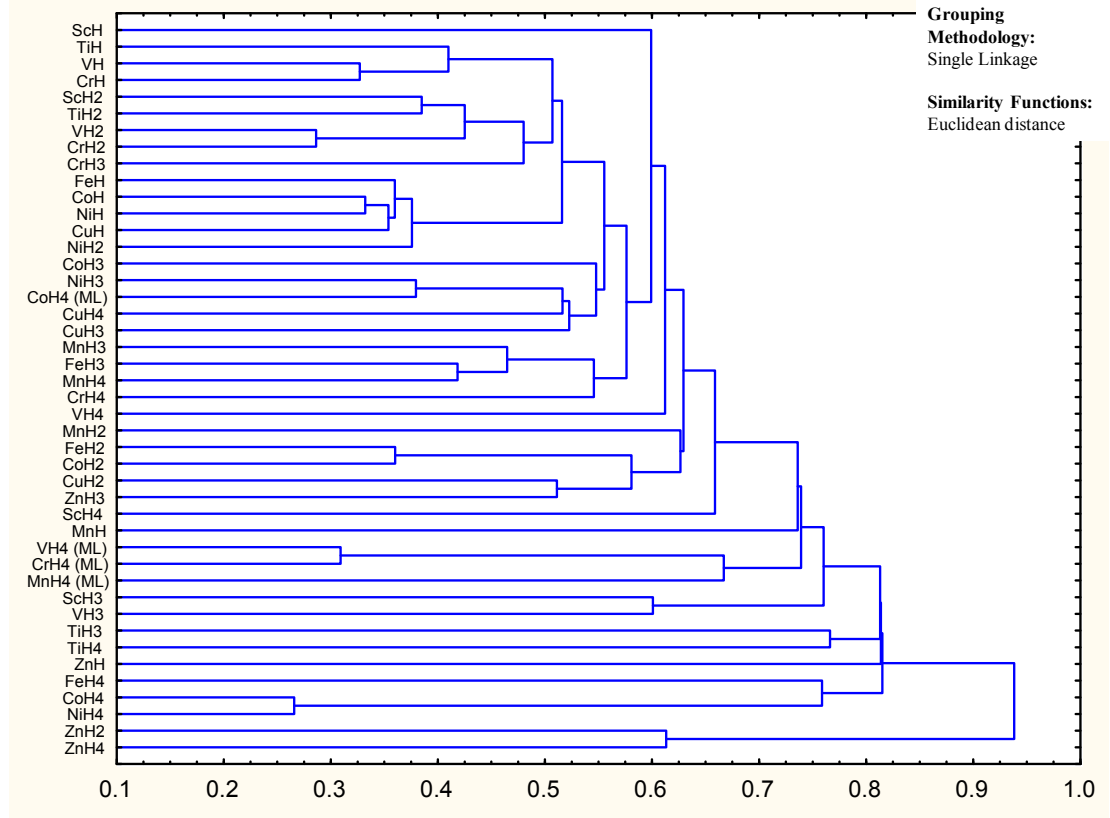
**Anexo 4b:** Diferencias energéticas entre estados electrónicos con diferente multiplicidad para cada uno de los complejos  $MH_3$  calculados con UB3LYP/6-31+G(2d,p).



**Anexo 4c:** Diferencias energéticas entre estados electrónicos con diferente multiplicidad para cada uno de los complejos  $MH_4$  calculados con UB3LYP/6-31+G(2d,p).

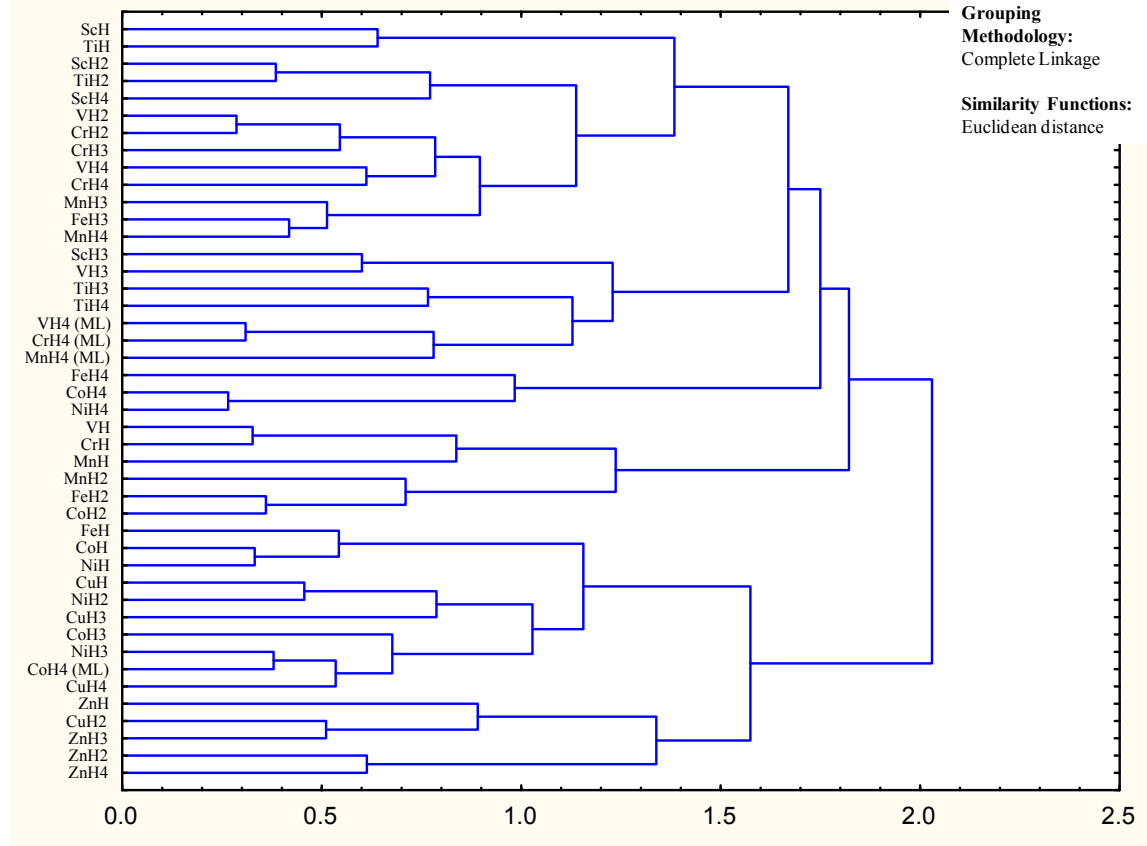


**Anexo 5:** Dendrograma de los complejos  $MH_n$  obtenido utilizando como función de similitud la distancia euclídeana y como metodología de agrupamiento la unión sencilla.



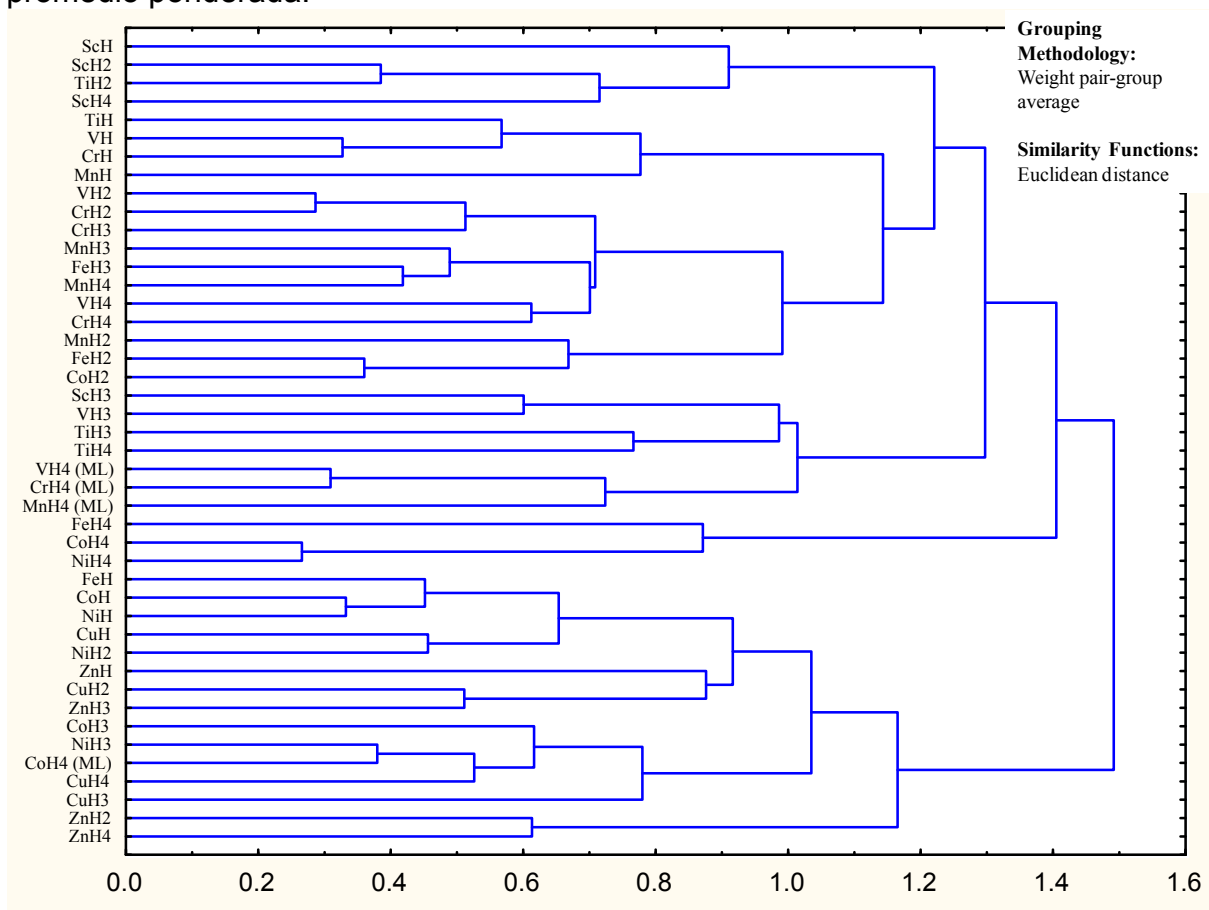
$$B5 = \left\{ \begin{array}{l} (ScH), (TiH, VH, CrH), (ScH_2, TiH_2, VH_2, CrH_2, CrH_3), (FeH, CoH, NiH, CuH, NiH_2), \\ (CoH_3, NiH_3, CoH_4 ML, CuH_4, CuH_3), (MnH_3, FeH_3, MnH_4, CrH_4), (VH_4), \\ (MnH_2, FeH_2, CoH_2, CuH_2, ZnH_3), (ScH_4), (MnH), (VH_4 ML, CrH_4 ML, MnH_4 ML), \\ (ScH_3, VH_3), (TiH_3, TiH_4), (ZnH), (FeH_4, CoH_4, NiH_4), (ZnH_2, ZnH_4) \end{array} \right\}$$

**Anexo 6:** Dendrograma de los complejos  $MH_n$  obtenido utilizando como función de similitud la distancia euclidiana y como metodología de agrupamiento unión completa.



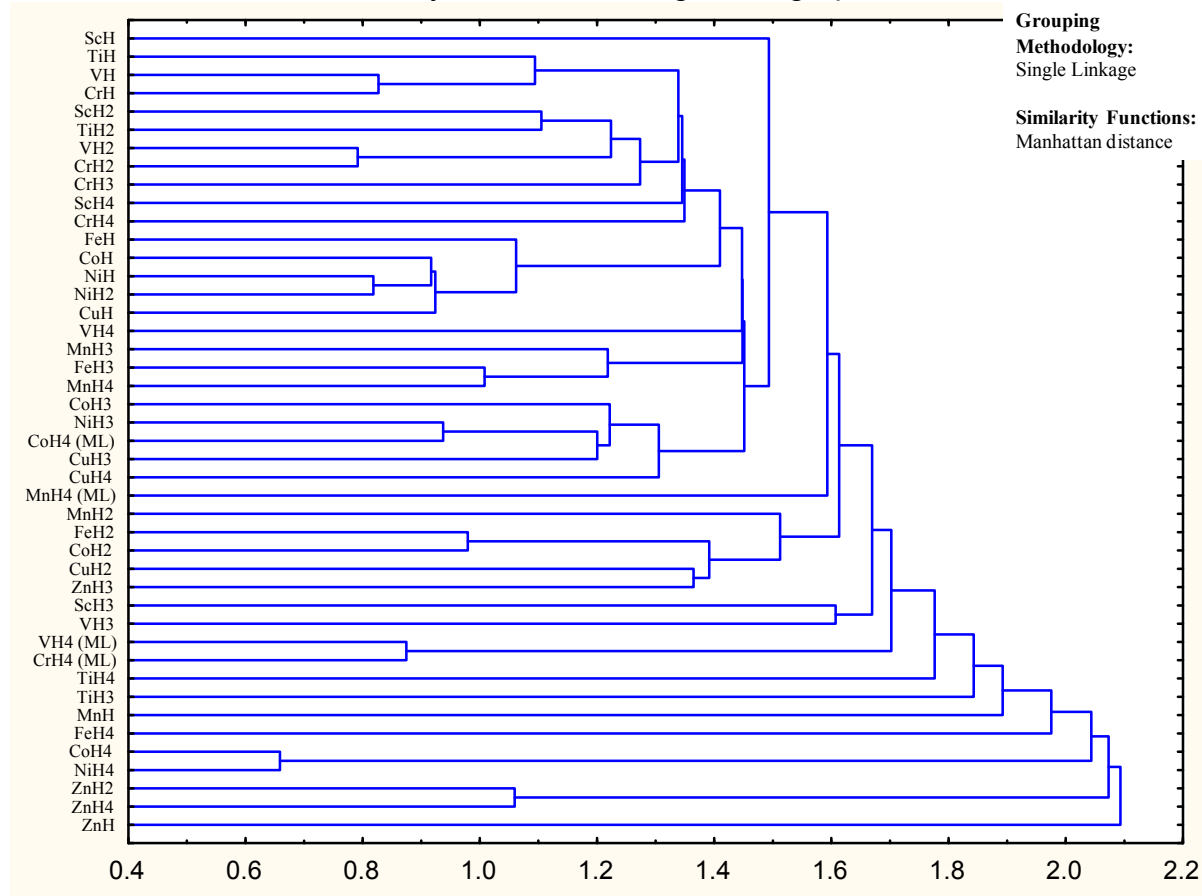
$$B4 = \left\{ \begin{array}{l} (ScH, TiH), (ScH_2, TiH_2, ScH_4), (VH_2, CrH_2, CrH_3), (VH_4, CrH_4), (MnH_3, FeH_3, MnH_4), \\ (ScH_3, VH_3), (TiH_3, TiH_4), (VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML), (FeH_4, CoH_4, NiH_4), \\ (VH, CrH, MnH), (MnH_2, FeH_2, CoH_2), (FeH, CoH, NiH), (CuH, NiH_2, CuH_3), \\ (CoH_3, NiH_3, CoH_4ML, CuH_4), (ZnH, CuH_2, ZnH_3), (ZnH_2, ZnH_4) \end{array} \right\}$$

**Anexo 7:** Dendrograma de los complejos  $MH_n$  obtenido utilizando como función de similitud la distancia euclidiana y como metodología de agrupamiento unión promedio ponderada.



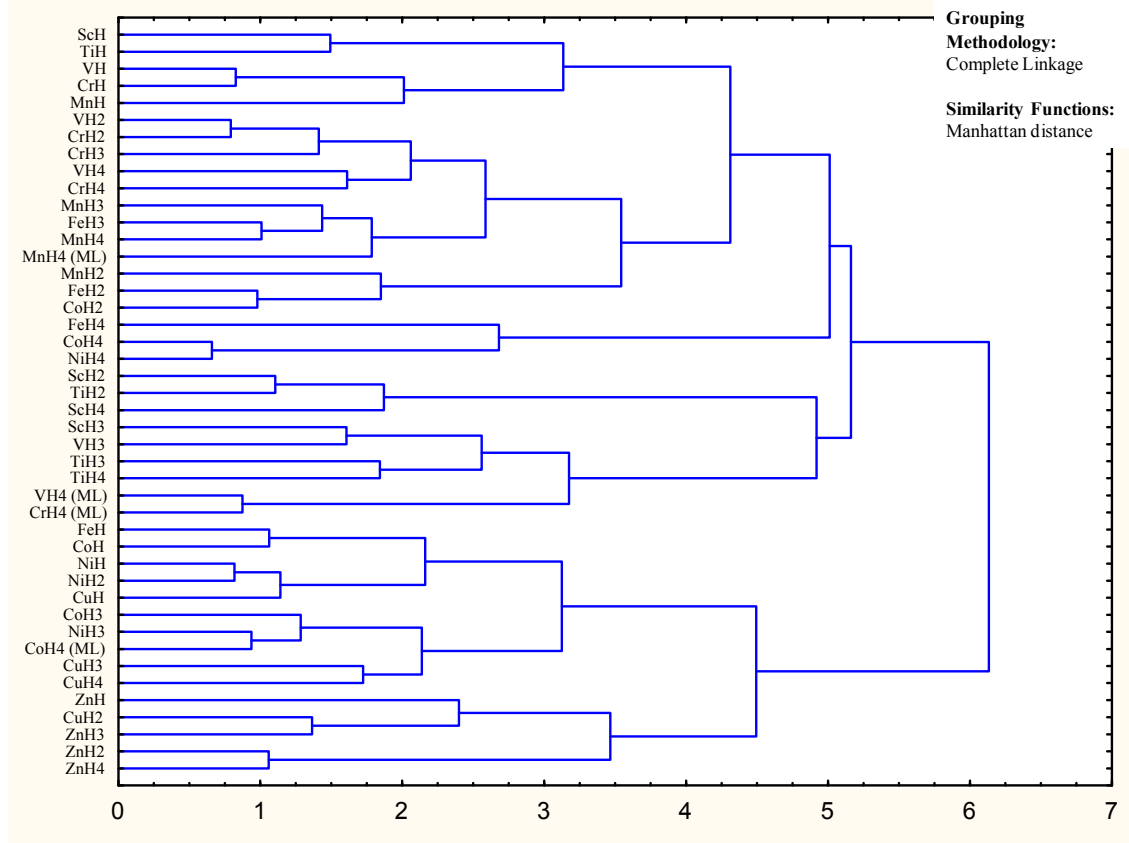
$$B4 = \left\{ \begin{array}{l} (ScH, ScH_2, TiH_2, ScH_4), (TiH, VH, CrH, MnH), (VH_2, CrH_2, CrH_3), \\ (MnH_3, FeH_3, MnH_4), (VH_4, CrH_4), (MnH_2, FeH_2, CoH_2), (ScH_3, VH_3, TiH_3, TiH_4), \\ (VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML), (FeH_4, CoH_4, NiH_4), (FeH, CoH, NiH), (CuH, NiH_2), \\ (ZnH, CuH_2, ZnH_3), (CoH_3, NiH_3, CoH_4ML, CuH_4), (CuH_3), (ZnH_2, ZnH_4), \end{array} \right\}$$

**Anexo 8:** Dendrograma de los complejos  $MH_n$  obtenido utilizando como función de similitud distancia manhattan y como metodología de agrupamiento unión sencilla.



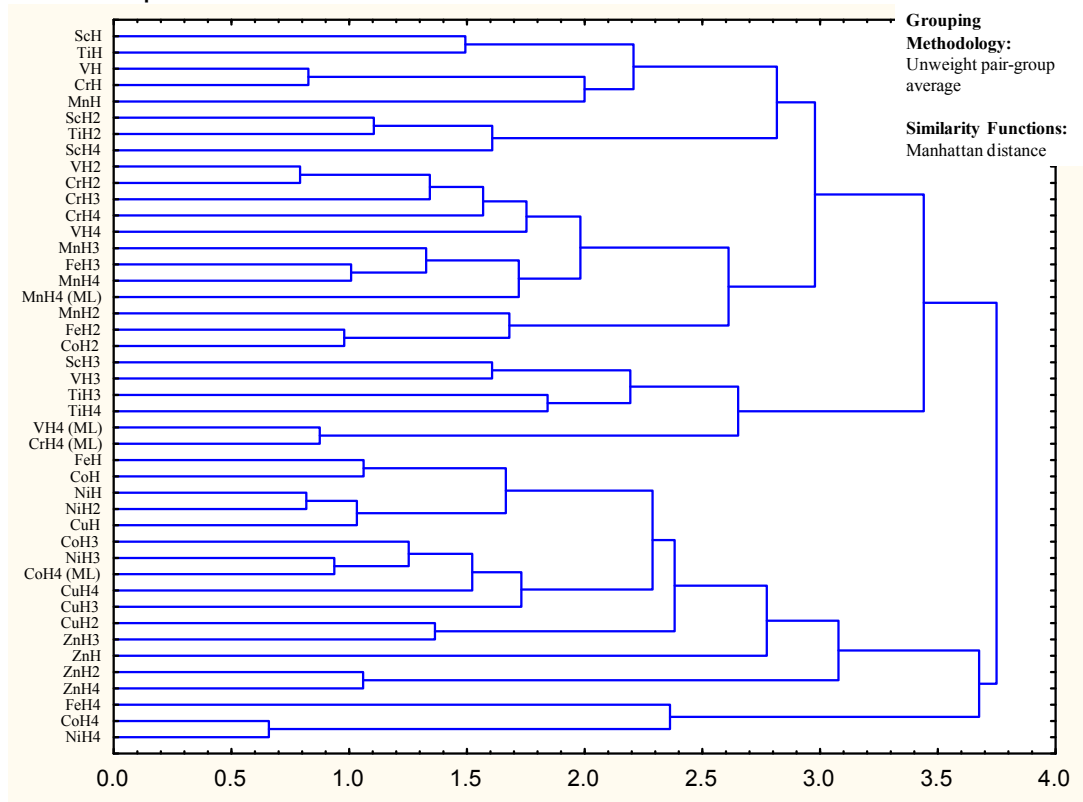
$$B5 = \left\{ \begin{array}{l} (ScH), (TiH, VH, CrH), (ScH_2, TiH_2, VH_2, CrH_2, CrH_3), (ScH_4), (CrH_4) \\ (FeH, CoH, NiH, CuH, NiH_2), (VH_4), (MnH_3, FeH_3, MnH_4), (CoH_3, NiH_3, CoH_4ML, CuH_4, CuH_3), \\ (MnH_4ML), (MnH_2, FeH_2, CoH_2, CuH_2, ZnH_3), (ScH_3, VH_3), (VH_4ML, CrH_4ML), (TiH_4), (TiH_3), \\ (MnH), (FeH_4), (CoH_4, NiH_4), (ZnH_2, ZnH_4), (ZnH) \end{array} \right\}$$

**Anexo 9:** Dendrograma de los complejos  $MH_n$  obtenido utilizando como función de similitud distancia manhattan y como metodología de agrupamiento unión completa.



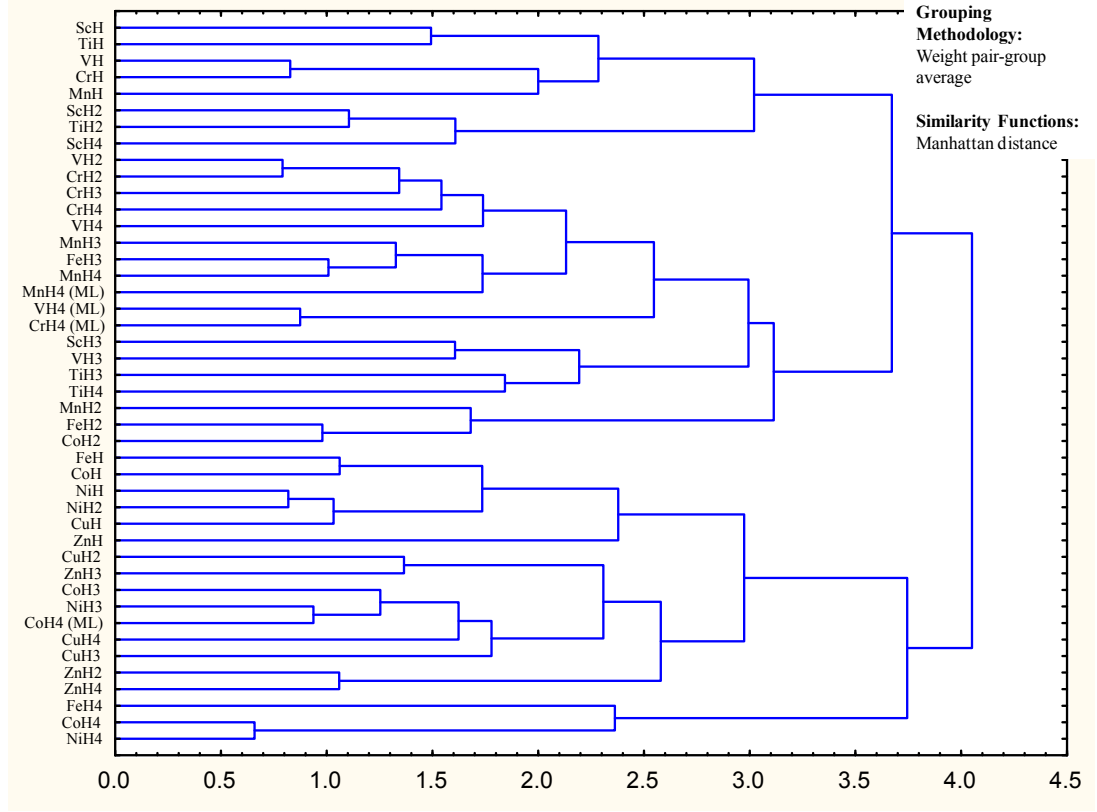
$$B4 = \left\{ \begin{array}{l} (ScH, TiH), (VH, CrH, MnH), (VH_2, CrH_2, CrH_3), (VH_4, CrH_4), (MnH_3, FeH_3, MnH_4, MnH_4 ML) \\ (MnH_2, FeH_2, CoH_2), (FeH_4, CoH_4, NiH_4), (ScH_2, TiH_2, ScH_4), (ScH_3, VH_3, TiH_3, TiH_4), \\ (VH_4 ML, CrH_4 ML), (FeH, CoH), (NiH, NiH_2, CuH), (CoH_3, NiH_3, CoH_4 ML), (CuH_3, CuH_4), \\ (ZnH, CuH_2, ZnH_3), (ZnH_2, ZnH_4) \end{array} \right\}$$

**Anexo 10:** Dendrograma de los complejos  $MH_n$  obtenido utilizando como función de similitud distancia manhattan y como metodología de agrupamiento unión promedio no ponderada.



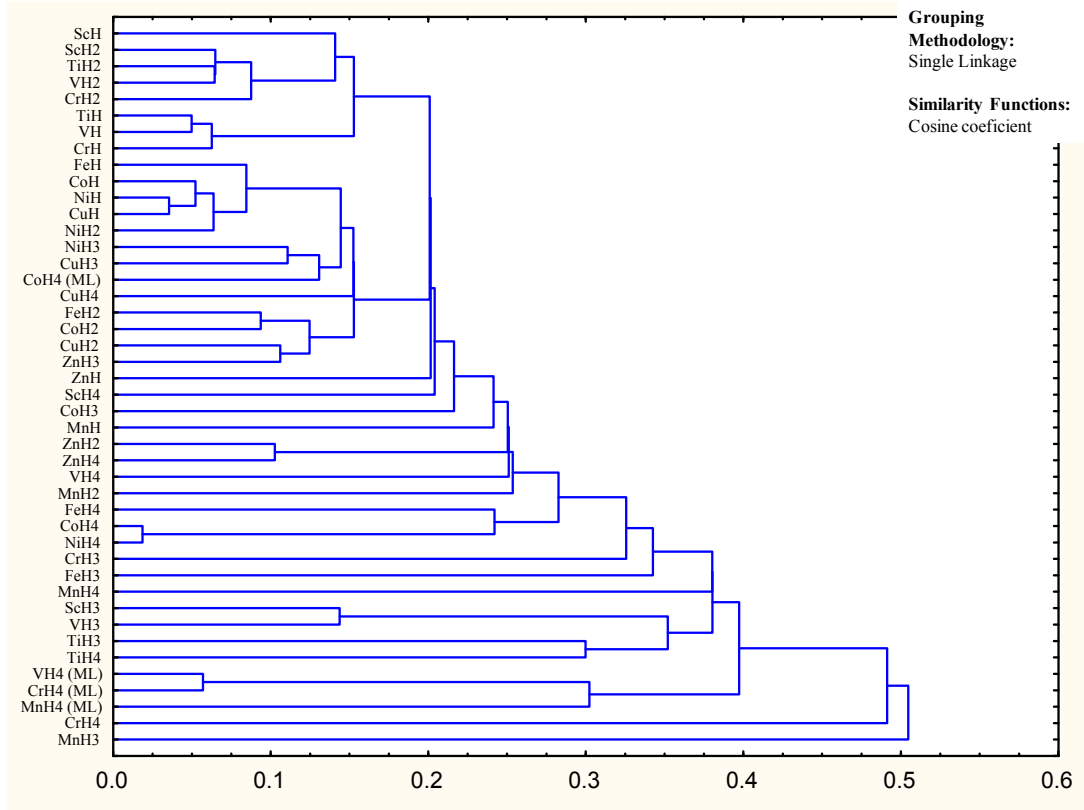
$$B4 = \left\{ \begin{aligned} &(ScH, TiH), (VH, CrH, MnH), (ScH_2, TiH_2, ScH_4), (VH_2, CrH_2, CrH_3, CrH_4), (VH_4), \\ &(MnH_3, FeH_3, MnH_4, MnH_4 ML), (MnH_2, FeH_2, CoH_2), (ScH_3, VH_3, TiH_3, TiH_4) \\ &(VH_4 ML, CrH_4 ML), (FeH, CoH), (NiH, NiH_2, CuH), (CoH_3, NiH_3, CoH_4 ML, CuH_4), (CuH_3) \\ &(CuH_2, ZnH_3), (ZnH), (ZnH_2, ZnH_4), (FeH_4, CoH_4, NiH_4) \end{aligned} \right\}$$

**Anexo 11:** Dendrograma de los complejos  $MH_n$  obtenido utilizando como función de similitud distancia manhattan y como metodología de agrupamiento unión promedio ponderada.



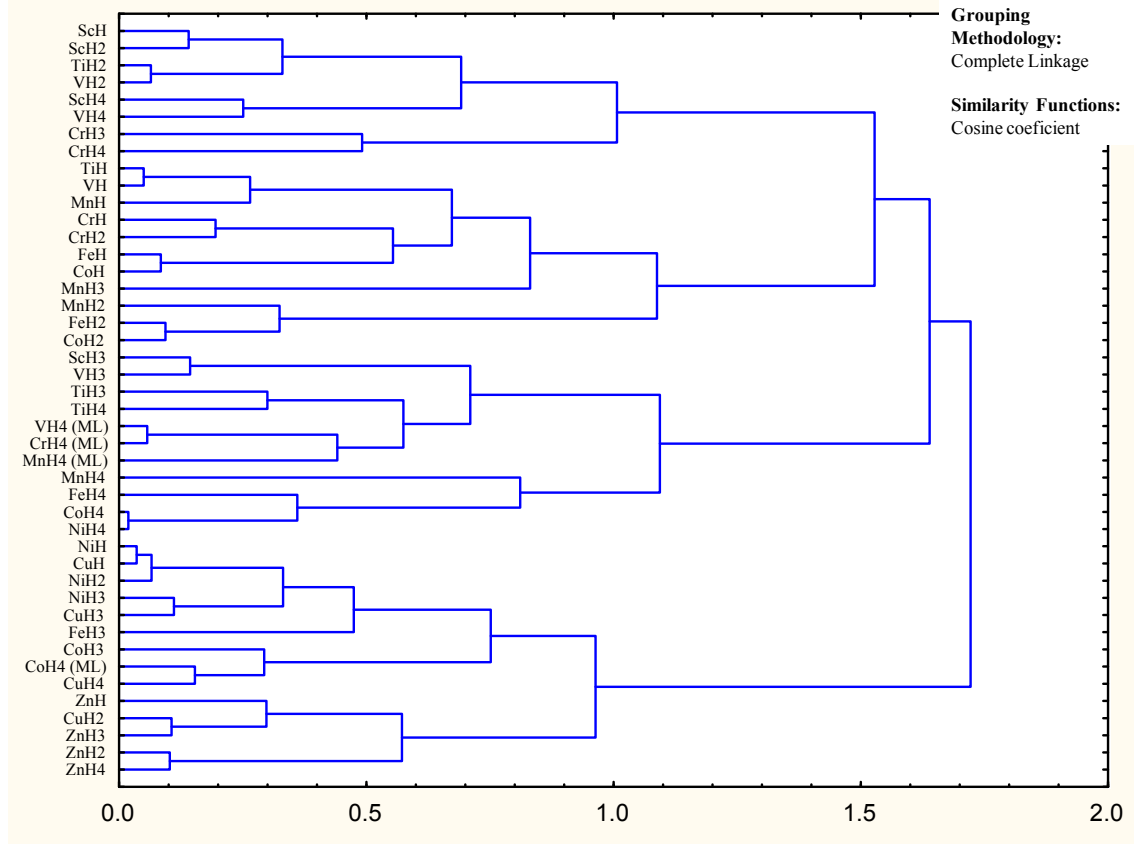
$$B4 = \left\{ \begin{array}{l} (ScH, TiH), (VH, CrH, MnH), (ScH_2, TiH_2, ScH_4), (VH_2, CrH_2, CrH_3, CrH_4), (VH_4), \\ (MnH_3, FeH_3, MnH_4, MnH_4 ML), (VH_4 ML, CrH_4 ML), (ScH_3, VH_3, TiH_3, TiH_4), \\ (MnH_2, FeH_2, CoH_2), (FeH, CoH), (NiH, NiH_2, CuH), (ZnH), (CuH_2, ZnH_3), \\ (CoH_3, NiH_3, CoH_4 ML, CuH_4), (CuH_3), (ZnH_2, ZnH_4), (FeH_4, CoH_4, NiH_4) \end{array} \right\}$$

**Anexo 12:** Dendrograma de los complejos  $MH_n$  obtenido utilizando como función de similitud coeficiente coseno y como metodología de agrupamiento unión sencilla.



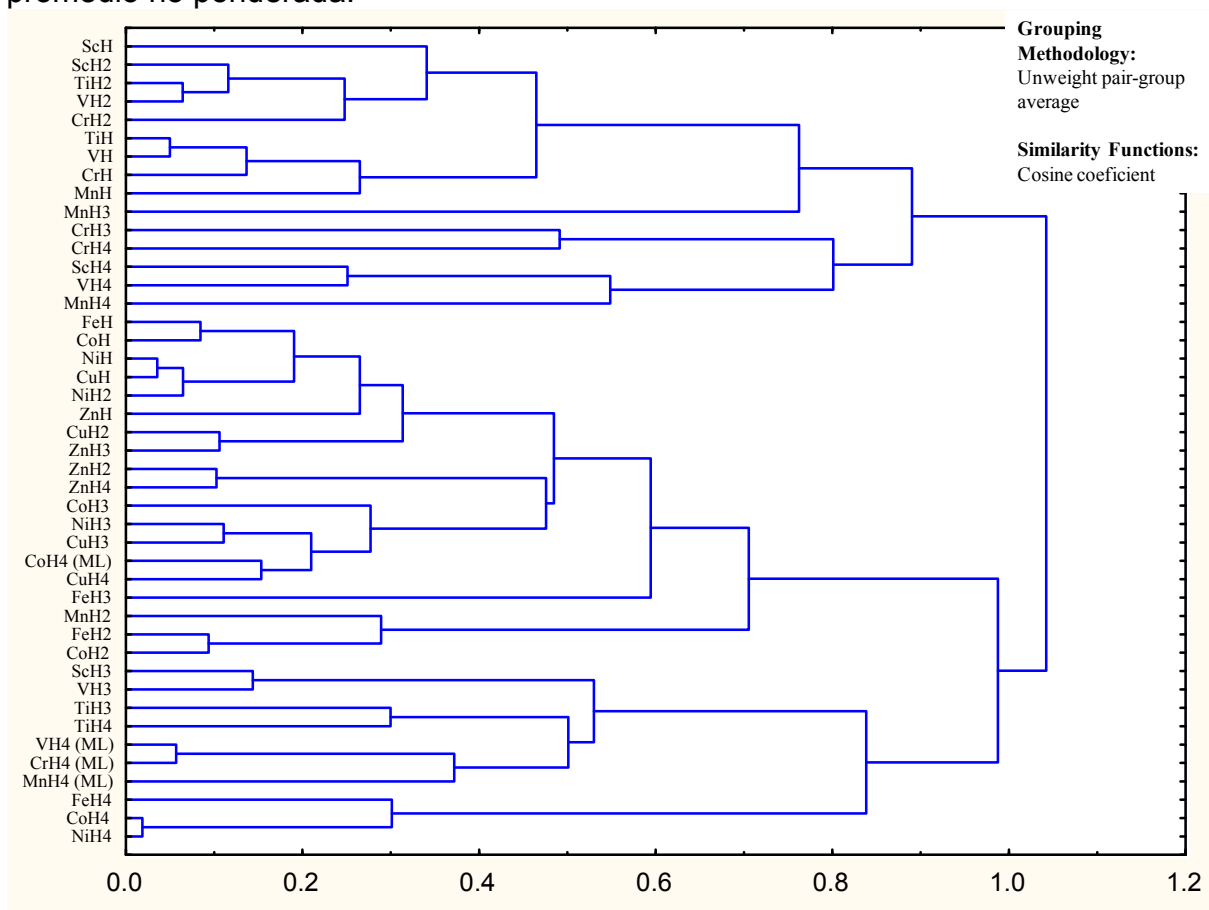
$$B5 = \left\{ \begin{aligned} & (ScH, ScH_2, TiH_2, VH_2, CrH_2), (TiH, VH, CrH), (FeH, CoH, NiH, CuH, NiH_2) \\ & (NiH_3, CuH_3, CoH_4ML), (CuH_4), (FeH_2, CoH_2, CuH_2, ZnH_3), (ZnH), (ScH_4), (CoH_3), (MnH), \\ & (ZnH_2, ZnH_4), (VH_4), (MnH_2), (FeH_4, CoH_4, NiH_4), (CrH_3), (FeH_3), (MnH_4), (ScH_3, VH_3, TiH_3, TiH_4) \\ & (VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML), (CrH_4), (MnH_3) \end{aligned} \right\}$$

**Anexo 13:** Dendrograma de los complejos  $MH_n$  obtenido utilizando como función de similitud coeficiente coseno y como metodología de agrupamiento unión completa.



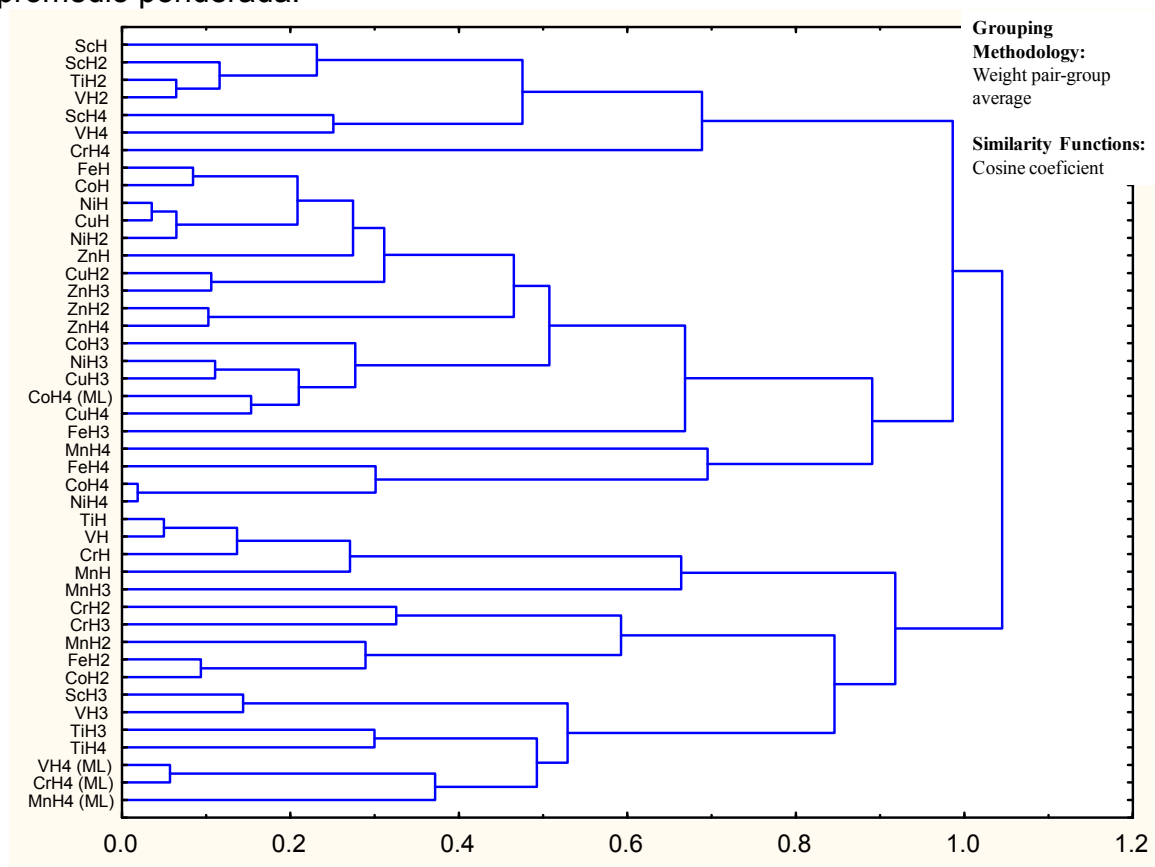
$$B4 = \left\{ \begin{array}{l} (ScH, ScH_2, TiH_2, VH_2), (ScH_4, VH_4), (CrH_3, CrH_4), (TiH, VH, MnH), \\ (CrH, CrH_2, FeH, CoH), (MnH_3), (MnH_2, FeH_2, CoH_2), (ScH_3, VH_3), (TiH_3, TiH_4) \\ (VH_4 ML, CrH_4 ML, MnH_4 ML), (MnH_4, FeH_4, CoH_4, NiH_4), (NiH, CuH, NiH_2) \\ (NiH_3, CuH_3), (FeH_3), (CoH_3, CoH_4 ML, CuH_4), (ZnH, CuH_2, ZnH_3), (ZnH_2, ZnH_4) \end{array} \right\}$$

**Anexo 14:** Dendrograma de los complejos  $MH_n$  obtenido utilizando como función de similitud coeficiente coseno y como metodología de agrupamiento unión promedio no ponderada.



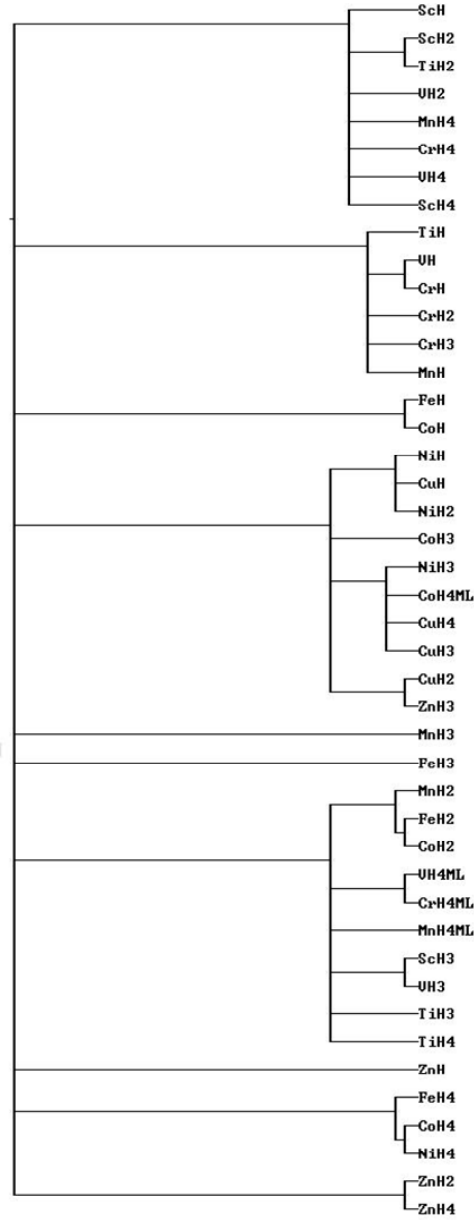
$$B4 = \left\{ \begin{array}{l} (ScH), (ScH_2, TiH_2, VH_2, CrH_2), (TiH, VH, CrH, MnH), (MnH_3), (CrH_3, CrH_4) \\ (ScH_4, VH_4, MnH_4), (FeH, CoH), (NiH, CuH, NiH_2), (ZnH), (CuH_2, ZnH_3), (ZnH_2, ZnH_4), \\ (CoH_3), (NiH_3, CuH_3, CoH_4ML, CuH_4), (FeH_3), (MnH_2, FeH_2, CoH_2), (ScH_3, VH_3), (TiH_3, TiH_4) \\ (VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML), (FeH_4, CoH_4, NiH_4) \end{array} \right\}$$

**Anexo 15:** Dendrograma de los complejos  $MH_n$  obtenido utilizando como función de similitud coeficiente coseno y como metodología de agrupamiento unión promedio ponderada.



$$B4 = \left\{ \begin{array}{l} (ScH, ScH_2, TiH_2, VH_2), (ScH_4, VH_4), (CrH_4), (FeH, CoH), (NiH, CuH, NiH_2), (ZnH) \\ (CuH_2, ZnH_3), (ZnH_2, ZnH_4), (CoH_3), (NiH_3, CuH_3, CoH_4ML, CuH_4), (FeH_3), \\ (MnH_4, FeH_4, CoH_4, NiH_4), (TiH, VH, CrH, MnH), (MnH_3), (CrH_2, CrH_3), (MnH_2, FeH_2, CoH_2), \\ (ScH_3, VH_3), (TiH_3, TiH_4), (VH_4ML, CrH_4ML, MnH_4ML) \end{array} \right\}$$

**Anexo 16:** Árbol consensual Tree Adams.



$$B8 = \left\{ \begin{array}{l} (ScH, ScH_2, TiH_2, VH_2, MnH_4, CrH_4, VH_4, ScH_4), (TiH, VH, CrH, CrH_2, CrH_3, MnH) \\ (FeH, CoH), (NiH, CuH, NiH_2), (CoH_3), (NiH_3, CuH_3, CoH_4ML, CuH_4), (CuH_2, ZnH_3), \\ (MnH_3), (FeH_3), (MnH_2, FeH_2, CoH_2), (VH_4ML, CrH_4ML), (MnH_4ML), (ScH_3, VH_3), (TiH_3), (TiH_4) \\ (ZnH), (FeH_4, CoH_4, NiH_4), (ZnH_2, ZnH_4) \end{array} \right\}$$