

UCh-FC  
Doc-A  
D. 687  
C. 1



# Universidad de Chile

## Facultad de Ciencias



**ESTUDIO TEÓRICO DE COMPLEJOS DEL TIPO**  
 **$[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-X}$  (L = CO, SO<sub>2</sub>, CNH; L' = PH<sub>3</sub>, CNH;**  
**X = TI<sup>+</sup>, Hg, MPH<sub>3</sub><sup>+</sup> (M = Cu, Au, Ag))**

**Profesor Guía:**  
**Alumna:**

**Fernando Mendizábal Emaldia**  
**Daniela Donoso Martínez**

Santiago, Enero de 2015

**ESTUDIO TEÓRICO DE COMPLEJOS DEL TIPO**  
 **$[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-X}$  (L = CO, SO<sub>2</sub>, CNH; L' = PH<sub>3</sub>, CNH;**  
**X = TI<sup>+</sup>, Hg, MPH<sub>3</sub><sup>+</sup> (M = Cu, Au, Ag))**

**Tesis**

**Entregada A La**  
**Universidad De Chile**  
**En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos**  
**Para Optar Al Grado De**  
**Doctor en Química**

**Facultad De Ciencias**

**Por**

**Daniela Donoso Martínez**

**Enero, 2015**

**Director de Tesis Dr.:**  
**Fernando Mendizábal Emaldia**

**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**INFORME DE APROBACION**  
**TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata.

**Daniela Alejandra Donoso Martínez**

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día miércoles 23 de Octubre de 2013.

Director de Tesis:

Dr. Fernando Mendizábal Emaldia

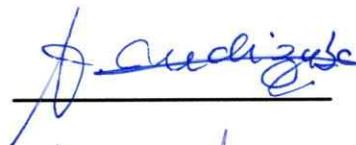
Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Guillermo González Moraga

Dr. Alejandro Toro Labbé

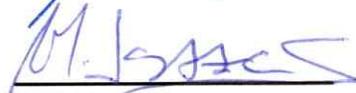
Dr. Mauricio Isaacs Casanova

Dra. Patricia Pérez López

  
\_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



Un señor de unos 70 años viajaba en el tren, teniendo a su lado a un joven universitario que leía su libro de Ciencias. El caballero, a su vez, leía un libro de portada negra. Fue cuando el joven percibió que se trataba de la Biblia. Sin mucha ceremonia, el muchacho interrumpió la lectura del viejo y le preguntó:

- Señor, ¿usted todavía cree en ese libro lleno de fábulas y cuentos?

- Sí, mas no es un libro de cuentos, es la Palabra de Dios. ¿Estoy equivocado?

- Pero claro que lo está. Creo que usted señor debería estudiar Historia Universal. Vería que la Revolución Francesa, ocurrida hace más de 100 años, mostró la miopía de la religión. Solamente personas sin cultura todavía creen .... Usted señor debería conocer un poco más lo que nuestros Científicos dicen de todo eso.

- Y... ¿es eso mismo lo que nuestros científicos dicen sobre la Biblia?

- Bien, como voy a bajar en la próxima estación, no tengo tiempo de explicarle, pero déjeme su tarjeta con su dirección para mandarle material científico por correo con la máxima urgencia.

El anciano entonces, con mucha paciencia, abrió cuidadosamente el bolsillo derecho de su bolso y le dio su tarjeta al muchacho. Cuando éste leyó lo que allí decía, salió cabizbajo, ... .

En la tarjeta decía:

*Profesor Doctor Louis Pasteur*

*Director General del Instituto de Investigaciones Científicas*

*Universidad Nacional de Francia*

(Extracto biografía, hecho ocurrido en 1892)

“Un poco de Ciencia nos aparta de Dios.  
Mucha, nos aproxima”. Dr. Louis Pasteur

“Buena es la ciencia con herencia, y provechosa para los que ven el sol.  
Porque escudo es la ciencia, y escudo es el dinero;  
mas la sabiduría excede, en que da vida a sus poseedores”. Ec. 7.11-12

Dedicada a JHWH, mi Padre Celestial  
Y a mi hermosa y particular familia.

Mi esposo e hijito:

*Isaac Mellado M.*

*Daniel Benjamín*

Mis padres:

*Lucas Donoso M. y*

*Pilar Martínez H.*

A mis Hermanos, cuñadas y sobrinos

Y amigos

Con esfuerzo y cariño para ustedes

Daniela

## BIOGRAFÍA

Daniela Alejandra Donoso Martínez, nació el 16 de julio de 1978, en el hospital Barros Luco, San Miguel, Santiago de Chile. Su enseñanza básica la realizó en el colegio Hangaroa hasta sexto básico, luego se incorporó al Liceo 1 de niñas "Javiera Carrera", liceo en el cual terminó su enseñanza media.



Sus primeros estudios universitarios los realizó incursionando en la carrera de bioquímica en la Universidad Austral, Valdivia. Debido al apego con su familia vuelve al año siguiente, no continuando con sus estudios. En el año 2000 ingresa a la carrera de Pedagogía en Química y Ciencias Naturales en la Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación, reconociendo que en ésta tuvo muy buenos profesores, como su profesor guía de memoria, sr. Teodoro Meruane. También encontró muy buenas amigas: Daniela Gallardo F. y Karen Mendoza B.

En el año 2007 inicia sus estudios de postgrado en la Universidad de Chile, en el laboratorio de Química Teórica Inorgánica, dirigida por su profesor guía Dr. Fernando Mendizábal E. Compartiendo una oficina con su amiga Mabel Moreno A., quien actualmente, está cursando su doctorado en España.

Proveniente de una familia cristiana evangélica, centra sus valores y creencias en la fe de Cristo. Su familia es muy numerosa y siempre se apoyan mutuamente, les encanta salir de paseo juntos. Daniela agradece que ellos siempre están cuando se requiere de apoyo y ayuda; y además, han debido soportar el genio que ocasiona el estrés.

El año 2011, fue un año muy importante en su vida puesto que decidió compartir su vida con quien amaba, Isaac, contrayendo matrimonio en el mes de agosto de ese año. Por otra parte, en octubre comenzó a trabajar en el Departamento de evaluación, medición y registro educacional (DEMRE), Universidad de Chile.

A pesar de todas las bendiciones recibidas, el año 2013 se enteró que muy pronto llegaría un nuevo integrante a la familia. Fue así, que en febrero de 2014, llegó el principito Danielito Benjamín a complementar la felicidad ya existente.

Actualmente, sigue trabajando en el DEMRE, pero ella considera que el trabajo más arduo e importante es educar y cuidar a su pequeño príncipe Danielito. Cuidar a su familia, a su esposo, a su madre, a su padre, hermanos, hermanas, sobrinos, sobrinas, cuñadas, es una parte necesaria, ya que así como ellos estuvieron apoyándola, también Daniela desea estar ahí para ellos.

## AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer antes que todo a Dios porque sé que de Él provienen todas las cosas, por ayudarme en este proyecto que Él me regalo. Porque sin Él nada podría hacer; pues Él provee de sabiduría, conocimiento e inteligencia.

Además, deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a todas aquellas personas que contribuyeron al logro de esta meta, quizás algunos nombres se escapen de mi mente, pero muchas gracias.

Agradezco al Dr. Fernando Mendizábal E., profesor guía, por su constante e incondicional apoyo, por su dedicación en la realización de este trabajo y por su asistencia en la formación profesional.

A mis padres Lucas Samuel y Pilar del Carmen; a mis hermanos: Dalila, Lucas, Pablo y Perla; junto a mis cuñadas: Blanca, Valeria; a mis hermosos sobrinos: Jerusalén, Anaís, Isaac, Jeremías, Felipe y el pequeño Matías. Les agradezco por todo lo entregado en estos años, por su esfuerzo, su comprensión, su cariño, respaldo en los momentos difíciles; en fin por tantas otras cosas, Muchas Gracias.

A mi esposo Isaac y a mi pequeño hijo Daniel Benjamín, agradezco el tiempo prestado, el apoyo, la ayuda, la compañía, simplemente por estar ahí. Los Amo.

A todos aquellos que me dieron la mejor ayuda de todas, su oración. Gracias.

A mi querida amiga Mabel Moreno A., quien compartió algunos años de esta odisea junto a mí, apoyándonos mutuamente no solo en los estudios. Gracias Mabe y muchas bendiciones en todos tus proyectos.

A mis amigos, compañeros de laboratorio y estudios, a mis colegas, gracias por su paciencia, enseñanzas, apoyo y ayuda.

A los profesores de postgrado de la Universidad de Chile, por su dedicación y paciencia.

Finalmente, agradezco Conicyt por la ayuda económica consistente en becas y proyectos adjudicados, tales como:

- Beca Nacional de Doctorado D-21070206,
- Beca Apoyo a la Realización de Tesis Doctoral N°24090116,
- Beca Termino Tesis Doctoral N°23110006.
- Por los proyectos:
  - o Fondecyt N° 1100162 y 1140503,
  - o Núcleo Milenio P07-006-F y RC120001;
- Programa de Financiamiento Basal Conicyt-FB0807 (CEDENNA).

## ÍNDICE

<b>Capítulo UNO</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
I.	Fundamentación Teórica:	
	Los clúster químicos	2
	Los clúster metálicos	3
	Clasificación Clúster Metálico	8
	Estructura y geometría	11
	Enlace	16
	a. Número atómico efectivo	16
	b. Teoría del par esqueleto poliedro	18
	c. Analogía Isolobal	19
	Síntesis	20
	Clúster Triplatino	22
	Evidencia Experimental	23
	Evidencia Teórica	28
	Síntesis	30
II.	Hipótesis	36
III.	Objetivos	37
<b>Capítulo DOS</b>	<b>METODOLOGÍA Y MODELOS TEÓRICOS</b>	<b>39</b>
I.	Hamiltonianos y Funciones Base	39
II.	Energía de Enlace	40
III.	Reactividad de clúster y fragmentos electrófilos	41
IV.	Espectros Electrónicos	42
<b>Capítulo TRES</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>43</b>
I.	Primera Sección: Clúster de Triplatino	45
	Modelos Estructurales y Energías de Enlace	45
	Análisis Espectros del clúster $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$ a nivel PBE	48
	Reactividad de clúster de triplatino	51
	Conclusiones	53
II.	Segunda Parte: Fragmentos electrofílicos $\text{MPH}_3^+$	54
	Análisis de distancias y población natural	54
	Reactividad en fragmentos electrófilos	56
	Conclusiones	57

<b>Capítulo TRES</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
<b>III.</b>	<b>Tercera Parte: Sistemas de <math>[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-X}</math></b>	<b>58</b>
	Modelos Estructurales	58
	Análisis de las distancias y ángulos de enlace	60
	Análisis de las energías de Interacción	68
	Análisis de población	70
	Análisis Orbitales Moleculares y Espectros Electrónicos	80
	a. Analogía Isolobal	80
	b. $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-MPH}_3^+$	87
	c. $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-M}$	103
	d. $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-H}^+$	122
	Conclusiones	123
<b>Capítulo CUATRO</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>124</b>
	Conclusiones finales	124
	Listados de Publicaciones	130
	Asistencia a Congresos	131
<b>Capítulo CINCO</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>133</b>
<b>ANEXOS</b>		
<b>I.</b>	<b>Cimientos de química computacional</b>	<b>139</b>
	Método Hartree – Fock	142
	Métodos Post Hartree – Fock	147
	Aspectos esenciales Teoría Funcional Densidad	149
	Aplicaciones en Química Computacional	155
<b>II.</b>	<b>Aspectos Relevantes Espectroscopia</b>	<b>156</b>
	Referencias de Anexos	160

## ÍNDICE DE TABLAS

		Pag.
Tabla 01	Principales parámetros geométricos de clúster del tipo $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$ con $\text{L} = \text{CO}, \text{SO}_2, \text{CNH}$ ; $\text{L}' = \text{PH}_3, \text{CNH}$ , a diferentes niveles utilizados (distancias en pm y ángulos en grados)	47
Tabla 02	Análisis NBO, a nivel MP2, para complejos $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ , $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$ y $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$	48
Tabla 03	Potencial Ionización (I), Electro Afinidad (A), Potencial Químico Electrónico ( $\mu$ ), Dureza Química ( $\eta$ ), Índice Global de Electrofilia ( $\omega$ ), función Fukui Condensada, Índice local filicidad para el centro de platino. Todos los valores en eV.	53
Tabla 04	Principales parámetros geométricos de los fragmentos metálicos $\text{MPH}_3^+$ ( $\text{Au}^+, \text{Ag}^+, \text{Cu}^+$ ). Distancias en pm y ángulos en grados en los diferentes niveles utilizados.	55
Tabla 05	Análisis NBO, a nivel MP2, para $\text{MPH}_3^+$ ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ).	55
Tabla 06	Propiedades químicas globales y locales de los fragmentos $\text{MPH}_3^+$ ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ) a partir de los orbitales frontera. Todos los valores en eV.	57
Tabla 07	Principales parámetros geométricos de clúster del tipo $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$ con $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ . Distancias en pm y ángulos en grados a diferentes niveles utilizados. La energía de interacción $V(R_e)$ es calculada con BSSE en kJ/mol	62
Tabla 08	Principales parámetros geométricos de clúster del tipo $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-MPH}_3^+$ con $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ . Distancias en pm y ángulos en grados a diferentes niveles utilizados. La energía de interacción $V(R_e)$ es calculada con BSSE en kJ/mol	63
Tabla 09	Principales parámetros geométricos de clúster del tipo $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$ con $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ . Distancias en pm y ángulos en grados a diferentes niveles utilizados. La energía de interacción $V(R_e)$ es calculada con BSSE en kJ/mol	64

		Pag.
Tabla 10	Principales parámetros geométricos de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-M}$ ( $\text{M} = \text{Hg}, \text{TI}^+$ ). Distancias en pm y ángulos en grados en los diferentes niveles utilizados; la energía de interacción $V(R_e)$ en kJ/mol.	66
Tabla 11	Principales parámetros geométricos de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH}_3)_3]\text{-M}$ ( $\text{M} = \text{Hg}, \text{TI}^+$ ). Distancias en pm y ángulos en grados en los diferentes niveles utilizados; la energía de interacción $V(R_e)$ en kJ/mol.	66
Tabla 12	Principales parámetros geométricos de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-M}$ ( $\text{M} = \text{Hg}, \text{TI}^+$ ). Distancias en pm y ángulos en grados en los diferentes niveles utilizados; la energía de interacción $V(R_e)$ en kJ/mol.	67
Tabla 13	Principales parámetros geométricos de clúster del tipo $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$ con $\text{H}^+$ , a diferentes niveles utilizados. Distancias en pm y PA en kJ/mol	68
Tabla 14	Análisis NBO, a nivel MP2, para complejos $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$ , $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ).	73
Tabla 15	Análisis NBO, para complejos $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$ , $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH}_3)_3]$ ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ), a nivel MP2.	74
Tabla 16	Análisis NBO, a nivel MP2, para complejos $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$ , $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$ y $\text{MPH}_3^+$ ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ).	75
Tabla 17	Análisis NBO, a nivel MP2, para complejos $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-M}$ , y $\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Hg}, \text{TI}^+$ ).	77
Tabla 18	Análisis NBO, a nivel MP2, para complejos $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH}_3)_3]\text{-M}$ , ( $\text{M} = \text{Hg}, \text{TI}^+$ ).	78
Tabla 19	Análisis NBO, a nivel MP2, para complejos $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-M}$ , ( $\text{M} = \text{Hg}, \text{TI}^+$ ).	78
Tabla 20	Análisis NBO, a nivel B3YP para complejos $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-H}^+$ .	79
Tabla 21	Cálculos PBE de las excitaciones singulete para los sistemas formados por la base $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ y los fragmentos metálicos $\text{Ag}(\text{PH}_3)^+$ , $\text{Au}(\text{PH}_3)^+$ , $\text{Cu}(\text{PH}_3)^+$ .	117
Tabla 22	Cálculos PBE de las excitaciones singulete para los sistemas formados por la base $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH}_3)_3]$ y los fragmentos metálicos $\text{Ag}(\text{PH}_3)^+$ , $\text{Au}(\text{PH}_3)^+$ , $\text{Cu}(\text{PH}_3)^+$ .	118
Tabla 23	Cálculos PBE de las excitaciones singulete para los sistemas formados por la base $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$ y los fragmentos metálicos $\text{Ag}(\text{PH}_3)^+$ , $\text{Au}(\text{PH}_3)^+$ , $\text{Cu}(\text{PH}_3)^+$ .	119

		Pag.
Tabla 24	Cálculos PBE de las excitaciones singulete para los sistemas formados por la base $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ y los fragmentos metálicos $\text{TI}^+$ y Hg.	120
Tabla 25	Cálculos PBE de las excitaciones singulete para los sistemas formados por la base $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$ y los fragmentos metálicos $\text{TI}^+$ y Hg.	120
Tabla 26	Cálculos PBE de las excitaciones singulete para los sistemas formados por la base $[\text{Pt}_3(\mu\text{SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$ y los fragmentos metálicos $\text{TI}^+$ y Hg.	121

## ÍNDICE DE FIGURAS

		Pag.
Figura 01	Ejemplos de clúster a. $[4Fe_4S]$ , b. $Cu_4Li_2$ , c. $Ta_3O_3$ , d. $C_{60}$	2
Figura 02	Clúster Metálicos. a. $Hg_2Cl_2$ , b. $Cr_2(\mu-O_2CMe)_4(H_2O)_2$	3
Figura 03	Clúster Metálicos. a. $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ b. $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O$	4
Figura 04	Clúster Metálicos. a. $Pt_3L_3CO_3$ b. $W_3O_4F_9$ c. $Re_2OCl_5(O_2CC_2H_5)[P(C_6H_5)_3]_2$ y $Re_2OCl_3(O_2CC_2H_5)_2[P(C_6H_5)_3]_2$	5
Figura 05	Clúster $Fe_4S_4$	6
Figura 06	Compuestos Zintl a. $[NiPb_{10}]^{2-}$ , b. $[Ag(Sn_9 - Sn_9)]^{5-}$	6
Figura 07	EMAC`s: a. $[Re_{12}(\mu_6-C)S_{17}(OH)_6]_6$ b. $[Co_3(dpa)_4Cl_2]^+$	7
Figura 08	Nanocluster de Pt	7
Figura 09	<i>Naked Cluster</i> . a. $Sn_5^{2-}$ , b. $Pb_9^{4-}$	8
Figura 10	Clúster con alto estado oxidación	9
Figura 11	Clúster con bajo estado oxidación	10
Figura 12	Deltaedros $n = 5$ a $n = 12$	11
Figura 13	Clúster Trinuclear. a. $[Os_3(CO)_{11}(CH_3CN)]$ , b. $CpMoMnRu(CO)_8(\mu_3-S)_2$ c. $Re_3(CO)_9(\mu-H)_2(\mu_3-S-2-EtC_6H_4)(\mu-2,3-dihydrobenzothiophene)$	12
Figura 14	Clúster Tetranuclear. a. $Ru_4(\mu-H)_2(CO)_{12}(\mu_3-PFu)$ , b. $[Pd_4(\mu, \eta_2, \eta_2, \eta_2, \eta_2-perylene)_2(MeCN)_2]^{2+}$	13
Figura 15	Clúster Pentanuclear. a. $Cp_5Ru_5H_7$ , b. $ReOs_4(\mu-H)(\mu-CO)(CO)_{17}$ , c. $Mo_3Ir_2(\mu_4-C)(\mu_3-CC_6H_4OMe-4)(\mu-O)(CO)_6\{Tp\}(\eta_5-C_5H_5)_2$	14
Figura 16	Clúster Hexanuclear, a. $[Os_6(CO)_{18}]$ , b. $Ru_6C(CO)_{16}(SO_2)$ , c. $PtRu_5(\mu_6-C)(CO)_{15}L$	15
Figura 17	Clúster Mayor nuclearidad. a. $[Re_7C(CO)_{21}Ti]^{2-}$ , b. $[Ni_{10}(BiMe)_2(CO)_{18}]^{2-}$	15
Figura 18	a. Fragmentos Isolobal de $CH_3$ y $Mn(CO)_5$ , b. diagrama orbital molecular respectivo	19
Figura 19	Clúster trimetálicos	22
Figura 20	Orbital molecular del $Pt_3$ HOMO-LUMO	22
Figura 21	Clúster de tres centros	23
Figura 22	Apilamiento de triangulos de platino para dar $[Pt_3-(CO)_3(CO)_3]_n^{2-}$ ( $n = 2$ a $5$ )	23
Figura 23	Clúster de triplatino con isociamida	24
Figura 24	Clúster tetranuclear	24
Figura 25	$[Pt_3(\mu-dppm)_3(\mu_3-AuP-Me_3)_2]^{2+}$	25
Figura 26	$\{[Hg_2]\{Pt_3(\mu_2-CO)_3L_3\}_2\}$	25
Figura 27	Triplatino-NC	27

	Pag.
Figura 28	a. Esquematización pinzas de fosforo, b. Enlaces entre Triplatino-NC y ADN 27
Figura 29	Energía OMF para clúster triplatino 28
Figura 30	Diagrama de orbital molecular frontera 30
Figura 31	Clúster heterometálicos de Pt <sub>3</sub> 30
Figura 32	Estructuras de clúster con diferentes ligandos. 31
Figura 33	Clúster como bases de Lewis frente a M y MX. 32
Figura 34	Clúster como ácidos de Lewis frente a TI <sup>+</sup> y Hg <sup>0</sup> . 34
Figura 35	Estructuras de los complejos estudiados [Pt <sub>3</sub> (L) <sub>3</sub> (L')] 46
Figura 36	Carga de los complejos estudiados [Pt <sub>3</sub> (L) <sub>3</sub> (L')] 47
Figura 37	Espectro teórico de [Pt <sub>3</sub> (μ-CO) <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], a nivel PBE 49
Figura 38	Espectro teórico de [Pt <sub>3</sub> (μ-SO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], a nivel PBE 50
Figura 39	Espectro teórico de [Pt <sub>3</sub> (μ-CNH) <sub>3</sub> (CNH) <sub>3</sub> ], a nivel PBE 50
Figura 40	Diagrama orbital molecular frontera para MPH <sub>3</sub> <sup>+</sup> con M =Au, Ag, Cu. Energía en unidades atómicas, los valores mostrados corresponden al HOMO y LUMO de los respectivos fragmentos. 56
Figura 41	Estructuras complejos [Pt <sub>3</sub> (μ-L) <sub>3</sub> (L') <sub>3</sub> ]-MPH <sub>3</sub> <sup>+</sup> 58
Figura 42	Estructuras de los complejos estudiados 59
Figura 43	Diagrama orbital molecular frontera para [Pt <sub>3</sub> (μ-CO) <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]-MPH <sub>3</sub> <sup>+</sup> con M =Au, Ag, Cu. . Energía en unidades atómicas, los valores mostrados corresponden al HOMO y LUMO de los respectivos complejos. 81
Figura 44	Diagrama contorno del orbital molecular HOMO y LUMO para [Pt <sub>3</sub> (μ-CO) <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]-MPH <sub>3</sub> <sup>+</sup> con M =Au, Ag, Cu 82
Figura 45	Forma del orbital molecular para [Pt <sub>3</sub> (μ-CO) <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]-MPH <sub>3</sub> <sup>+</sup> con M=Au, Ag, Cu. 83
Figura 46	Forma del orbital molecular enlazante y antienlazante para [Pt <sub>3</sub> (μ-CO) <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]-MPH <sub>3</sub> <sup>+</sup> con M = Au, Ag, Cu. 84
Figura 47	Diagrama orbital molecular frontera para [Pt <sub>3</sub> (CNH) <sub>3</sub> (CNH) <sub>3</sub> ]-MPH <sub>3</sub> <sup>+</sup> con M =Au, Ag, Cu. Energía en unidades atómicas, los valores mostrados corresponden al HOMO y LUMO de los respectivos complejos. 85
Figura 48	Diagrama orbital molecular frontera para [Pt <sub>3</sub> (μ-SO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]-MPH <sub>3</sub> <sup>+</sup> con M =Au, Ag, Cu. Energía en unidades atómicas, los valores mostrados corresponden al HOMO y LUMO de los respectivos complejos. 86
Figura 49	Diagrama orbital molecular frontera para [Pt <sub>3</sub> (μ-CO) <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]-AuPH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , a nivel MP2. Energía en unidades atómicas 89
Figura 50	Espectro teórico de [Pt <sub>3</sub> (μ-CO) <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]-AuPH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , a nivel PBE 90

		Pag.
Figura 51	Orbitales moleculares, transición D de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3\text{-Au}(\text{PH}_3)^+]$ . Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral.	90
Figura 52	Espectro teórico de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3\text{-Cu}(\text{PH}_3)^+]$ , a nivel PBE	91
Figura 53	Orbitales moleculares, transición D de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3\text{-Cu}(\text{PH}_3)^+]$ . Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral.	92
Figura 54	Espectro teórico de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+]$ , a nivel PBE	93
Figura 55	Orbitales moleculares, transición D de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+]$ . Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral.	93
Figura 56	Diagrama orbital molecular frontera para $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3\text{-Au}(\text{PH}_3)^+]$ , a nivel MP2. Energía en unidades atómicas.	94
Figura 57	Espectro teórico de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3\text{-Au}(\text{PH}_3)^+]$ , a nivel PBE	97
Figura 58	Espectro teórico de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3\text{-Cu}(\text{PH}_3)^+]$ , a nivel PBE	97
Figura 59	Espectro teórico de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+]$ , a nivel PBE	98
Figura 60	Diagrama orbital molecular frontera para $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3\text{-Au}(\text{PH}_3)^+]$ , a nivel MP2. Energía en unidades atómicas.	99
Figura 61	Espectro teórico de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3\text{-Au}(\text{PH}_3)^+]$ , a nivel PBE	101
Figura 62	Espectro teórico de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+]$ , a nivel PBE	102
Figura 63	Diagrama orbital molecular frontera para $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3\text{-TI}^+]$ , a nivel MP2. Energía en unidades atómicas.	104
Figura 64	Espectro teórico de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3\text{-TI}^+]$ , a nivel PBE	106
Figura 65	Orbitales moleculares, transición D de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3\text{-TI}^+]$ . Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral.	106
Figura 66	Orbitales moleculares, transición X de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3\text{-TI}^+]$ . Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral.	107
Figura 67	Espectro teórico de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3\text{-TI}^+]$ , a nivel PBE	108
Figura 68	Espectro teórico de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3\text{-TI}^+]$ , a nivel PBE	109

		Pag.
Figura 69	Diagrama orbital molecular frontera para $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$ , a nivel MP2. Energía en unidades atómicas.	111
Figura 70	Espectro teórico de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$ , a nivel PBE	113
Figura 71	Orbitales moleculares, transición D de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$ y Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral	113
Figura 72	Orbitales moleculares, transición X de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$ y Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral	114
Figura 73	Espectro teórico de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Hg}$ , a nivel PBE	115
Figura 74	Espectro teórico de $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$ , a nivel PBE	116
Figura 75	Diagrama orbital molecular frontera para $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-(}\mu_3\text{-H)}^+$ , a nivel B3LYP. Energía en unidades atómicas.	122

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

		Pag.
Esquema 01	Rutas de síntesis para clúster (3:3:3)	31
Esquema 02	Reacciones del clúster (3:3:3) con ácidos de Lewis.	33
Esquema 03	Clúster como ácidos de Lewis frente a $Tl^+$ y $Hg^0$ .	35

## ÍNDICE ANEXOS

<b>FIGURAS</b>		Pag.
Figura 1	Diferencia entre un orbital de Slater y una gaussiana	143
Figura 2	Gráfica de la energía de una determinada molécula respecto a su nº de electrones	151
 <b>ESQUEMAS</b>		
Esquema 1	Diagrama método SCF	142
Esquema 2	Cálculo con teoría de funcionales de la densidad (DFT)	149
Esquema 3	Transición Ligando – Ligando	155
Esquema 4	Transición metal – metal	156
Esquema 5	Transición metal – ligando y ligando - metal	156

## ABREVIATURAS

ADN	Ácido desoxirribonucleico
at.	átomos
B3LYP	Funcional híbrido Beque y Lee-Yang-Parr
BBSE	Superposición de base
CCSD	Cúmulos acumulados con simple, doble excitación
CCSD(T)	Cúmulos acumulados con simple, doble y triple excitación
CDFT	Teoría del funcional de la densidad conceptual
DFT	Teoría del funcional de la densidad
e.v.	Electrones de valencia
et al	Y colaboradores
fig.	Figura
HF	Hartree Fock
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado
IR	Infrarrojo
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado
MLCT	Transferencia carga metal ligando
M-M	Enlace metal metal
MM-L	Enlace metal metal ligando
MMLCT	Transferencia carga metal metal ligando
MP2	Möller Pleset segundo orden
NBO	Análisis de población natural
NMR	Resonancia magnética nuclear
NPA	Análisis de población atómico
OM	Orbital molecular
OMF	Orbital molecular frontera
p.e	Por ejemplo
PBE	Funcional híbrido Perdew y Burque y Ernzerhof
PP	Pseudopotencial
TD/DFT	Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo
$\pi$	Pi
$\sigma$	Sigma

Unidades de Medida	
eV	electrón Volt
kJ/mol	kilo Joule/mol
n.m	namometro
p.m	picometro
u.a	unidades atómicas

## RESUMEN

La palabra "*cluster*" fue introducida por primera vez por F.A. Cotton a principios de los 60's como compuestos que contienen enlaces metal-metal, siendo estos enlaces los que favorecen la formación de compuestos. Los clúster químicos son clasificados según la naturaleza del ligando, estudiándose en la presente, las especies con bajo estado de oxidación (p.e. CO). La nuclearidad que éstos presentan nos permite el estudio de su geometría, en esta tesis se analizarán los clúster trinucleares. En relación a su estructura se utilizan, generalmente, aproximaciones cualitativas como el número de electrones y reglas tales como: Regla de los 18 electrones, Teoría de Pares de electrones en esqueleto del clúster, Principio de Isolobalidad, entre otros. Estos clúster se sintetizan a través de reacciones de condensación, los estudios iniciales fueron investigaciones basadas en métodos no sistematizados, sin embargo, en los años 80 hubo una explosión en el desarrollo de estos clúster produciendo una acelerada evolución en los métodos de síntesis.

Los clúster metálicos trinucleares,  $M_3$ , son buenos modelos de superficies de catalizadores, en forma específica los elementos de los grupos 10 y 11 con configuraciones electrónicas  $d^{10}$ . En la mayoría de los casos, se reportan sistemas triangulares de triplatino,  $Pt_3$ , por su habilidad para formar unidades de mayor envergadura; por su capacidad de formar enlaces múltiples; los cuales,

por actuar como bloques de construcción son útiles en la síntesis de sistemas mayores. Como se mencionó anteriormente, dentro de las características especiales que poseen estos sistemas cabe destacar que son modelos de superficies de catalizadores heterogéneos y homogéneos. Una de las aplicaciones más actuales de estos compuestos es a nivel de la medicina con sistemas nanobiotecnológicos para tratar enfermedades como el cáncer.

Los sistemas de  $Pt_3$  presentan estructuras muy estables caracterizadas por rayos X, NMR o IR. A partir de cálculos realizados con la metodología Hückel Extendido han logrado racionalizar el enlace mediante la Teoría de los Orbitales Moleculares. Sin embargo, no hay evidencia de estudios a niveles más sofisticados que puedan proveer de una base cuantitativa más sólida para estos sistemas y el tipo de enlace que puedan experimentar, tanto a nivel  $Pt_3$  como uniones a los ligandos axiales. La herramienta de química computacional potencia y es de gran utilidad en la caracterización de sistemas, en nuestro caso, para ser utilizados en forma integral con la parte experimental. Por esto, se estudian clúster de triplatino utilizando herramientas teóricas con el fin de caracterizar el enlace entre la unidad de triplatino y los diferentes ligandos, factor influyente en la reactividad; caracterizar el origen y la estabilidad de los sistemas implicados, con el fin de establecer una escala de reactividad que sea aplicable en otros clúster. Aplicando para ello metodología de cálculos ab initio a nivel post Hartree Fock y Teoría de Funcionales de la Densidad.

## ABSTRACT

The word cluster was first introduced by FA Cotton in the early 60's as compounds containing metal-metal bonds, and these links which favor the formation of compounds. The chemical cluster are classified according to the nature of the ligand, studying in this, species with low oxidation state (eg CO). The nuclearity they present allows us to study geometry, this thesis analyzed the trinuclear cluster. Regarding its structure is generally used qualitative approaches as the number of electrons and rules such as 18-Electron rule, Theory of Pairs of electrons in the cluster skeleton, Isolobalidad principle, among others. These clusters are synthesized via condensation reactions, initial studies were not systematized based research methods, and however, in the 80s there was an explosion in the development of these clusters an accelerated evolution in the methods of synthesis.

The trinuclear metal clusters,  $M_3$ , are good catalysts surface models, specifically the elements of groups 10 and 11,  $d^{10}$  electron configuration. In most cases, systems triplatinum triangular,  $Pt_3$  are reported for their ability to form larger units; by its ability to form multiple bonds; which, by acting as building blocks are useful in the synthesis of larger systems. As mentioned above, within the special characteristics that have these systems include surface models are heterogeneous and homogeneous catalysts. One of the most current

applications of these compounds is level with nanobiotechnological medicine to treat diseases like cancer systems.

Pt<sub>3</sub> systems exhibit very stable structures characterized by X rays, NMR or IR. From calculations using the methodology Extended Huckel been achieved by streamlining the link Molecular orbital theory. However, there is evidence from studies to more sophisticated levels that can provide a more robust quantitative basis for these systems and the type of link you can experience both Pt<sub>3</sub> level unions to axial ligands. The power tool of computational chemistry and is useful in the characterization of systems, in our case, to be used integrally with the experimental part. Therefore, using theoretical triplatinum cluster tools to characterize the link between the unit and the different ligands triplatinum influential factor in the reactivity study; characterizing the origin and stability of the systems involved, in order to establish a scale of reactivity that is applicable in other cluster. By applying methodology ab initio calculation at post Hartree Fock theory and density functional level.

## CAPÍTULO UNO

### INTRODUCCIÓN

Con la finalidad de obtener mayor información acerca de los enlaces del clúster de triplatino y la influencia que tienen distintos fragmentos metálicos sobre éste, en este capítulo se describirá brevemente la fundamentación teórica que sustenta a:

1. Los **clúster químicos**.
2. Los **clúster metálicos**, como son los antecedentes bibliográficos, las líneas de investigación; la clasificación, estructura y síntesis.
3. Los **clúster metálicos de triplatino** refiriéndose a los antecedentes y aplicaciones principales y síntesis.

Para lo cual se analizó las estructuras y evaluó las propiedades de los clúster metálicos de triplatino unidos a distintos ligantes, con el propósito de establecer la reactividad a través de la estructura electrónica del clúster anfótero con los electrófilos. Además, en este capítulo se encontrará la hipótesis y los objetivos de la presente tesis.

Por otra parte, desde un punto de vista de la química teórica, se incluirá en el capítulo tres los espectros electrónicos de estos sistemas.

## I. Fundamentación Teórica

### Los Clúster Químicos

La palabra *cluster* castellanizada a clúster, es un término inglés cuya traducción literal al castellano es “racimo, conjunto o grupo” [1]. Esta palabra es un tecnicismo de uso general ocupada en diferentes ramas científicas y tecnológicas, así por ejemplo, existen los clúster de computadora, de sistemas, de música, clúster estelares, industriales, químicos, entre otros.

En química, un clúster es un conjunto de átomos enlazados directamente unos a otros [2], éstos pueden encontrarse solos o asociados a un número de ligandos (figura 1). Los clúster de átomos metálicos (figura 1b y c) se definen como un grupo de dos o más átomos metálicos en los que existen enlaces directos, entre los átomos metálicos [3], de esta forma, un complejo metálico formado por clúster de átomos metálicos es más que un complejo polinuclear ordinario, debido a que existen cantidades significativas de enlaces directos metal-metal [4]. P. Braunstein et al [5], en 1999, definen clúster a los complejos que contienen un grupo de átomos que son eléctrica o magnéticamente interactuantes.

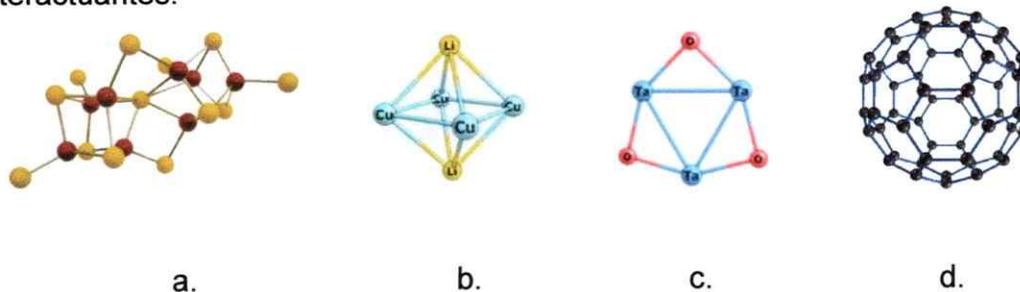


Figura 1  
Ejemplos de diferentes clúster. a.  $[4Fe_4S]$ , b.  $Cu_4Li_2$ , c.  $Ta_3O_3$ , d.  $C_{60}$

## Clúster Metálicos

En el siglo XII, en la India, se usaba un compuesto de color blanco amarillento como laxante y desinfectante, conocido como “calomel”. El uso de este cloruro de mercurio, como tratamiento de enfermedades venéreas [6], se extendió desde finales del siglo XVI hasta principios del siglo XX, siglo en el cual se establece la estructura de este clúster metálico (figura 2a).

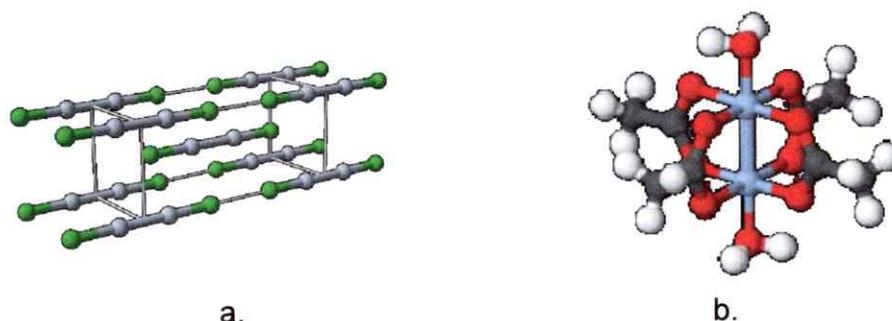


Figura 2  
Clúster Metálicos. a.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , b.  $\text{Cr}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2$

En 1844, E. Peligot sintetizó [7a]  $\text{Cr}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  (figura 2b), primer compuesto que contiene un enlace cuádruple; aunque su enlace metálico no fue reconocido hasta 1951 [7b]. Werner [8], en 1913, aseveró que era difícil concebir a los átomos metálicos enlazados entre sí, ya “que los complejos metálicos que forman cadenas se unen a través de sus ligandos, poseen interacciones metal-ligando y en los extremos ligando-ligando”, nunca tendrán un enlace metal-metal.

No fue hasta comienzos de 1960 que se definen los “clúster” como un grupo de tres o más átomos unidos por enlaces metal-metal directos [9]; incluyendo

aquellos clúster que están íntimamente asociados a algunos átomos no metálicos [10]. F. A. Cotton fue el pionero en tomar en cuenta las interacciones metal-metal entre los metales de transición, estos enlaces entre metales son tanto o más importantes que cualquier otro enlace (p.e. metal-ligando) para la determinación de las características químicas y propiedades electrónicas.

Además, el profesor Cotton fue el primero en combinar un programa de investigación integrado, la química sintética con la cristalografía [11]. Lo cual se vio reflejado en el descubrimiento de un clúster trimetálico,  $\text{Cs}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]$  (figura 3a), en el que se reconoce un enlace doble metal-metal [12], un año más tarde produjo los primeros clúster carbonil [13] de Co, Fe y Re conocido por su cuádruple enlace, como por ejemplo el octaclorodirrenato(III) de potasio (figura 3b). Es así que en 1964 nace una nueva rama de la química:

### La Química de los Clúster.

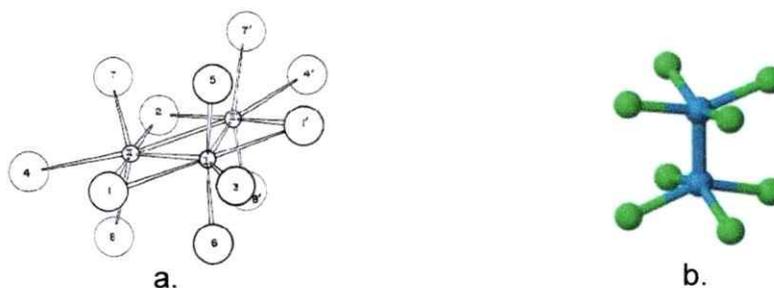


Figura 3  
Clúster Metálicos. a.  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$  b.  $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Este campo de la química de clúster ha producido un número grande de líneas de investigación algunos de ellos son descritos a continuación:

a. **Metales de Transición:** Han sido estudiados por su importancia en catálisis; siendo una de las principales aplicaciones la catálisis de monóxido de carbono. En el desarrollo de esta línea han sido de mucho aporte los trabajos de Chatt y Chini [14], Karl Mennemann y Ruiner Mattesplquienes [15], Cotton [16], entre otros; quienes sintetizaron, por ejemplo, fig. 4, clúster como:  $Pt_3L_3CO_3$ ,  $W_3O_4F_9$ ,  $Re_2OCl_5(O_2CC_2H_5)P[C_6H_5]_3]_2$ .

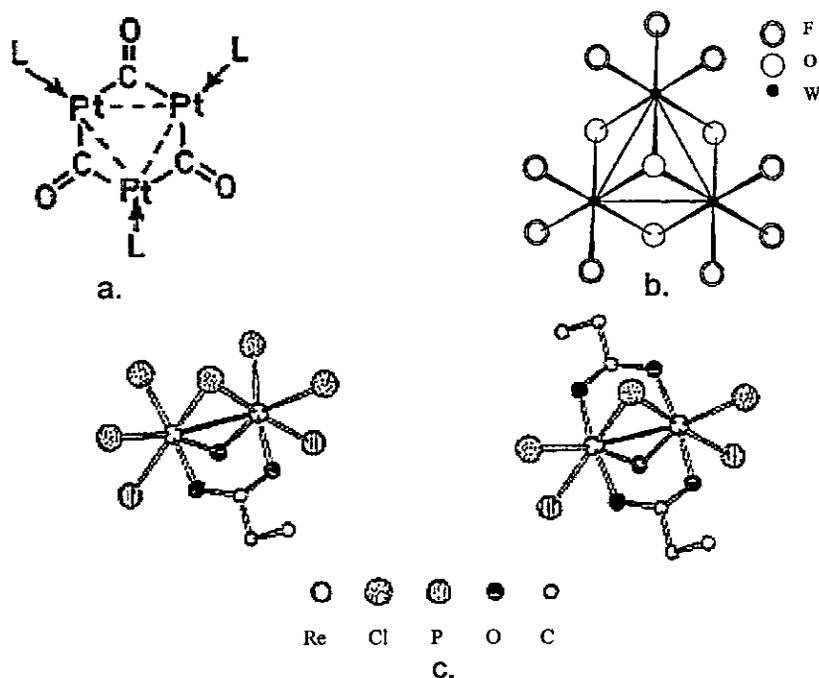


Figura 4  
Clúster Metálicos. a.  $Pt_3L_3CO_3$  b.  $W_3O_4F_9$   
c.  $Re_2OCl_5(O_2CC_2H_5)[P(C_6H_5)_3]_2$  y  $Re_2OCl_3(O_2CC_2H_5)_2[P(C_6H_5)_3]_2$

b. **Biología:** En 1970 se demostró que la ferredoxina estaba compuesta por el clúster  $\text{Fe}_4\text{S}_4$  (figura 5), observándose además, que los centros de hierro-azufre se encuentran presentes en una variedad de metaloproteínas [17]. Esta proteína (clúster natural) interviene en el transporte de

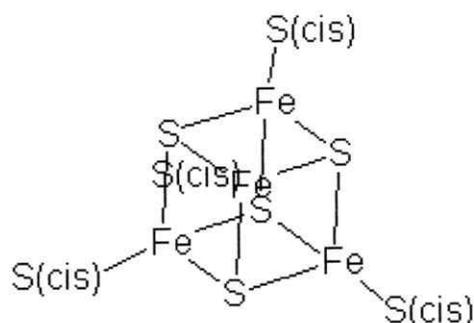
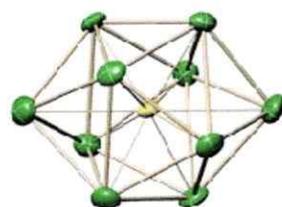


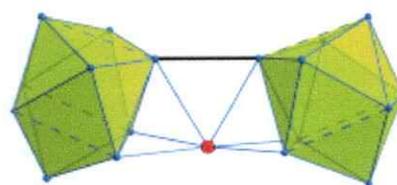
Figura 5  
Clúster  $\text{Fe}_4\text{S}_4$

electrones en algunas reacciones del metabolismo. En esta línea de trabajo son importantes los avances de síntesis análogas en el campo de la química bioinorgánica.

c. **Compuestos de Zintl:** Son clúster metálicos generalmente desnudos [18], p.e.  $[\text{Bi}_3]^{3-}$ ,  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ ,  $[\text{Pb}_7]^{4-}$ . Los cuales pueden estar asociados con metales alcalinos o alcalino-térreos. Estos compuestos son ricos en electrones y pueden hacer transferencia de éstos, además los enlaces de los clúster son deslocalizados, así todos los metales los comparten formando lo que se conoce como el anión de la fase de Zintl.



a.



b.

Figura 6  
Compuestos Zintl  
a.  $[\text{NiPb}_{10}]^{2-}$ , b.  $[\text{Ag}(\text{Sn}_9 - \text{Sn}_9)]^{5-}$

d. **Extensión átomos metálicos en cadena (EMAC's):** Son cadenas lineales de átomos metálicos. Se conocen sobre la bases de níquel (9 átomos), cromo y cobalto (7 at.) y rutenio (5 at.) [19]. La orientación de estos estudios es obtener una dimensión infinita de moléculas; para ser usados como alambres pequeños (wires) moleculares. Estas especies aún no tienen una aplicación clara, pretenden utilizarse como conductores eléctricos y nanocircuitos.

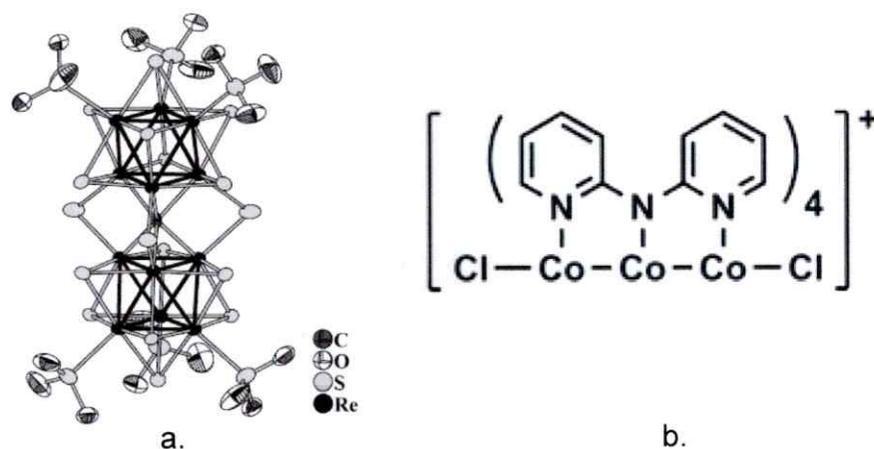
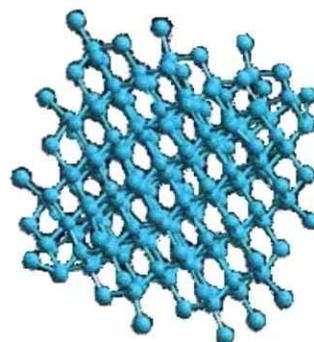


Figura 7

EMAC's: a.  $[Re_{12}(\mu_6-C)S_{17}(OH)_6]_6$  b.  $[Co_3(dpa)_4Cl_2]^+$ 

e. **Nanoquímica y nanotecnología:** Los estudios en esta línea son diversos, entre ellos la medicina [20], partes de los nanobot; los biomateriales, que son creados con el fin de aplicarlos como anticancerígenos, microcontroladores [21], etc.

Figura 8  
Nanocluster de Pt

### Clasificación de Clúster Metálico [2]

Los clúster moleculares pueden ser clasificados considerando la presencia y la naturaleza de los ligandos que poseen.

- **Clúster sin ligandos:** son clúster metálicos aislados conocidos como "*naked cluster*" o clúster desnudos, fig. 9. Estrictamente se refiere solo cuando esas especies son inertes al medio, sin embargo, esta idea se extiende a especies que están en un determinado medio, en las cuales sus interacciones con el medio son considerablemente pequeñas.

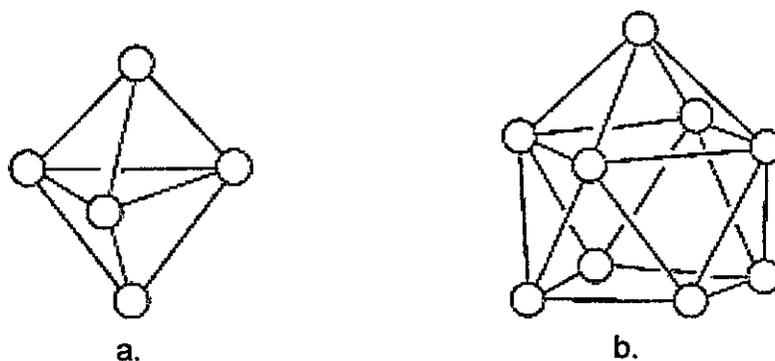


Figura 9  
Naked Cluster. a.  $\text{Sn}_5^{2-}$ , b.  $\text{Pb}_9^{4-}$

- **Clúster rodeados de ligandos:** son clúster "no desnudos", se clasifican según la naturaleza del ligando, teniendo dos tipos:
  - Alto estado de oxidación: átomos metálicos, formando el metal una red que tiene estado de oxidación intermedio positivo, fig. 10. Sin embargo, los estados de oxidación de los clúster metálicos son siempre más bajos que los característicos para el mismo metal en complejos mononucleares clásicos.

Los ligandos asociados con esta clase de clúster son normalmente buenos dadores  $\sigma$ , según la clasificación de Pearson tendrían dureza intermedia [22]. Entre los compuestos más frecuentes están los haluros, especialmente los cloruros y los bromuros.

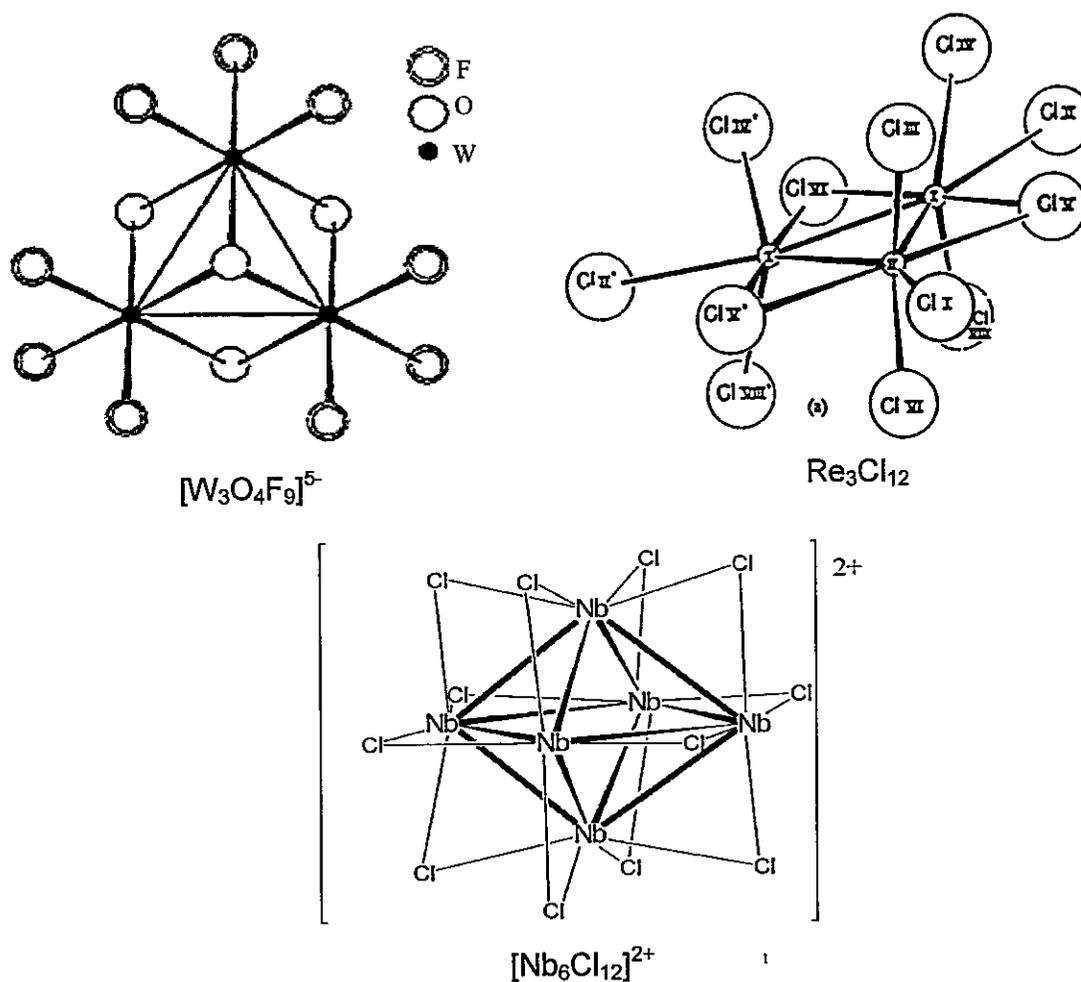


Figura 10  
Clúster con alto estado oxidación

- Bajo estado de oxidación: en estas especies los ligandos que están unidos a los átomos metálicos tienen estado de oxidación cero o negativo, fig. 11. Estos siempre están asociados con ligandos capaces de comportarse como ligandos  $\pi$  aceptores.

El CO (carbonilo) es lejos el más representativo de estos ligandos, pero hay también otros clúster que contienen ligandos blandos como: fosfina, olefinas, acetilenos, ciclopentadienos.

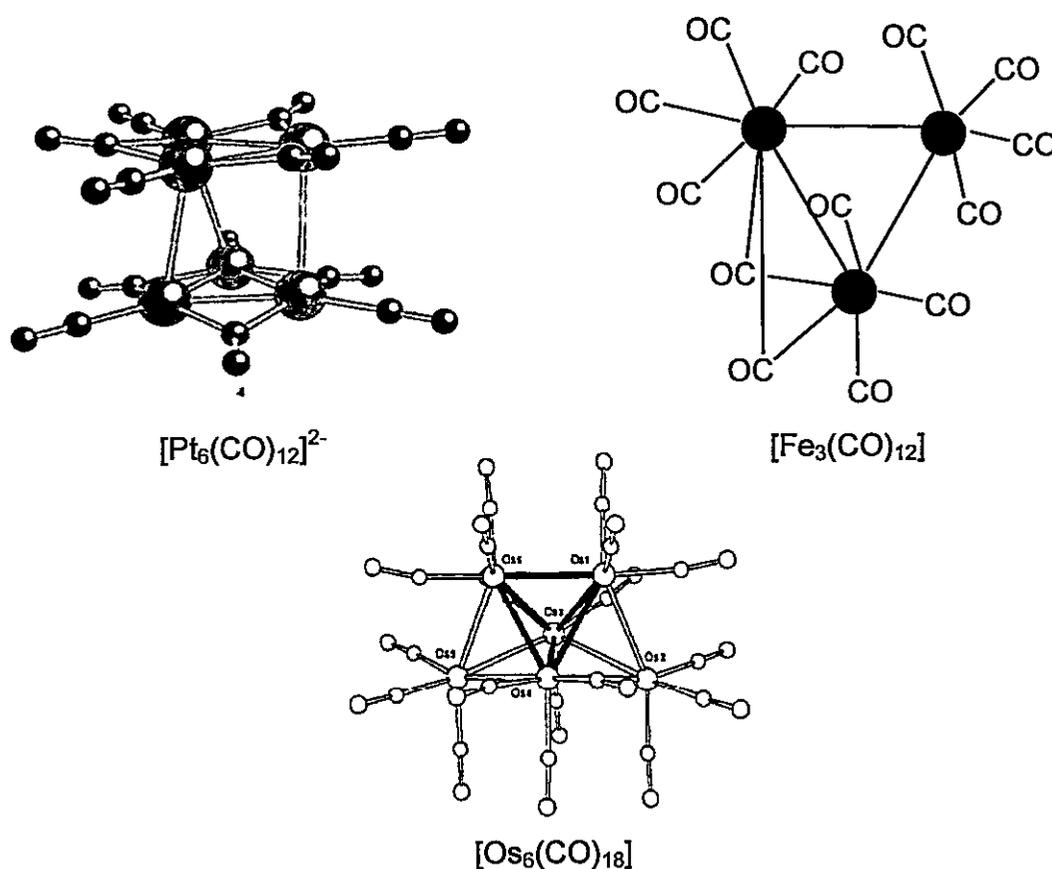


Figura 11  
Clúster con bajo estado oxidación

### Estructura y Geometría

Los clúster organometálicos forman estructuras triangulares cerradas, o de mayor tamaño cuyas formas geométricas corresponden a deltaedros. Los deltaedros son poliedros que contiene exclusivamente caras triangulares, siendo la alta simetría una de las principales características de los clúster metálicos.

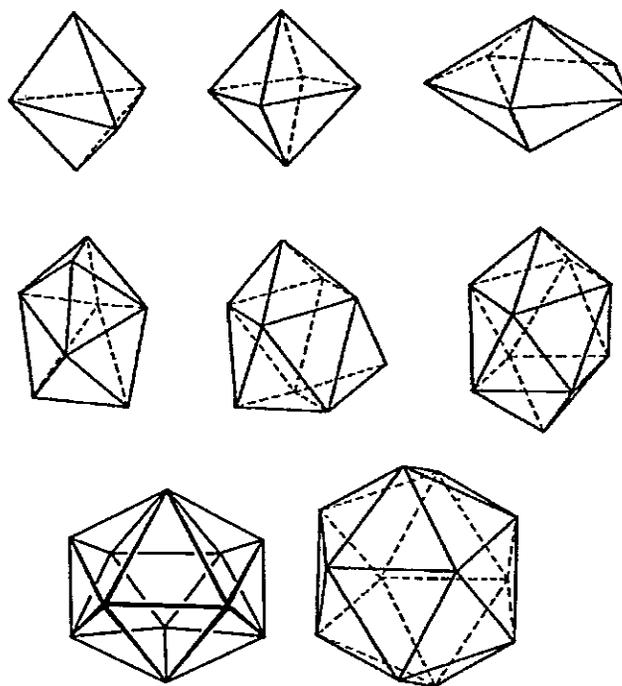


Figura 12  
Deltaedros  $n = 5$  a  $n = 12$

Existen distintas clases de arreglos en el poliedro dependiendo de la cantidad de átomos metálicos en el clúster, p.e. cuadrada planar o trigonal prismática; incluso al tener la misma cantidad de átomos metálicos podrían tener distinta disposición espacial, como por ejemplo, tetraédrica y mariposa, entre otras. Las

estructuras de los clúster están relacionadas con el número de electrones mediante reglas empíricas como las de Wade-Mingos-Lauher, entre otras. Así, los clúster de los metales de transición adoptan diversas estructuras dependiendo de su nuclearidad.

#### a. Trinuclear

Estos clúster (figura 13) presentan un arreglo triangular de átomos metálicos. Existen algunas excepciones con arreglos lineales como p.e.  $[\text{Mn}_2\text{CO}(\text{TePh})_5(\text{CO})_8]$  [23].

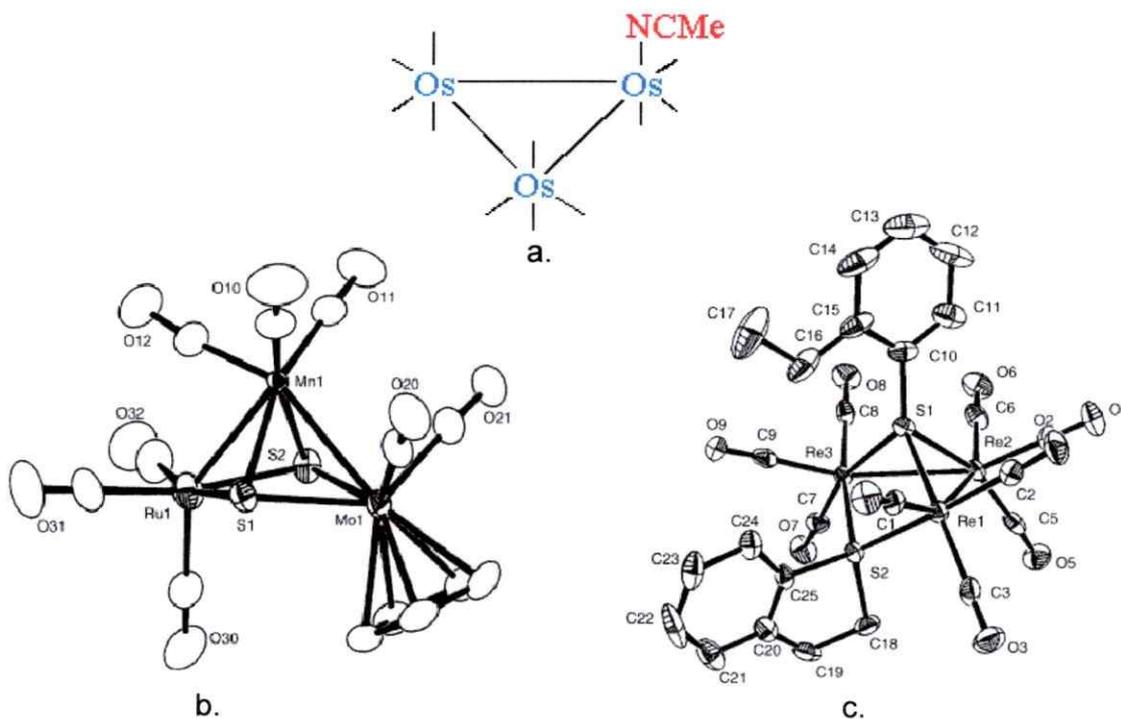


Figura 13  
 Clúster Trinuclear. a.  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})]$ , b.  $\text{CpMoMnRu}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})_2$   
 c.  $\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-2-EtC}_6\text{H}_4)(\mu\text{-2,3-dihydrobenzothiophene})$

### b. Tetranuclear

Algunos clúster tetranucleares (figura 14) presentan arreglos tetraédricos, de átomos metálicos con 6 enlaces M-M [2]. También presentan otros arreglos geométricos como “mariposa” o cuadrado planar.

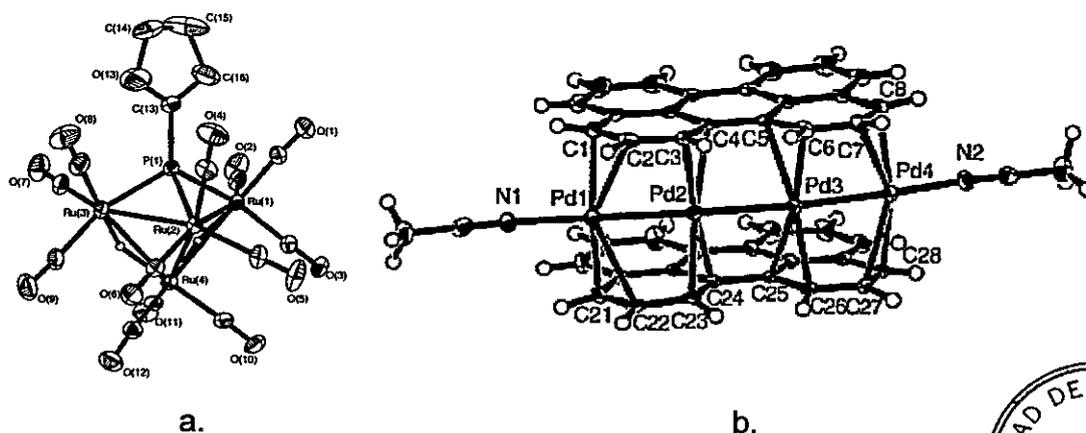


Figura 14  
Clúster Tetranuclear. a.  $\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-PFU})$ ,  
b.  $[\text{Pd}_4(\mu, \eta_2, \eta_2, \eta_2, \eta_2\text{-perylene})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$



### c. Pentanuclear o mayor nuclearidad

Desde una perspectiva histórica estos clúster son reconocidos como alta nuclearidad. Por otra parte, el aumento de las posibles formaciones de arreglos geométricos de clúster metálicos aumenta con el incremento en la nuclearidad del clúster [24].

Un clúster pentanuclear (figura 15) presenta una variedad de estructuras. Las principales geometrías son bipiramidal trigonal y pirámide cuadrada. Para los

clúster hexanucleares (figura 16) los arreglos geométricos reportados, principalmente, son octaedro, bipirámide cuadrado planar, tetraedro "bicapped". En clúster de mayor nuclearidad (figura 17), a diferencia de los poliedros menores como el tetraedro u octaedro; se forman por "capping", "coupled" o condensación de estructuras de baja nuclearidad.

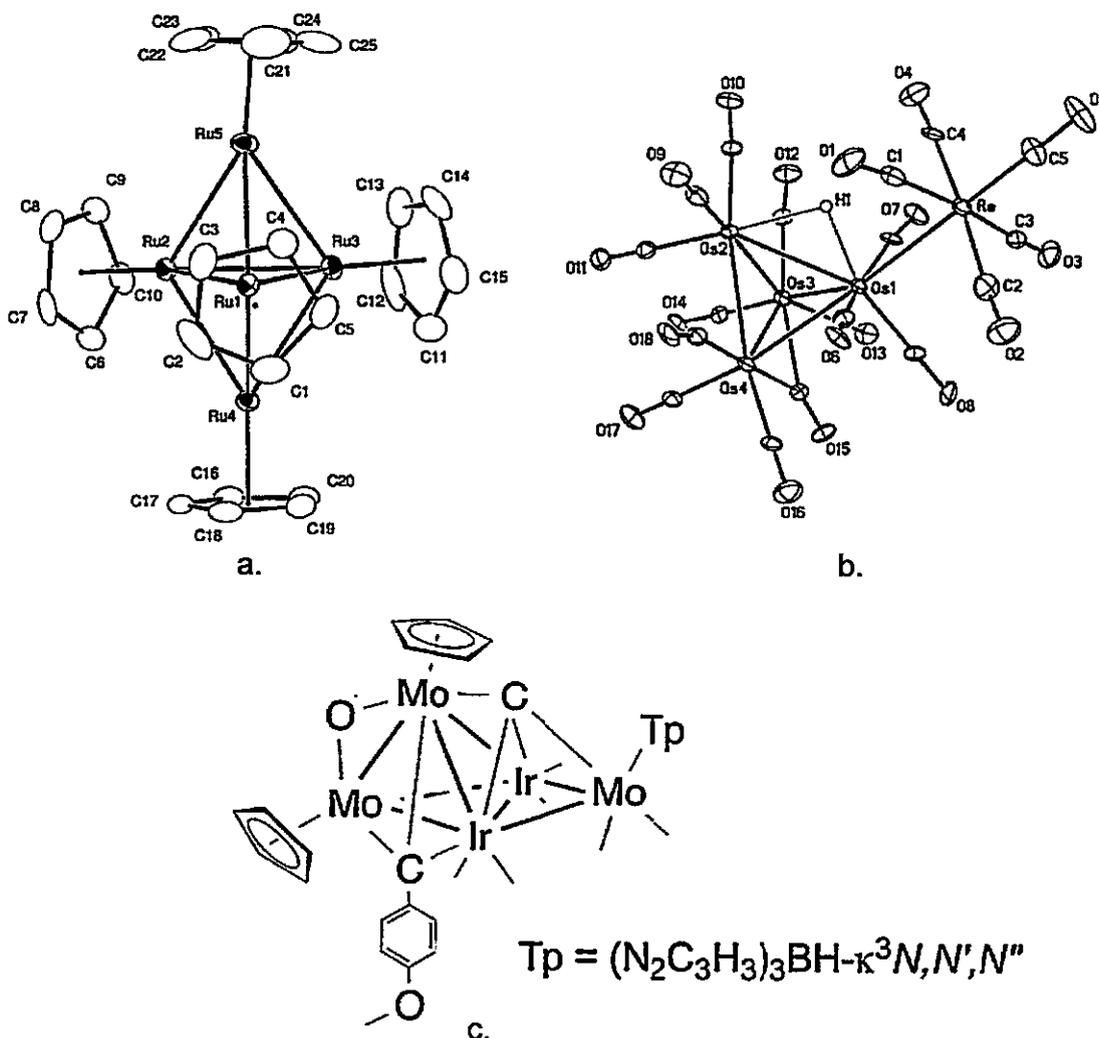


Figura 15  
Clúster Pentanuclear. a.  $Cp_5Ru_5H_7$ , b.  $ReOs_4(\mu-H)(\mu-CO)(CO)_{17}$ ,  
c.  $Mo_3Ir_2(\mu_4-C)(\mu_3-CC_6H_4OMe-4)(\mu-O)(CO)_6\{Tp\}(\eta_5-C_5H_5)_2$

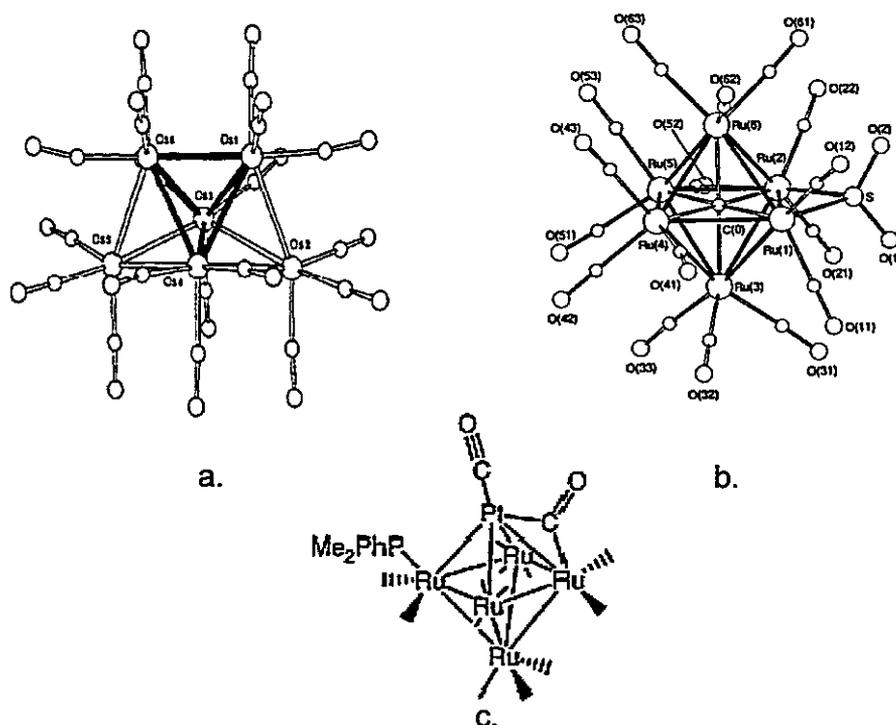


Figura 16  
Clúster Hexanuclear, a.  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ , b.  $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{SO}_2)$ ,  
c.  $\text{PtRu}_5(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{15}\text{L}$

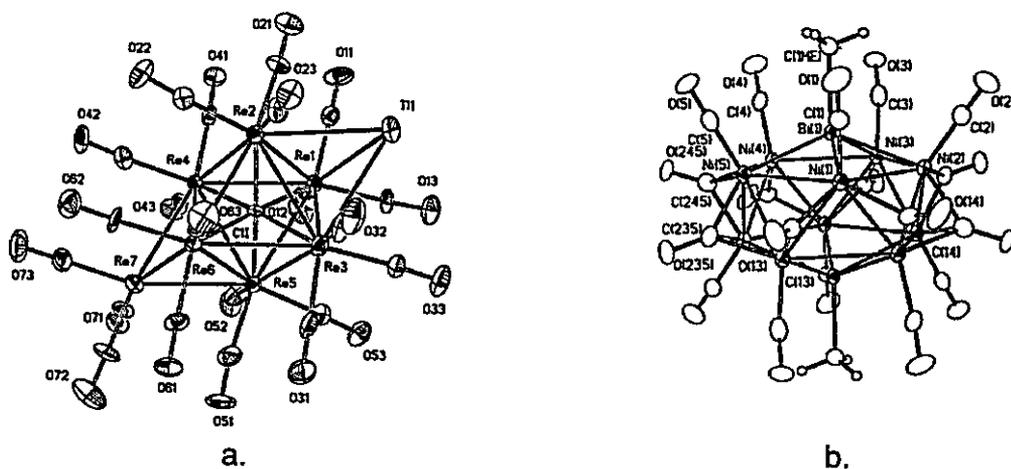


Figura 17  
Clúster Mayor nuclearidad. a.  $[\text{Re}_7\text{C}(\text{CO})_{21}\text{Ti}]^{2-}$ ,  
b.  $[\text{Ni}_{10}(\text{BiMe})_2(\text{CO})_{18}]^{2-}$

Para racionalizar y entender la estructura de los clúster de metales de transición se utilizan métodos simples, los que permiten a través de un enfoque cualitativo y reglas empíricas la sistematización y proyección de características experimentales. No hay un solo método que funcione para todos los clúster, pero todos se basan, como se mencionó anteriormente, en el conteo electrónico [25].

A continuación se describen algunos métodos de aproximación para el enlace químico en clúster de metales de transición.

**a. Número atómico efectivo (EAN- sigla en inglés)**

La regla EAN es una simple extensión de la regla de los 18 electrones. Esta regla utiliza la aproximación del enlace en un clúster químico, establece como norma que 18 electrones son requeridos en el enlace entre el metal y los ligandos para alcanzar la configuración de un gas noble. Esto ocurre porque los metales de transición tienen 9 orbitales atómicos (1s, 3p 5d), los cuales pueden ser enlazantes o no enlazantes [25]. Para la aplicación de la regla de los 18 electrones es importante tomar en cuenta que [2]:

1. los enlaces metal-metal son localizados en el borde del poliedro.
2. todos los enlaces metal-metal son enlaces 2 centros / 2 electrones.
3. los ligantes, generalmente, donan un par de electrones independiente de sus cargas.

Si el número de electrones asociado a cada átomo en un clúster metálico promedia 18 electrones, ese clúster obedece la regla EAN. El número total de electrones en el sistema corresponde a la suma de los electrones de valencia del metal más los electrones aportados por el ligando. La regla EAN puede ser generalizada considerando un clúster,  $M_nL_x$ , en los cuales los metales y ligandos no tienen que ser los mismos. El número de enlaces metal-metal  $2c / 2e$ ,  $m$ , está dado por:

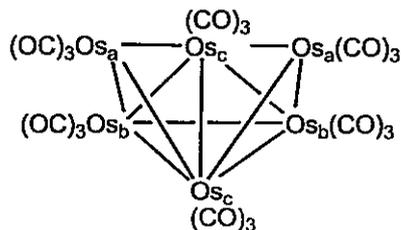
$$m = \frac{(18n - k)}{2} \quad (\text{ec.1})$$

Donde  $k$  es el total de electrones. Por ejemplo, para el clúster  $Os_6(CO)_{18}$  tenemos:

$$18n = 18 \times 6 = 108 \text{ electrones y}$$

$$K = (6 \times 8)_{Os} + (18 \times 2)_{CO} = 84 \text{ electrones,}$$

entonces  $m = (108 - 84) = 24$  electrones para el enlace metal-metal ó 12 pares de electrones.



La regla de EAN es obedecida frecuentemente por clúster con nuclearidad superior a cinco átomos metálicos.

### b. Teoría del par electrónico Esqueleto Poliedro

Esta teoría conserva la condición que cada átomo metálico usa nueve orbitales atómicos de valencia. Sin embargo, no considera todos los electrones del sistema solo los que participan en la red metálica. Extendiendo la regla de Wade's para el conteo electrónico en boranos a los clúster de los metales de transición, obtenemos como fórmula general el número de pares electrónicos del esqueleto, S, el que es válido para el enlace en clúster y es dado por:

$$S = \frac{\text{Número total de electrones de valencia} - 12n}{2} \quad (\text{ec.2})$$

Donde n es el número de átomos metálicos en el esqueleto. El número 12 es asumido porque cada átomo del esqueleto metálico ocupa 6 orbitales para enlace metal-ligando. Por ejemplo, para el clúster  $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ ,

Conteo electrones:	Fe	(5 x 8)	=	40
	C	(1 x 4)	=	4
	CO	(15 x 2)	=	30
	Total		=	74

$$S = \frac{74 - (12 \times 5)}{2} = 7$$

Los cinco átomos de Fe se mantienen unidos por 7 pares de electrones, por tanto, si  $n=5$ ;  $(n + 2)=7$  entonces corresponde a la estructura nido. Cuando tenemos  $(n + 1)$  es cioso y  $(n + 3)$ , aracno.

### c. Analogía Isolobal

El principio de isolobalidad se define formalmente como: *Dos fragmentos son isolobulares si el número, propiedades simétricas, energías aproximadas y forma de los orbitales frontera así como el número de electrones ocupados son similares [26].*

La figura 18 ilustra en forma cualitativa este principio, en los fragmentos de  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  y  $\text{CH}_3$ , la similitud es aparente, aunque no son isoestructurales ni isoelectrónicos cada uno de ellos tiene orbitales frontera equivalentes.

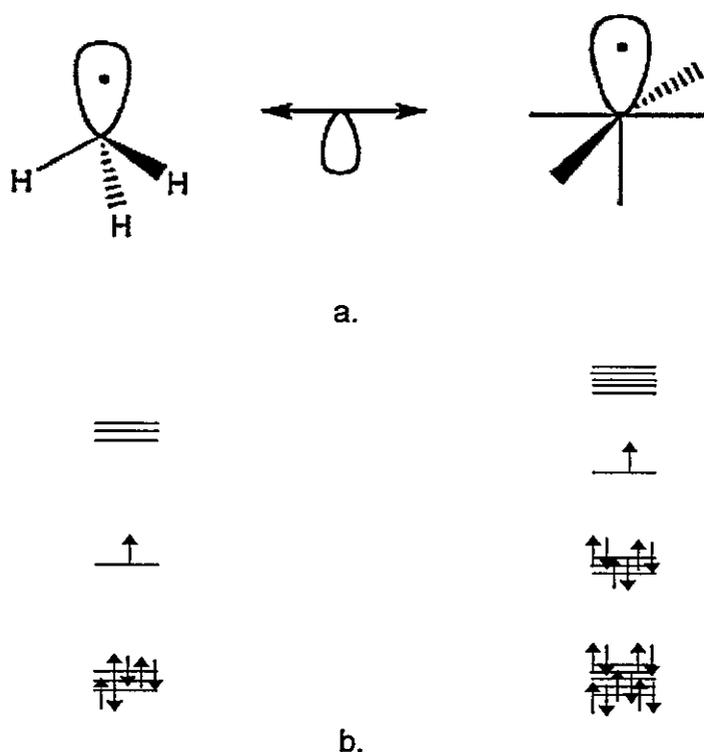


Figura 18  
a. Fragmentos Isolobal de  $\text{CH}_3$  y  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ , b. diagrama orbital molecular de  $\text{CH}_3$  y  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ , respectivamente

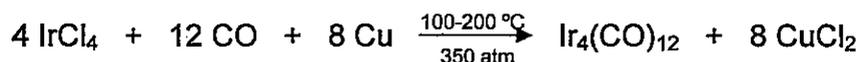
## Síntesis en Clúster Metálicos [2 y 27]

La formación de clúster es un conjunto de procesos en los cuales especies intermedias lábiles se someten a reacciones de condensación para generar productos de alta nuclearidad.

### a. Síntesis general clúster [2]

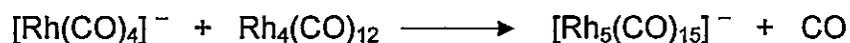
Los primeros estudios de clúster químicos de metales de transición fueron sintetizados frecuentemente, basados sobre descubrimientos al azar. Las reacciones de condensación son las más usadas para sintetizar clúster, éstas pueden ser clasificadas en reacciones:

1. *Inducida por la presencia de especies coordinadamente insaturadas:* para inducir la formación de un enlace metal-metal, en general, es necesario que el átomo metálico tenga un estado de oxidación bajo. Por ejemplo, se puede preparar carbonil clúster (tri o tetranucleares), a través de una reacción de pirólisis heterogénea de un haluro metálico con alta concentración de monóxido de carbono y en presencia de un atrapador de iones cloruro.

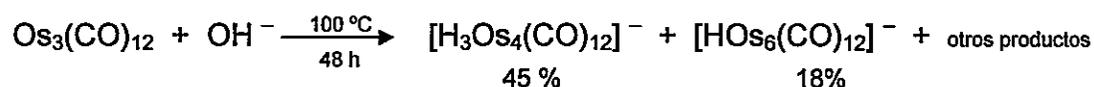


2. *Entre especies coordinativamente saturadas con diferentes estados de oxidación:* son reacciones redox entre especies carboniles mono o polinucleares y fragmentos catiónicos, aniónicos o neutros.

Una de las características de este método son las suaves condiciones de reacción, las que evitan la degradación de los productos y permiten la formación de productos de alta nuclearidad.



3. *Inducida por la presencia de ligandos*: generación de especies insaturadas por métodos químicos, por ejemplo la eliminación de un ligando carbonil por medio de un hidróxido para convertirse en un dióxido de carbono. En condiciones extremas de presión y temperatura produce largos clúster.



## Clúster de Triplatino

Los clúster más estudiados han sido los fragmentos que poseen una unidad trimetálica,  $M_3$  [27], en forma específica los elementos de los grupos 10 y 11 con configuraciones electrónicas  $d^{10}$  unidas por ligando puente (fosfinas, metales, moléculas orgánicas) o enlaces directos metal-metal. La figura 19 muestra los elementos de la tríada de níquel que forman complejos con esqueleto metálico triangular. La estructura  $M_3$  presentan una notable propiedad: su reactividad; la que puede ser descrita en términos de carácter ácido – base de Lewis [27].

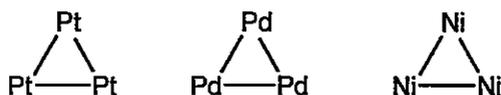


Figura 19  
Clúster trimetálicos

Estos clúster químicos de metales de transición han tenido una considerable atención en catálisis homogénea y heterogénea, particularmente los clúster de platino representan una clase fascinante en clúster químicos y existen recientemente muchos artículos y discusión respecto de su enlace, estructura y reactividad.

Los más conocido en clúster de platino,  $Pt_3$ , son del tipo (3:3:3), por ejemplo  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PR_3)_3]$ . Pues se ha demostrado

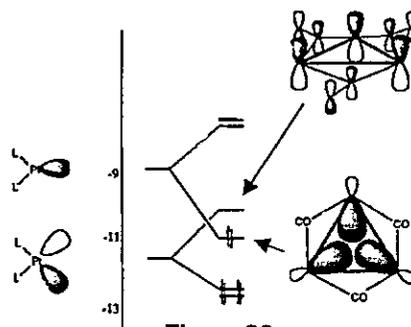


Figura 20  
Orbital Homo-Lumo del  $Pt_3$

que el orbital molecular del  $Pt_3$  HOMO–LUMO, se puede considerar como un convencional  $\sigma$ -donante y un débil  $\pi$ -aceptor de ligandos (fig.20) [27].

### Evidencia experimental clúster Triplatino

A partir de 1965 [28] los clúster de tres (figura 21) o más centros de platino son sintetizados, determinándose varias estructuras en estado sólido por cristalografía de rayos X [29]. El más típico posee una estructura triangular [30], el cual posee siempre varios grupos puentes y además puede actuar como bloque de construcción, por ejemplo en complejos como  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$  ( $n = 2-10$ ) [31],  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_2(\text{CNxylyl})_2(\text{PCy}_3)_3]$  [32] y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_3]$  [33].

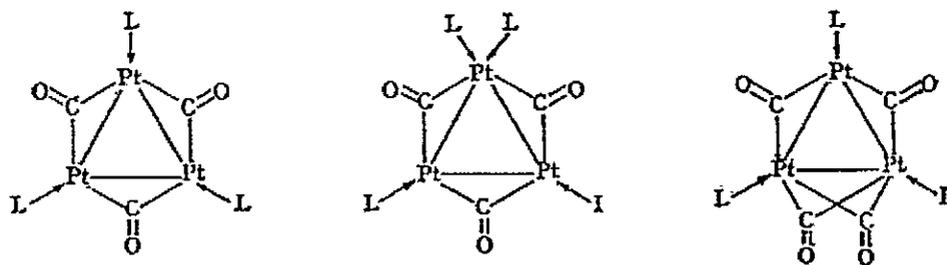


Figura 21  
Clúster de tres centros

Además, los clúster triangulares pueden ser considerados como unidades básicas para la construcción de poliedros o clúster apilados, en particular los de paladio y platino. Por ejemplo el clúster  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$  o  $\text{Pt}_3\text{L}_6$  ó  $7$  con el cual se pueden construir bloques de alta nuclearidad, figura 22, con 42 ó 44 electrones.

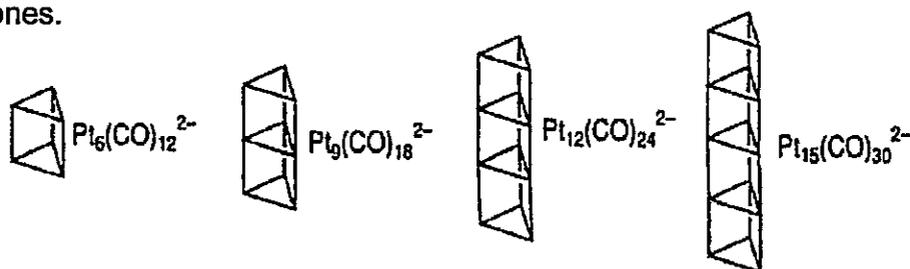


Figura 22  
Apilamiento de triángulos de platino para dar  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{CO})_3]_n^{2-}$  ( $n = 2$  a  $5$ )

En muchos complejos de triplatino triangular se han encontrado fenómenos de fluxionalidad [34,35] de ligando pequeños, figura 23, como hidruros o tiocianatos e isomerismo en las unidades triangulares dependiendo de la cantidad de electrones que cada uno de los complejos presenta.

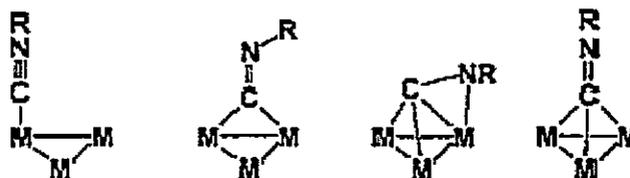


Figura 23  
Clúster de triplatino con isocianida

Layton [36] y sus colaboradores, en 1967, proponen la formación de un compuesto con platino y oro a partir de la reacción de adición oxidativa de  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  con  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ . Desde entonces se han sintetizado un gran número de clúster heteronucleares de los grupos 8 - 10 y Au, pero no hay ejemplos de la caracterización

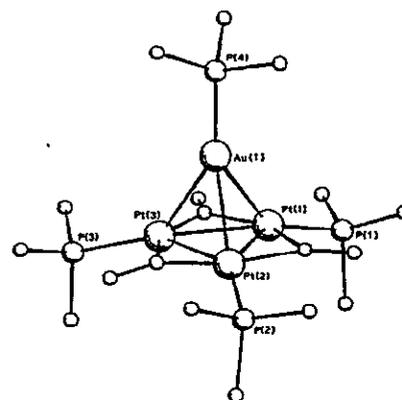


Figura 24  
Clúster tetranuclear

de estructura del clúster Pt - Au que aparezca en literatura [37]. Años más tarde, Briant [38] y colaboradores, sabiendo que el clúster de platino  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$  [39] es suficientemente nucleofilo para reaccionar con  $\text{AuPCy}_3^+$ , sintetizan  $[\text{Pt}_3\text{Au}(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_4]\text{PF}_6$  (Cy = ciclohexil), figura 24, indicando mediante caracterización por IR, NMR ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) y rayos X, que el clúster  $[\text{Pt}_3\text{Au}(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_4]^+$  formaba un tetraedro, con los fragmentos de triángulo de triplatino (geometría "capped").

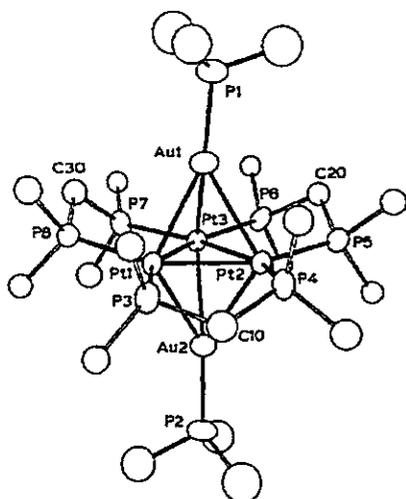


Figura 25  
 $[Pt_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-AuP-Me}_3)_2]^{2+}$

En 1991, Payne [40] y sus colaboradores muestran que el complejo de  $Pt_3Au$  sobre  $Pt_3(\mu\text{-dppm})_3$  es un producto estable (figura 25). El enlace se puede considerar formado por donación de densidad electrónica desde el HOMO del  $Pt_3(\mu\text{-dppm})_3$  al orbital vacante de  $LAu^+$ , siendo las propiedades del triplatino interesantes, ya que pueden actuar como nucleófilo con 42 electrones o actuar

como electrófilo con 44 electrones, formando estructuras estables precursoras de sistemas mayores.

Debido a que los clúster heterometálicos con  $Pt_3$ , particularmente  $[Pt_3(\mu_2\text{-CO})_3(PR_3)_3]$  [41], son muy estudiados en catálisis homogénea y heterogénea [42], por sus propiedades  $\sigma$ -donadores y  $\pi$ -aceptor débil. El clúster  $[Pt_3(\mu_2\text{-CO})_3(PR_3)_3]$  ( $R=PH_3$ ) puede formar dos clúster heterometálicos del tipo "sándwich"; y otras del tipo "medio sándwich" con Cu, Ag, Au. Cuando reacciona con dos Hg

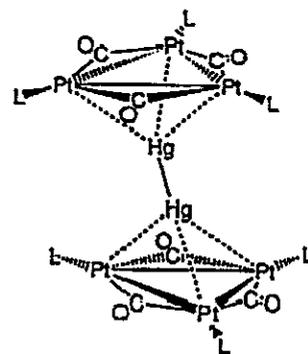


Figura 26  
 $[Pt_3(\mu_2\text{-CO})_3L_3]_2$

(figura 26) forma el tipo "sándwich". Además, puede reaccionar con donores como  $PR_3$  y CO [43]. Podemos apreciar que estos clúster heterometálicos de  $Pt_3$  poseen arreglos especiales, que los hacen comportarse como un buffer de

electrones. De forma similar, podemos observar que el clúster de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_n]$  ( $n=3,4$ ) puede reaccionar con nucleófilos como  $\text{Hg}(0)$  [44] y  $\text{Tl}(1)$  [45] produciendo  $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-L})(\mu\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_3]^m$  ( $\text{L} = \text{Hg}, \text{Tl}$  y  $m = 0, 1$  respectivamente). Análogamente, G. Spivak [46] y colaboradores, hacen reaccionar el clúster  $[\text{Pt}_6(\mu\text{-CO})_6(\mu\text{-dppm})_3]$  con  $\text{Hg}(0)$  y  $\text{Tl}(1)$ , los cuales son atrapados por el sándwich que se forma entre los triángulos de triplatino, siendo la distancia entre triángulos de  $\text{Pt}_3 - \text{Pt}_3$  cercana a  $3\text{Å}$ .

El platino y sus aleaciones son los catalizadores más usados en varios procesos industriales, entre ellos la hidrogenación de olefinas y la deshidrogenación de parafinas. El platino tiene muchas aplicaciones catalíticas, desde convertidores de automóvil hasta electrodos en celdas de combustible. Se le han descubierto un cúmulo de usos y nuevas aplicaciones se reportan cada día [47]. La adsorción de hidrógeno atómico sobre electrodos metálicos o superficies metálicas es un tema de importancia dentro del área de la electroquímica. Los metales citotóxicos como platino y oro son utilizados para preparar compuestos estables con ligandos como hidroximetilfosfina para su uso en catálisis bifásica, aplicados en medicina. Por ejemplo, complejos de platino, como el cis-diamindicloroplatino(II)  $\{\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]\}$ , el cis-diamin-[1,1-ciclobutandicarboxilato]platino(II)  $\{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{-}(\text{CBDCA})]\}$ , y el 1,2-R,R-diaminociclohexano(oxalato)platino(II)  $\{[\text{Pt}(\text{R,R-dach})(\text{ox})]\}$ , han contribuido de manera importante en terapia contra el cáncer. La sustitución de cloruros por aminas produce agentes polinucleares como el triplatino-NC

(figura 27). Este complejo de triplatino con ADN forman enlaces discretos  $\text{NH}\cdots\text{OP}\cdots\text{HN}$ , por tanto, este compuesto de triplatino no covalente tiene un interés en propiedades biológicas incluyendo citotoxicidad *in vitro*. El avance a la fase II de ensayos clínicos de drogas en humanos con prototipos trinucleares valida la búsqueda de diversidad en estructuras de nuevos análogos de platino [48].

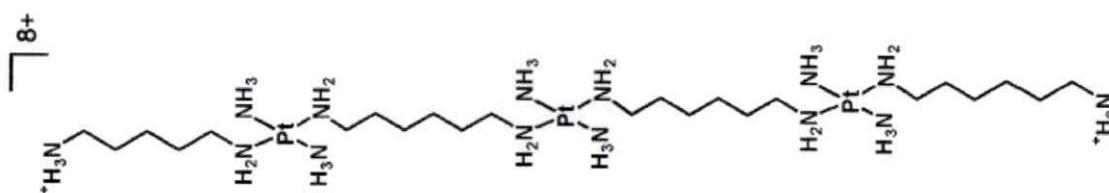


Figura 27  
Triplatino-NC

Los clúster de triplatino, como  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3\text{-MPh}_3^+]$ , podrían ser una alternativa en este tipo de estructuras, debido a que tal como el triplatino-NC, tendría enlaces puente de hidrógeno NH del clúster con el grupo OP del ADN, el que se caracteriza estructuralmente por la formación de pinzas de fosfato (figura 28).

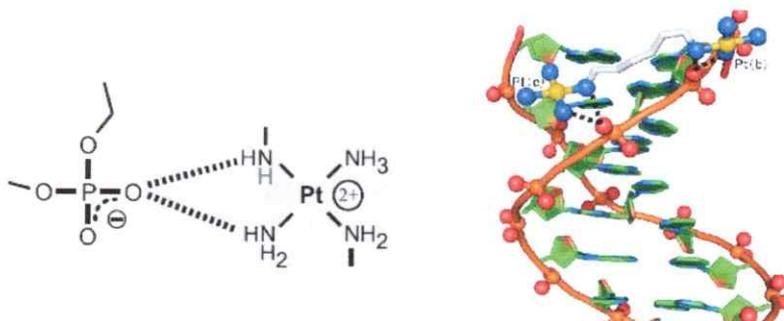


Figura 28  
a. Esquematización pinzas de fósforo, d. Enlaces entre Triplatino-NC y ADN

### Evidencia Teórica clúster Triplatino

En 1978 Dedieu y Hoffman predicen con seguridad la geometría del sistema  $Pt_3L_6$ , sin embargo, no pueden concluir su existencia debido a su baja

estabilidad [49]. Desde

entonces, se han utilizado

distintos métodos para obtener

una evidencia teórica de las

geometrías, estructuras,

estabilidades y energías, el más

utilizado es el método de Hückel

Extendido [50,51], los que han

sido aplicados en la

aproximación de fragmentos,

estudiando las estabilidades de

los enlaces entre Pt-Pt y Pt-M

(figura 29). Se sabe que en

estos enlaces existen ciertas

interacciones HOMO que

aumentan las interacciones

enlazantes y el LUMO es el

responsable del debilitamiento

de enlace Pt-Pt.

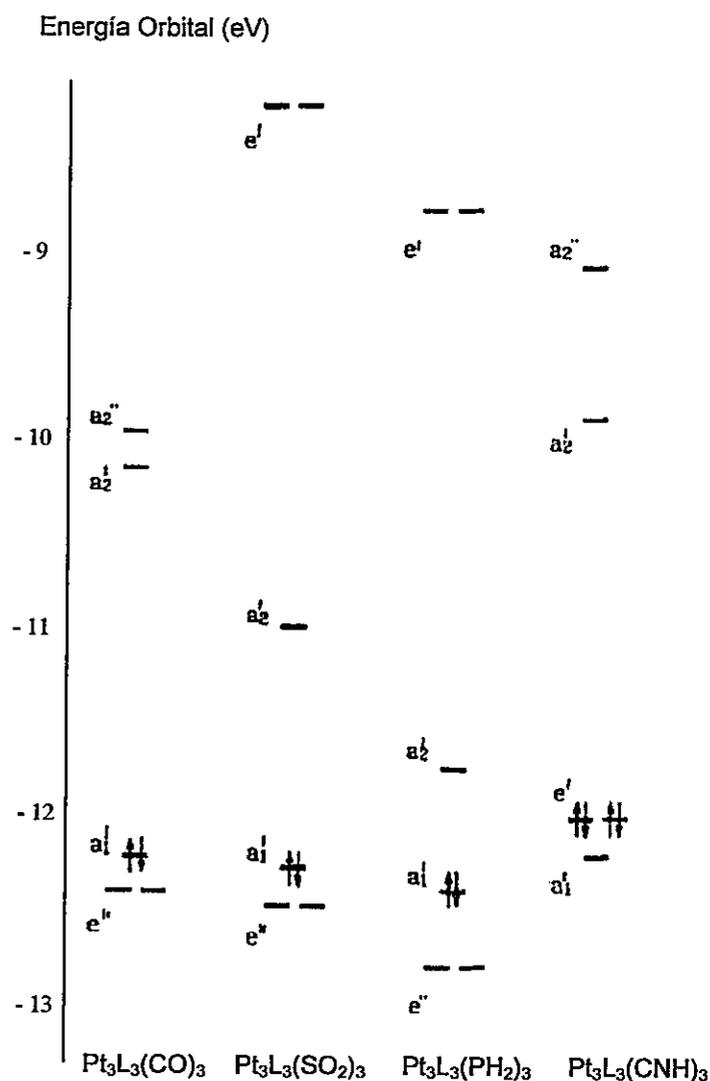


Figura 29  
Energía OMF para clúster triplatino

Evans y Mingos [52], en 1982 llegan a la conclusión que el enlace en los clúster de platino  $Pt_3L_6$  y  $Pt_3L_6^{2+}$  es dominado por la simetría y la energía del esqueleto de orbital molecular formado a partir de los orbitales frontera, demostrando que el conformero más estable ( $Pt_3L_6$ ) es el que presenta mayor número de orbitales moleculares (42 electrones).

En la literatura es posible encontrar cálculos ab initio para una serie de complejos estables del tipo  $[Pt(PH_3)_3-M(PH_3)]^+$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ), [53] evaluando a diferentes niveles de teoría: HF,  $MP_n$  (2-4), CCSD, CCSD(T), B3LYP y PBE0. Mediante las cuales se concluye que las distancias de equilibrio y la energía de interacción son sensibles al potencial de correlación electrónico [54]; mencionando que la interacción es esencialmente orbital, pero hay un fuerte componente de dipolo inducido y dispersión presentes. Para complejos  $[Pt(PH_3)_3-Tl]^+$  se confirma un enlace formal (figura 30), el que es explicado por dispersión y los efectos de polarización [55].

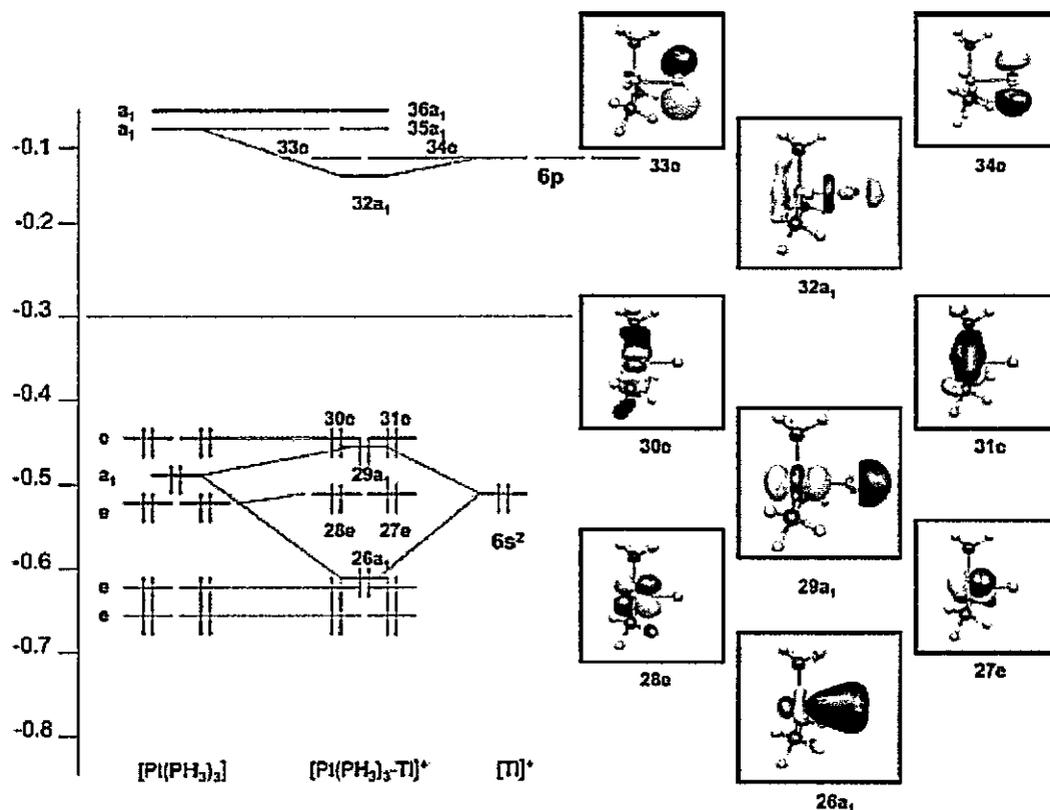


Figura 30  
Diagrama de orbital molecular frontera

### Síntesis clúster triplatino [27]

Los clúster más estudiados, como se mencionó en la sección anterior, son los que poseen una unidad trimetálica,  $M_3$ . La síntesis de los clúster de  $Pt_3$ , utilizados en nuestro estudio, es relativamente sencilla. En la figura 31 se muestra los esqueletos,  $Pt_3$ , los cuales forman clúster heterometálicos con otros metales.

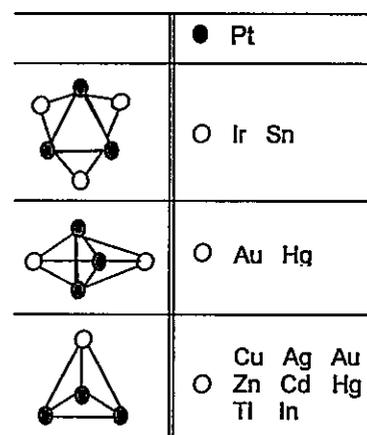
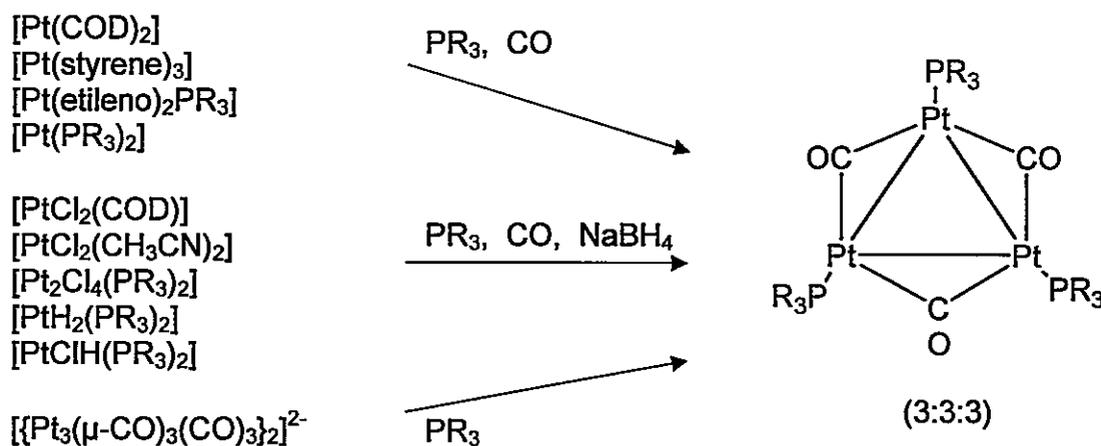


Figura 31  
Clúster heterometálicos de  $Pt_3$

Los clúster de platino más conocidos son los del tipo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_3]$ , éstos clúster son fácilmente obtenidos, ver esquema 1. Además, existen otros ligandos relacionados con  $\text{Pt}_3$ , algunos de éstos son mostrados en la figura 32. La mayoría de los clúster heteronucleares, del tipo 3:3:3, tienen unidades que pueden interactuar como ácidos o bases de Lewis.



Esquema 1  
Rutas de síntesis para clúster (3:3:3)

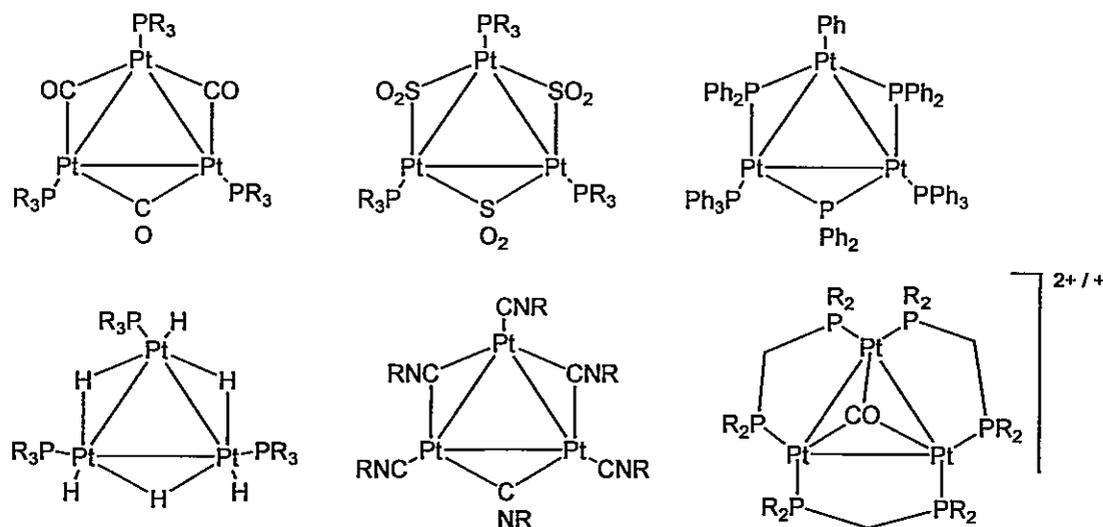


Figura 32  
Estructuras de clúster con diferentes ligandos.

### Clúster de Pt<sub>3</sub> como base de Lewis

Los clúster de platino (3:3:3) forman rápidamente complejos heterometálicos de varios tipos, la estructura más común es la medio sándwich, que tiene una composición [(3:3:3)-ML]<sup>+</sup>, donde M = Ag (I), Au (I) y Cu (I) y L = fosfina. Estos complejos de platino (3:3:3) también se enlazan con monohaluros de plata, oro y cobre, dihaluros de zinc y cadmio, y trihaluros de indio. Además, Ag(I), Au(I), Cu(I) y Cd(II) pueden incluso formar complejos tipo sándwich de composición [(3:3:3)<sub>2</sub>M]<sup>+</sup>, figura 33c. Los métodos de preparación de estos complejos son extremadamente simples, requieren solo la adición del reactivo apropiado en su razón estequiométrica, en el esquema 2 se representan algunas reacciones específicas.

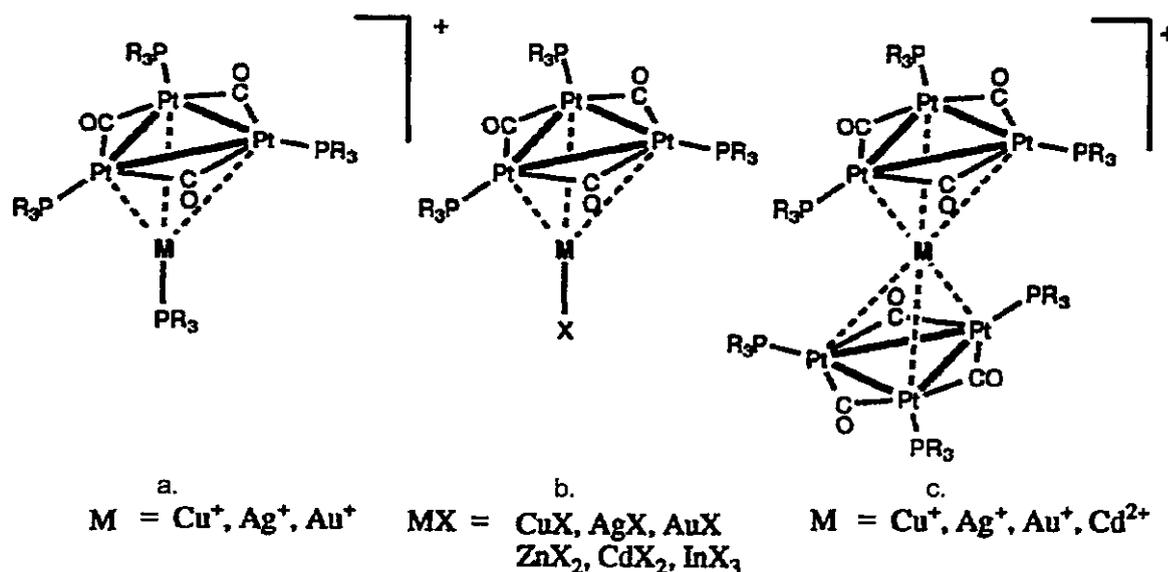
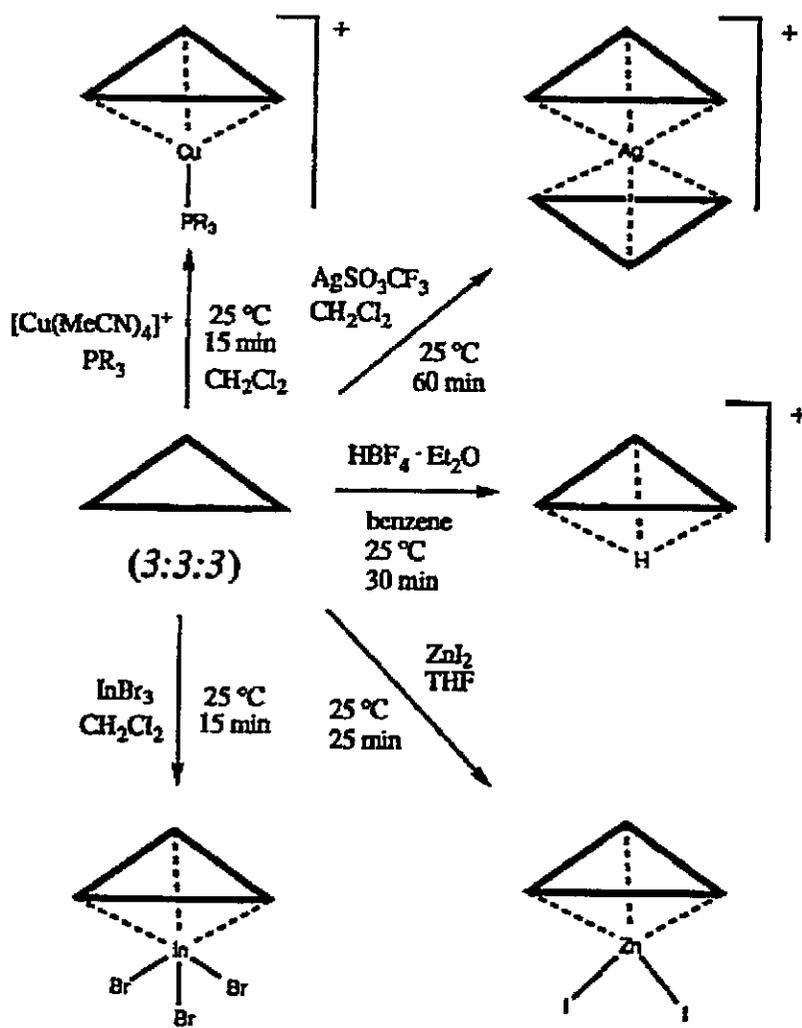


Figura 33  
Clúster como bases de Lewis frente a M y MX.



Esquema 2  
 Reacciones del clúster (3:3:3) con ácidos de Lewis.

## b.2. Clúster de Pt<sub>3</sub> como Ácido de Lewis

Los clúster (3:3:3), como ácidos, se unen fácilmente a átomos o iones pesados con configuración electrónica  $d^{10}s^2$ , por ejemplo mercurio(0) y talio(I), los complejos se muestran en la figura 34. La preparación de estos complejos es extraordinariamente simple, algunos de estos métodos se muestran en el Esquema 3.

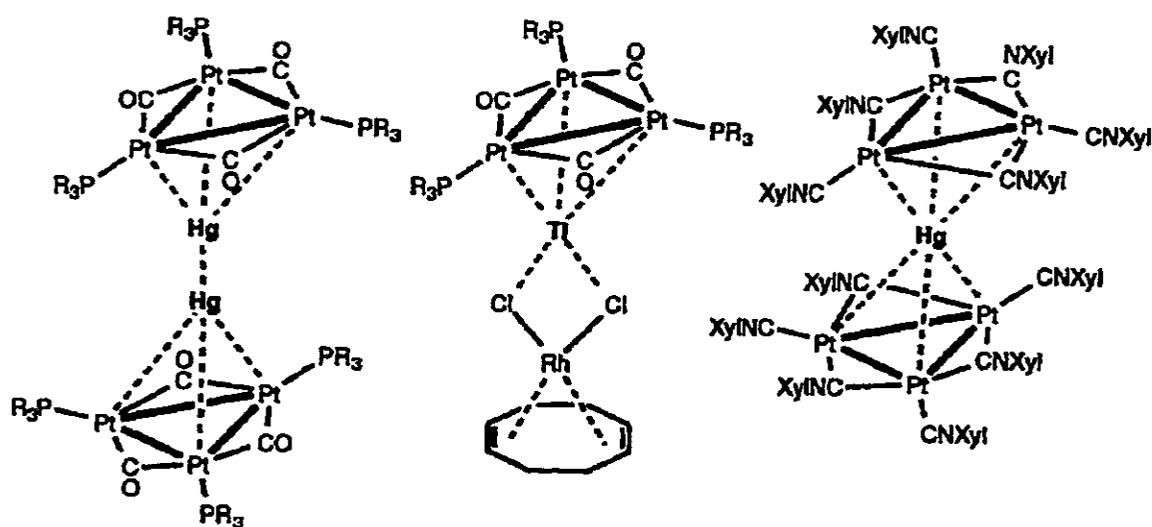
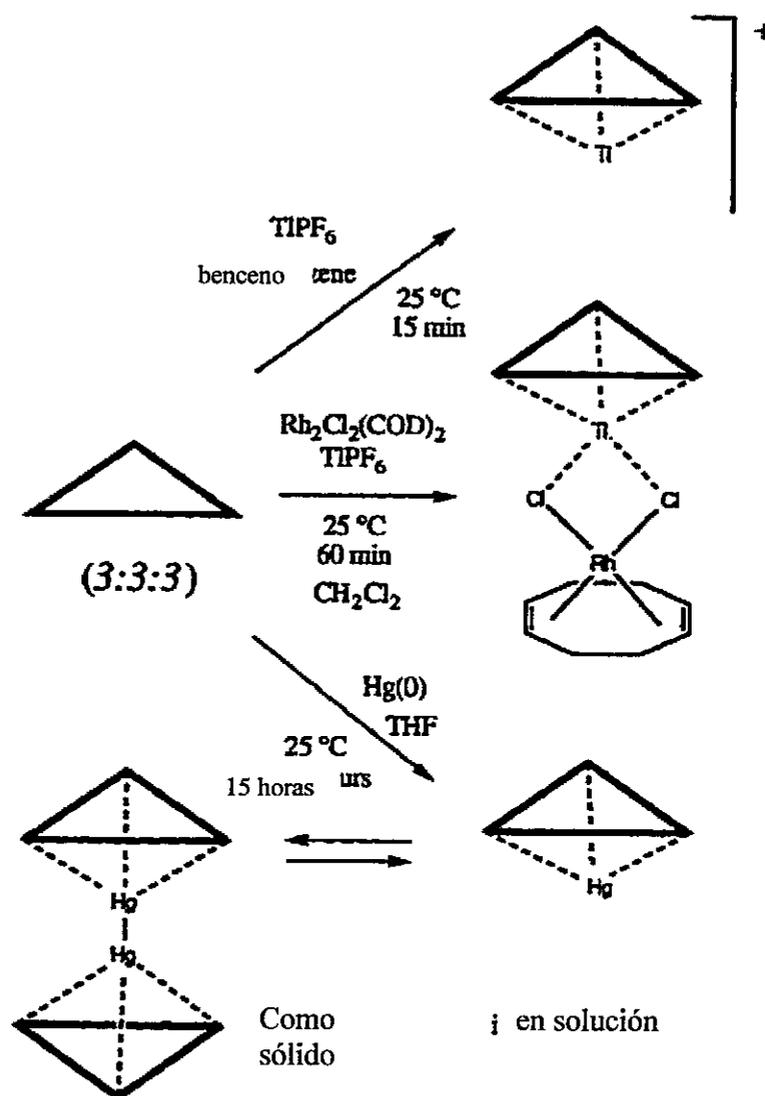


Figura 34

Clúster como ácidos de Lewis frente a  $Tl^+$  y  $Hg^0$ .

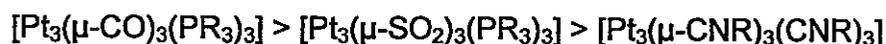


Esquema 3  
 Reacciones del clúster (3:3:3) con bases de Lewis.

## II. Hipótesis

Se predice que estos clúster de tres centros metálicos se unan formando la estructura más recurrente: un triángulo, equilátero. Puesto que el platino se encuentra ubicado en el grupo X ( $d^{10}$ ) del sistema periódico, en donde existen una gran variedad de centros metálicos que pueden unirse directamente mediante un enlace metal-metal. Al considerar el clúster de platino neutro, se espera que la naturaleza de la interacción de éste cambie su patrón de reactividad al unirse con fragmentos electrófilos y nucleófilos, haciéndose más nucleófilo o electrófilo. Esto se manifestará en distintos tipos de interacciones: orbitales, electrostáticas, dipolo carga inducido y/o dispersión; las cuales dependiendo del ligando, serán de mayor o menor contribución a la estabilidad.

Para los clúster en estudio (3:3:3), se propone la siguiente tendencia de formación [27]:



Los cuales, a su vez, se unirán con  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  formando sistemas 3:3:4, cuya tendencia de formación y de estabilidad será:  $\text{Au}^+ > \text{Cu}^+ > \text{Ag}^+$  [56]. La interacción para estos clúster será de tipo orbital entre el platino y los fragmentos [53].

A diferencia de talio(I) y mercurio(0) cuyas interacciones son de tipo dipolo carga inducido y/o dispersión; más que interacciones orbitales [55].

### III. Objetivos

#### 1. General

Analizar y evaluar la reactividad a través de la estructura, propiedades de enlace y espectros entre los clúster de triplatino:  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ ,  $\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$  y los distintos ligandos:  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  y  $\text{Hg}(0)$ .

#### 2. Específico

- Determinar distancias de equilibrio, ángulos de enlace.
- Estimar la energía de interacción  $\text{Pt}_3\text{L}$ , de cada uno de los complejos de triplatinos.
- Identificar la naturaleza de las interacciones específicas.
- Comparar los métodos ocupados.
- Realizar análisis de población NBO.
- Obtener diagrama de orbitales moleculares frontera.
- Evaluar reactividad local.
- Obtener los espectros electrónicos de los clúster.
- Análisis de las transiciones electrónicas.
- Evaluación de los espectros de absorción.

Este trabajo de investigación se basó en estudiar la reactividad de los clúster triplatino, analizando la estructura y evaluando las propiedades de los clúster metálicos de triplatino frente a electrófilos, mediante los datos obtenidos con teoría de orbitales moleculares, a través de metodología *ab initio* y con los espectros electrónicos teóricos; con la finalidad de proporcionar datos teóricos sobre la viabilidad de formación de estos clúster, para en una etapa posterior sintetizarlos y aplicarlos como bloques de construcción en catálisis.

Los clúster de metales de transición estudiados se clasifican como clúster "no desnudos", poseen ligandos de bajo estado de oxidación (cero), como carbonilo, fosfina los que son capaces de comportarse como aceptores  $\pi$ . Estos clúster han sido sintetizados y estudiados por varios autores debido a su reactividad ya que se pueden comportar como ácidos o bases de Lewis, la importancia que estos autores le dan es en catálisis y actualmente en técnicas aplicadas a nanomedicina.

Por tanto, en los siguientes capítulos se describirá brevemente la metodología utilizada, se discutirán los resultados y se indicarán las conclusiones obtenidas. Además, se incluyó un breve anexo con fundamentos teóricos relacionados con la química computacional y espectros.

## CAPÍTULO DOS

### METODOLOGÍA Y MODELOS TEÓRICOS

#### 1. Hamiltonianos y Funciones Base

Los estudios teóricos se efectuaron mediante cálculo *ab initio* disponible en programa Gaussian03 [57], a nivel de la teoría de perturbaciones Møller – Plesset (MP2) [58], Hartree – Fock, *coupled cluster* con simple, doble y triple excitación (CCSD(T)) [59], y la teoría de funcionales de la densidad a nivel B3LYP (Becke y Lee-Yang-Parr) y PBE (Perdew, Burke y Ernzerhof) [60].

Se usó la aproximación de pseudopotenciales (PP) de Stuttgart cuasirelativistas [61], en los átomos pesados (Pt, Au, Cu, Ag) lo cual reduce la cantidad de electrones de valencia (EV) en los átomos de los clúster. De esta forma se usó para platino un PP con 18 electrones de valencia, EV; para oro y plata un PP con 19 EV, cobre con 10 EV [62]. De igual manera, los elementos representativos serán descritos por PP con sus respectivos EV [63].

Se uso bases atómicas del tipo gaussianas [64], *double-zeta* aumentadas por un orbital de polarización del tipo *d* para los átomos representativos [63], para el hidrógeno se usó un set de base *valence-double-zeta* con una función *p* de polarización [65]. Se utiliza orbitales del tipo *f* para los centros metálicos:

Pt ( $\alpha_f = 0.70, 0.14$ ), Au ( $\alpha_f = 0.20, 1.19$ ), Ag ( $\alpha_f = 0.22, 1.72$ ) y Cu ( $\alpha_f = 0.24, 3.70$ ) [66].

En esta tesis no fueron consideradas las interacciones espín-orbital, ya que estas interacciones son de menor importancia porque los complejos estudiados son singletes de capa cerrada.

## 2. Energías de Enlace

### 2.1 Análisis de las energías de interacción

Se utilizó la aproximación de supermolécula [67] para obtener la energía de interacción la cual es estimada como la diferencia entre las energías del sistema total y sus fragmentos, ecuación 3, donde se tomó en cuenta el efecto de superposición de base (BBSE).

$$\Delta E = E_{AB}^{(AB)} - E_A^{(AB)} - E_B^{(AB)} = V(r) \quad (\text{ec.3})$$

### 2.2 Orbitales Moleculares y Análisis de población Natural

Se utilizó el análisis de población "Natural Bond Orbital", NBO. Este método se centra en la descripción de la función de onda  $\psi(1,2,\dots,N)$  con N electrones, en términos de orbitales localizados para describir el enlace químico. Este método incluye el análisis poblacional natural (NPA).

### 3. Reactividad de clúster y fragmentos electrofílicos

Para predecir la reactividad de los clúster se usó el principio Ácido-Base / Duro-Blando [68,69], analizando los orbitales moleculares frontera. Para entender la interacción del fragmento electrófilo y el clúster se utilizó los funcionales de la densidad conceptual con los cuales es posible determinar propiedades como el potencial químico electrónico, la blandura e índice de electrofilia definidos por Yang y Parr (ver anexo ec. 24 a 26). La reactividad local de la molécula se obtuvo con la Función de Fukui (ver anexo ec. 27 a 29).

Para el clúster nucleófilo [70], se determina la función de Fukui local, mediante la densidad del orbital molecular frontera del átomo metálico de platino. La función Fukui orbital para el átomo de platino frente a un ataque electrofílico viene dado por:

$$f_{Pt}^{\alpha} = \sum_{v \in M}^{AO} C_{vx}^2 + \sum_{\chi \neq v}^{AO} C_{\chi\alpha} C_{vx} S_{vx} \quad (\text{ec.4})$$

Donde  $\alpha = -f_{\text{HOMO}}$ ,  $C_{vx}$  es el coeficiente del orbital molecular frontera (HOMO), y  $S_{vx}$  es el orbital atómico de recubrimiento en el elemento de matriz. Esta definición de función orbital de Fukui es usada en otros estudios [71,72].

Además, hacemos uso del concepto de electrofilicidad local, para analizar la reacción electrófilo-nucleófilo. La filicidad local es definida:

$$\omega_{Pt}^{-} = \omega f_{Pt}^{-} \quad (\text{ec.5})$$

Cuando una molécula es atacada por un fragmento electrófilo, un análisis de la filicidad ( $\omega_{Pt}^{-}$ ) provee información local de este sitio atómico en particular [73].

#### 4. Espectros Electrónicos

El cálculo de los espectros de excitación de estos clúster serán estudiados a nivel HF y DFT (B3LYP y PBE) mediante la teoría de perturbación dependiente del tiempo (TD) [74,75]). Este método es basado en la aproximación random-phase (RPA) [76]. La TD-DFT provee una alternativa para los métodos de configuración de interacción en el estudio de los estados excitados. La TD-DFT no evalúa el desdoblamiento spin-orbital, sino que los promedia.

Para realizar el cálculo de los espectros electrónicos de los sistemas en estudio, hemos utilizado el método directo. Este método consiste en resolver las energías de excitación a través de las ecuaciones del espacio de Liouville (métodos de la función de Green) [77]. En términos simplificados se trata de medir la fuerza del oscilador (ec.6) que se genera a partir un momento dipolar diferente de cero en un estado excitado cualquiera (ec.7).

$$f = \left( \frac{8 \pi^2}{3} \right) \left( \frac{m_e v}{h e^2} \right) |\mu_{fi}|^2 \quad (\text{ec.6})$$

$$\mu_{fi} = \int \psi_f \mu \psi_i d\tau \quad (\mu = -er) \quad (\text{ec.7})$$

## CAPÍTULO TRES

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos como modelos estructurales, energías de interacción, análisis de población orbital, entre otros, de los clusters  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$  con  $\text{AuPH}_3^+$ ,  $\text{CuPH}_3^+$ ,  $\text{AgPH}_3^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  y  $\text{Hg}$ . Los valores teóricos obtenidos con metodología ab initio, a nivel HF, MP2, B3LYP y PBE, se encuentran dentro del rango de los valores experimentales publicados.

Los datos experimentales indican que los clusters son diamagnéticos [78, 79, 80], por tanto, hemos asumido para todos los clusters un estado basal singlete. Para el clúster en estudio,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$ , nos interesa analizar sus propiedades básicas. Para hacer más rápidos los cálculos computacionales se usa fosfina,  $\text{PH}_3$ , e isocianuro de hidrógeno,  $\text{-CNH}$ , en reemplazo de los ligandos experimentales: trifenilfosfina,  $\text{-PPh}_3$ , triciclohexilfosfina,  $\text{-PCy}_3$  e isocianuro de butilo,  $\text{-CNBu}$ .

Los estudios teóricos de espectros presentados son de carácter predictivo, ya que en la actualidad no se han reportado espectros experimentales de ellos. Se evaluó la estructura electrónica de los estados excitados por excitaciones directas, y se presenta una propuesta teórica de los espectros electrónicos de estos sistemas. Se calcularon las transiciones espín singlete permitidas para

todos los sistemas, sobre la base de las estructuras del estado fundamental para todos clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-X}$  con  $\text{X} = \text{MPh}_3^+$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ),  $\text{TI}^+$  y  $\text{Hg}$ ; y los fragmentos metálicos en los niveles HF, B3LYP y PBE.

El presente capítulo se estructuró en tres secciones. La primera sección muestra los resultados obtenidos para el clúster de triplatino  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PH}_3, \text{CNH}$ ;  $\text{L}' = \text{PH}_3, \text{CNH}$ ) como los modelos estructurales y energía de enlace, el análisis del espectro teórico propuesto y reactividad de estos clúster.

En la segunda sección del capítulo se expone el análisis de las distancias, población Natural, Isolobalidad y la reactividad de los fragmentos metálicos  $\text{MPh}_3^+$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ).

En la tercera sección se analizan los datos obtenidos para los sistemas  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-X}$  con  $\text{X} = \text{MPh}_3^+$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ),  $\text{TI}^+$ ,  $\text{H}^+$  y  $\text{Hg}$ . Esta sección se desarrolla en cinco subsecciones:

- Modelos Estructurales
- Análisis de las distancias y ángulos de enlace
- Análisis de las energías de interacción
- Análisis de población Natural de Enlace Orbital
- Análisis Orbitales Moleculares y Espectros Electrónicos. En esta última subsección se divide en cuatro partes: Analogía Isolobal,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-AuPh}_3^+$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-M}$  ( $\text{Hg}$  y  $\text{TI}^+$ ) y  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}')_3]\text{-(}\mu_3\text{-H)}^+$ .

## PRIMERA SECCIÓN

### Clúster de triplatino: $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$

#### Modelos Estructurales y Energías de Enlace

Se optimizó a nivel HF, MP2, B3LYP y PBE las geometrías del clúster de triplatino,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$ , obteniéndose los principales parámetros geométricos y las energías de interacción, los que se resumen en la Tabla 1. Un modelo simplificado de las estructuras de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$  se muestra en la figura 35.

Para los grupos 6 a 10 existe una gran cantidad de clúster organometálicos, los enlaces de éstos es posible explicarlos mediante la regla de los 18 electrones, la que a través del conteo electrónico de los electrones involucrados en los enlaces metal-metal y metal-ligando predice la estructura del clúster, de este modo el clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ , tiene 42 electrones, por tanto, posee una estructura triangular, de la misma forma los otros clúster en estudio. Se han sintetizado clúster de triplatino los cuales presentan 42, 43, 44 y 46 e.v. [81].

Analizando la configuración electrónica obtenida a nivel MP2, para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$  se obtiene un total de 41,8 electrones, para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$  se obtiene un total de 42,1 electrones y para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  se obtiene un total de 41,9 electrones. Las distancias Pt-Pt son iguales en cada clúster, por lo tanto, forman clúster triangulares equiláteros, estas distancias van desde el rango 262 pm a 267 para estos clúster, las que están dentro del rango experimental. Las distancias Pt-Pt más corta

corresponden al clúster con carbonil como ligando, debido a su capacidad para deslocalizar la densidad electrónica del metal.

El análisis de población (tabla 2), NBO, para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  a nivel MP2, nos muestran las cargas atómicas (figura 36) y la configuración electrónica. En el clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$  el orbital 6s recibe densidad electrónica procedente del orbital tipo s del carbonil y la fosfina; a su vez está cediendo electrones del orbital  $dx^2y^2$  al orbital  $p_z$  del carbono. En  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  el Pt está recibiendo carga de sus ligandos, y cediendo carga al orbital  $p_x$  y  $p_y$  del sulfonilo. La donación del orbital  $dx^2y^2$  del platino en el clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$ , hacia el orbital  $p_z$  del carbonilo es mayor que en los otros clúster, lo que se traduce en una escasez de 0,14 electrones.

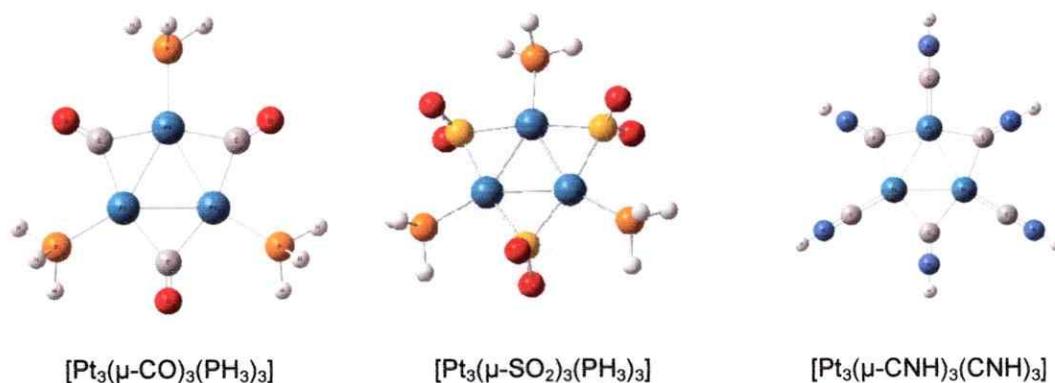


Figura 35  
Estructuras de los complejos estudiados

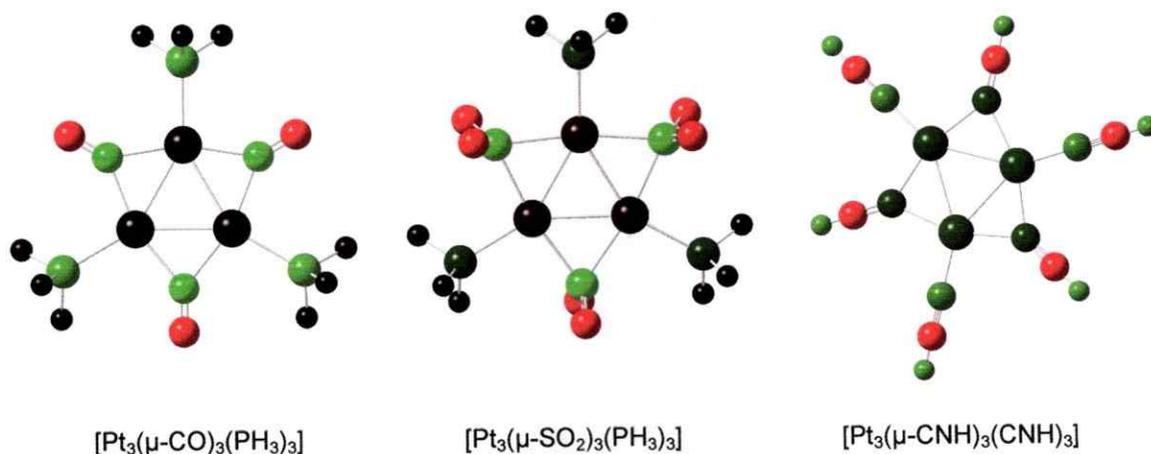


Figura 36  
Carga atómicas complejos estudiados

**Tabla 1.** Principales parámetros geométricos de clúster del tipo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$  con  $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CNH}$ ;  $\text{L}' = \text{PH}_3$ ,  $\text{CNH}$ , a diferentes niveles utilizados (distancias en pm y ángulos en grados)

Cluster	Método	Pt-Pt	Pt-L'	Pt-L	PtPtPt°	LPtPt°
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$	HF	273.7	233.7	212.6	60.0°	49.9°
	MP2	262.0	226.1	207.0	60.0°	50.7°
	B3LYP	271.3	230.8	210.2	60.0°	49.8°
	PBE	268.7	228.8	208.4	60.0°	49.9°
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$	HF	275.7	236.6	233.2	60.0°	53.8°
	MP2	267.0	228.5	231.9	60.0°	54.8°
	B3LYP	277.0	233.4	235.3	60.0°	53.9°
	PBE	274.7	231.2	234.3	60.0°	54.2°
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$	HF	276.8	197.0	215.3	60.0°	49.9°
	MP2	266.3	188.4	209.0	60.0°	50.4°
	B3LYP	275.6	192.2	212.6	60.0°	49.6°
	PBE	273.5	190.1	210.4	60.0°	49.5°
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PCy}_3)_3]^a$	Exp [82]	281.4	228.7	227.1	60.0°	51.4°
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]^a$	Exp [83]	265.4	227.5	206.3	60.0°	50.6°
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNBu})_3(\text{CNBu})_3]^b$	Exp [84]	263.2	190.3	208.3	60.0°	50.9°

<sup>a</sup>PCy<sub>3</sub> = triciclohexilfosfina.

<sup>b</sup>Bu = butil.

**Tabla 2** Análisis NBO, a nivel MP2, para complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$

Sistema	átomo	carga	configuración electrónica
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$	Pt	-0.006	$6s^{0.64} 5d^{9.32} 7p^{0.02}$
	P	+0.276	$3s^{1.40} 3p^{3.25} 4s^{0.01} 3d^{0.05} 4p^{0.02}$
	C	+0.393	$2s^{1.31} 2p^{2.22} 3s^{0.03} 3p^{0.04} 3d^{0.01}$
	O	-0.628	$2s^{1.69} 2p^{4.91} 3p^{0.01} 3d^{0.02}$
	H	-0.011	$1s^{1.01}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$	Pt	-0.071	$6s^{0.68} 5d^{9.30} 6p^{0.01} 5f^{0.01} 6d^{0.01} 7p^{0.04}$
	P	+0.265	$3s^{1.39} 3p^{3.27} 4s^{0.01} 3d^{0.05} 4p^{0.02}$
	S	+1.723	$3s^{1.37} 3p^{2.72} 4s^{0.03} 3d^{0.14} 4p^{0.03}$
	O	-0.983	$2s^{1.84} 2p^{5.14} 3d^{0.01}$
	H	+0.015	$1s^{0.98}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$	Pt	+0.140	$5d^{9.19} 7s^{0.64} 6d^{0.01}$
	C	+0.365	$2s^{1.30} 2p^{2.27} 3s^{0.03} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.789	$2s^{1.30} 2p^{4.48} 3s^{0.01}$
	C	+0.158	$2s^{1.25} 2p^{2.52} 3s^{0.02} 3p^{0.03} 3d^{0.01}$
	N	-0.804	$2s^{1.28} 2p^{4.51} 3p^{0.01}$

### Análisis Espectros del clúster $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$ a nivel PBE

Las figuras 37, 38 y 39 muestran los espectros teóricos de los clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$  respectivamente, con sus longitudes de onda y la fuerza del oscilador. La información proporcionada por estos espectros es útil para confirmar las estructuras, basándose en correlaciones empíricas de los datos obtenidos.

Para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ , fig. 37, se observan tres transiciones importantes denominadas: A, B, C; las que se correlacionan con los enlaces M-L<sub>CO</sub>; M-M-L<sub>CO</sub> y M-M-L<sub>P</sub>.

En el clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  las transferencias denominadas A, B, C, D y E, se relacionan con la carga electrónica entre el platino y los ligandos P y  $\text{SO}_2$ , fig. 38. La Banda "A" que corresponde a una transición M-M-L se encuentra en el rango del espectro visible.

El espectro teórico del clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$ , fig. 39, presenta las denominadas transiciones A, B, C, D y E, destacando a diferencia de los otros clúster la transiciones A y B que corresponde a una transición M-M.

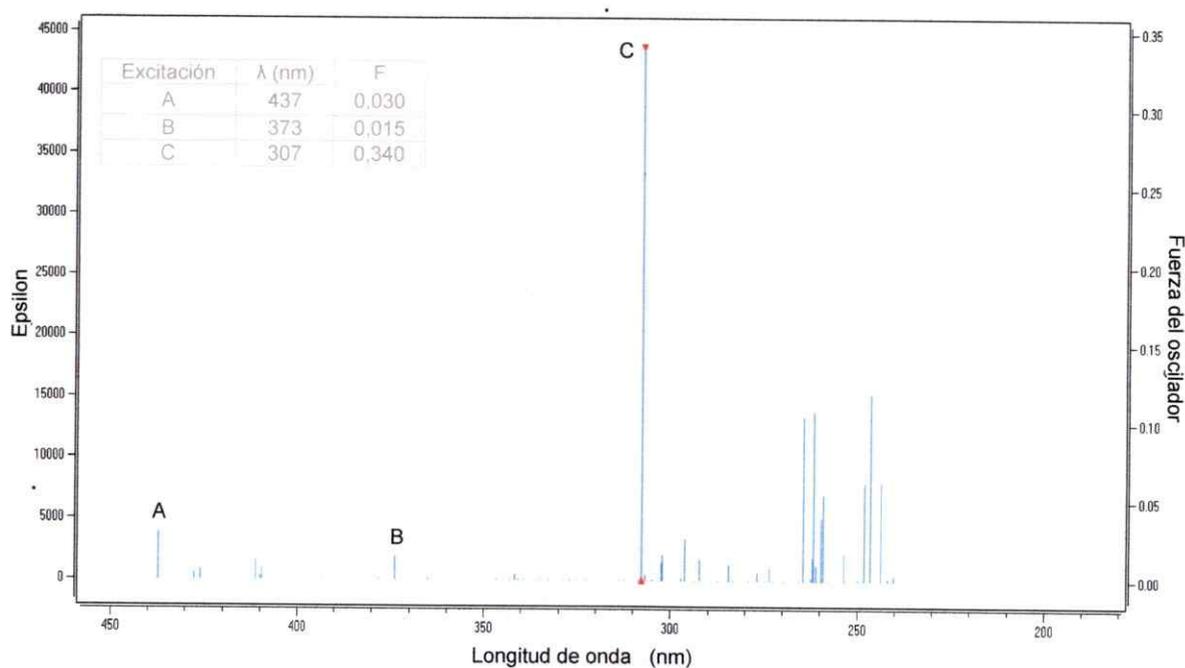


Figura 37  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ , a nivel PBE

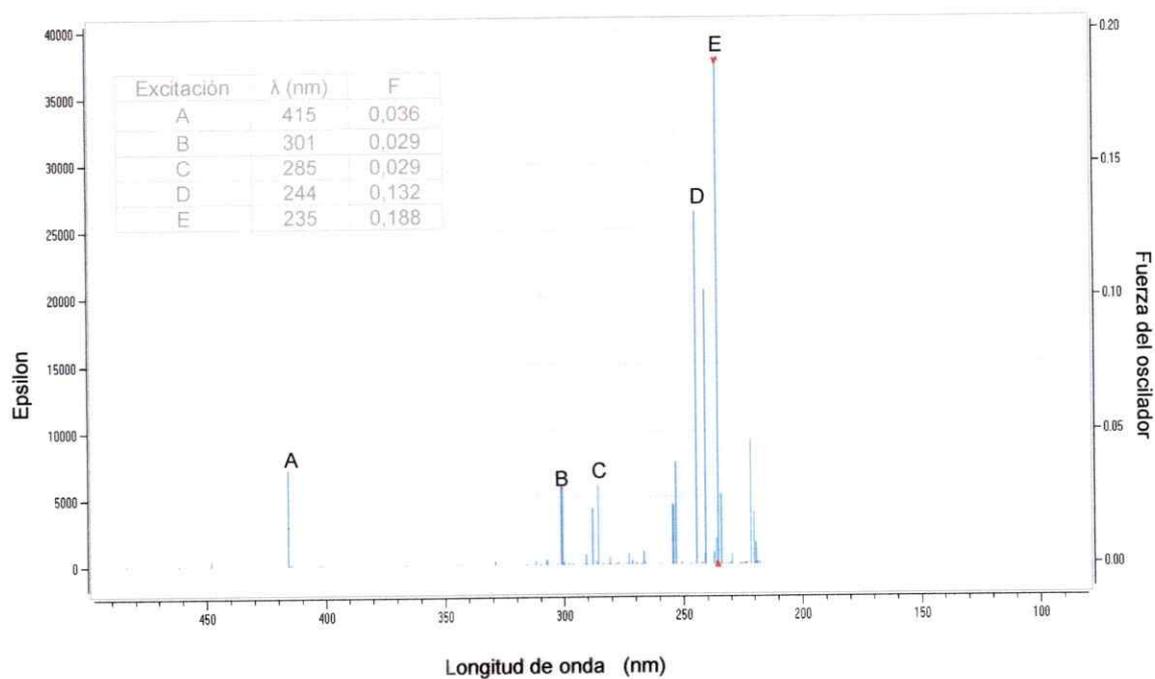


Figura 38  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$ , a nivel PBE

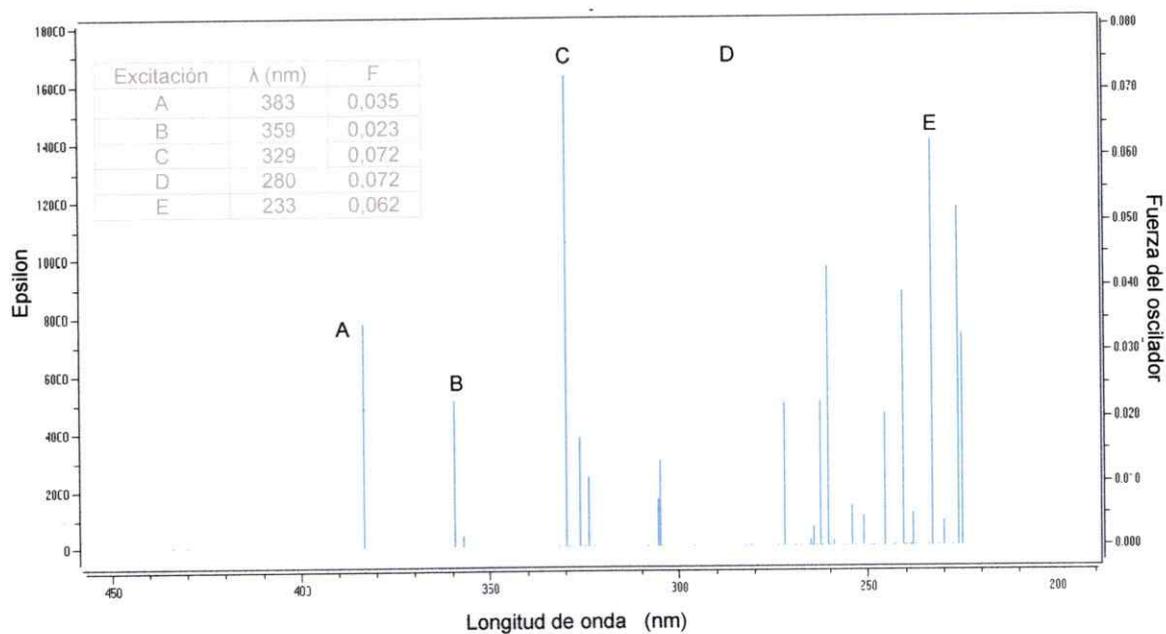


Figura 39  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CN})_3(\text{CNH})_3]$ , a nivel PBE

### Reactividad en clúster de triplatino

Las propiedades globales y locales de los clúster,  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}')_3]$ , mostrada en la tabla 3, fueron obtenidos a través de CDFT (Teoría del Funcional de la Densidad Conceptual) a partir de las ecuaciones 24 a 29 (ver anexo). Además, se han incluido los valores del índice de electrofilicidad,  $\omega$ , según ec.26 anexo.

El potencial químico electrónico y la dureza fueron estimados a partir de la energía de ionización y afinidad electrónica, las que son obtenidas a partir de los orbitales frontera HOMO – LUMO de los clúster en estudio. Estas dos propiedades son mejor descritas a nivel ab initio (HF y MP2) que a nivel DFT (B3LYP y PBE), debido a que en los cálculos con DFT la densidad electrónica decae más rápido que a nivel ab initio [71]. Esto es notorio, para todos los clúster, en los valores de  $\mu$  y  $\eta$ , por tanto, independiente del clúster la tendencia se mantiene, ver tabla 3. Al analizar la dureza no es posible establecer una tendencia pues sus magnitudes son similares, sin embargo, con el potencial electrónico es posible establecer una tendencia de su estabilidad:  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3] > [\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3] > [\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$ .

Comparando los tres clúster en estudio encontramos que la tendencia de electrofilicidad,  $\omega$ , para los clúster, para todos los niveles, es la misma:  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3] > [\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3] > [\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$ . La función Fukui para el platino,  $f^+_{\text{Pt}}$ , mostró valores alto en comparación con los otros

átomos del clúster, excepto en el clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$ , donde se observó un alto valor más alto sobre el átomo de azufre.

La reactividad local se analizó utilizando la función de Fukui para un ataque electrófilo sobre los clúster, lo que nos provee de información del sitio en que se producirá el ataque electrofílico. En todos los clúster se obtuvieron valores altos en la función Fukui para el platino,  $f_{\text{Pt}}$ , en comparación con los otros átomos del clúster, observándose valores bajos o cercanos a cero para éstos.

La variación del índice de electrofilia global es expresada a través de la variación local asignada al sitio más reactivo, estas variaciones se obtiene mediante el índice de Fukui,  $\omega_{\text{Pt}}$ , [68]. Éste es una medida de la variación del índice de electrofilia, dirigida a los sitios donde la función de Fukui para ataques electrófilos es relevante. El valor de  $\omega_{\text{Pt}}$  en el clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  es mayor que en los clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$ , obteniendo una razón 3:2:1 respectivamente.

**Tabla 3.** Potencial Ionización (I), Electro Afinidad (A), Potencial Químico Electrónico ( $\mu$ ), Dureza Química ( $\eta$ ), Índice Global de Electrofilia ( $\omega$ ), función Fukui Condensada, Índice local filicidad para el centro de platino. Todos los valores en eV.

Clúster	Método	I	A	$-\mu$	$\eta$	$\omega$	$f_{Pt}^-$	$\omega_{Pt}^-$
[Pt <sub>3</sub> ( $\mu$ -CO) <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	HF	7.74	-0,91	3.41	4.33	1.34	0.212	0.286
	MP2	8.26	-0,54	3.86	4.40	1.69	0.202	0.342
	B3LYP	6.33	2,59	4.46	1.87	5.32	0.221	1.175
	PBE	5.32	3,07	4.19	1.12	7.84	0.241	1.885
[Pt <sub>3</sub> ( $\mu$ -SO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	HF	9.55	1,25	5.40	4.15	3.51	0.169	0.594
	MP2	9.82	1,62	5.72	4.10	3.99	0.158	0.630
	B3LYP	7.04	3,89	5.46	1.57	9.49	0.248	2.351
	PBE	6.09	4,22	5.16	0.94	14.16	0.289	4.107
[Pt <sub>3</sub> ( $\mu$ -CNH) <sub>3</sub> (CNH) <sub>3</sub> ]	HF	5.95	-1,00	2.48	3.48	0.88	0.190	0.167
	MP2	6.42	-0,98	2.72	3.70	0.99	0.167	0.167
	B3LYP	4.61	1,31	2.96	1.65	2.66	0.165	0.438
	PBE	3.90	1,94	2.92	0.98	4.35	0.159	0.692

### Conclusiones Primera Sección

- Los clúster en estudio forman estructuras triangulares, con 42 electrones, las distancias Pt-Pt están dentro de los datos experimentales.
- A nivel teórico, para estos clúster, se observan tres transiciones importantes las que se correlacionan con los enlaces MM-L y MM.
- La tendencia para el potencial químico, electrofilia global y  $\omega_{Pt}^-$  es la misma.  
[Pt<sub>3</sub>( $\mu$ -SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] > [Pt<sub>3</sub>( $\mu$ -CO)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] > [Pt<sub>3</sub>( $\mu$ -CNH)<sub>3</sub>(CNH)<sub>3</sub>].

## SEGUNDA SECCIÓN

### Fragmentos electrofílicos $\text{MPH}_3^+$

#### Análisis de las distancias y población Natural

Con las metodologías antes mencionadas se optimiza la geometría de los fragmentos  $\text{MPH}_3^+$ , a nivel HF, MP2, B3LYP y PBE (tabla 4). Para los fragmentos  $\text{MPH}_3^+$  las distancias M–P oscilan entre 225.1 pm a 239.2 pm para el Au; 217.7 a 237.2 para el Cu y 239.1 a 260.9 para el Ag.

El análisis de población para estos fragmentos (tabla 5) nos indica una distribución electrónica, principalmente, nsd para los metales en estudio. La carga obtenida en los fragmentos,  $\text{MPH}_3^+$ , es 0.646 para Au, 0.859 para Ag y 0.829 para Cu.

Los fragmentos  $\text{MPH}_3^+$  tienen el mismo número de orbitales, el mismo número total de electrones en esos orbitales (M = Au, Ag, Cu), es decir, son isolobales [66]. Por tanto, presentan similitud de sus energías en el diagrama de orbitales moleculares (figura 40). Además, dichos orbitales tienen características nodales, simetrías y formas parecidas, pero no idénticas [2].

**Tabla 4.** Principales parámetros geométricos de los fragmentos metálicos  $\text{MPH}_3^+$  ( $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ). Distancias en pm y ángulos en grados en los diferentes niveles utilizados.

Fragmento	Método	M-P	P-H	HPM <sup>o</sup>
$\text{AuPH}_3^+$	HF	239.2	140.2	114.5
	MP2	225.1	140.9	113.1
	B3LYP	229.5	142.0	113.5
	PBE	226.6	143.5	113.3
$\text{AgPH}_3^+$	HF	260.9	140.6	116.4
	MP2	240.2	141.1	115.8
	B3LYP	243.9	142.2	115.9
	PBE	239.1	143.6	115.8
$\text{CuPH}_3^+$	HF	237.2	140.5	115.9
	MP2	217.7	141.0	115.4
	B3LYP	221.3	142.2	115.3
	PBE	217.8	143.6	115.3

**Tabla 5.** Análisis NBO, a nivel MP2, para  $\text{MPH}_3^+$  (M = Au, Ag, Cu).

Sistema	átomo	carga	configuración electrónica
$\text{AuPH}_3^+$	Au	+0.646	$6s^{0.47} 5d^{9.88}$
	P	+0.169	$3s^{1.38} 3p^{3.37} 4s^{0.01} 3d^{0.06} 4p^{0.02}$
$\text{AgPH}_3^+$	Ag	+0.859	$5s^{0.17} 4d^{9.97} 7p^{0.01}$
	P	-0.101	$3s^{1.44} 3p^{3.49} 4s^{0.01} 3d^{0.05} 4p^{0.02}$
$\text{CuPH}_3^+$	Cu	+0.829	$4s^{0.20} 3d^{9.96} 5p^{0.01}$
	P	+0.009	$3s^{1.43} 3p^{3.48} 4s^{0.01} 3d^{0.05} 4p^{0.01}$

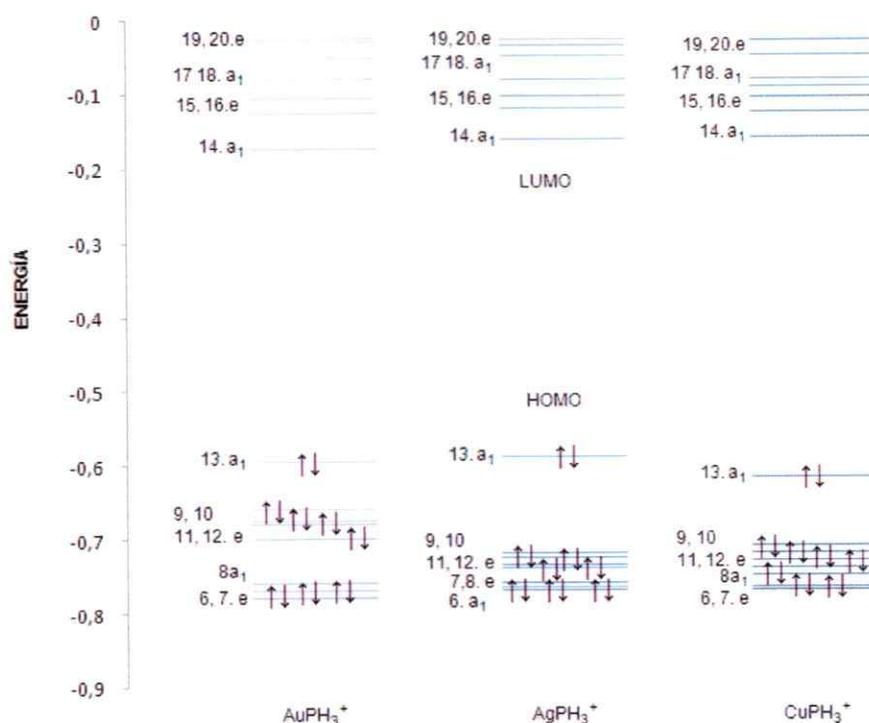


Figura 40

Diagrama orbital molecular frontera para  $\text{MPH}_3^+$  con  $M = \text{Au, Ag, Cu}$ . Energía en unidades atómicas, los valores mostrados corresponden al HOMO y LUMO de los respectivos fragmentos.

### Reactividad en fragmentos electrofílicos

La tabla 6 muestra las propiedades globales y locales de los fragmentos electrofílicos, datos obtenidos a partir de la CDFT, a nivel B3LYP y MP2. Con el análisis de estos datos no es posible establecer un orden de dureza para estos fragmentos electrofílicos, ya que los valores son muy cercanos. Los parámetros en ambos métodos (MP2 y B3LYP) cambian debido a las diferentes magnitudes de sus orbitales fronteras.

Se analizó la reactividad local de los electrofílicos mediante la función de Fukui condensada, a nivel B3LYP y MP2, con el cual es posible obtener una tendencia

de esta propiedad local, la que nos indica que el oro es el electrófilo más fuerte, indicando que es mejor aceptor de electrones porque es más polarizable; seguido de plata y cobre. El índice de electrofilia local del metal,  $\omega_M^+$ , nos indica la misma tendencia: Au > Cu > Ag.

**Tabla 6.** Propiedades químicas globales y locales de los fragmentos  $MPH_3^+$  (M = Au, Ag, Cu) a partir de los orbitales frontera. Todos los valores en eV.

Fragmento	Método	$-\mu$	$\eta$	$\omega$	$f_M^+$	$\omega_M^+$
AuPH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	MP2	10.48	5.73	9.58	0.519	4.97
	B3LYP	11.10	2.45	25.14	0.955	24.01
AgPH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	MP2	10.24	5.89	8.90	0.357	3.18
	B3LYP	10.76	2.70	21.42	0.358	7.67
CuPH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	MP2	10.58	5.76	9.72	0.426	4.14
	B3LYP	10.65	2.61	21.72	0.436	9.47

## Conclusiones Segunda Sección

- Los fragmentos  $MPH_3^+$  (M = Au, Ag, Cu) son isolobales, por tanto, se podrá estudiar cualquiera de estos fragmentos, y predecir el comportamiento de los otros, ya que sus propiedades serán similares.
- El índice de electrofilia local del metal,  $\omega_M^+$ , nos indica que el oro es el electrófilo más fuerte de los tres metales, seguido de cobre y plata.

## TERCERA SECCIÓN

### Sistema: $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3] - \text{X}$

#### Modelos Estructurales

Se utiliza un modelo simplificado de las estructuras experimentales para los clúster interaccionando con ligandos obteniendo sistemas del tipo:  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3] - \text{X}$  ( $\text{L} = \text{PH}_3$ ;  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CNH}$ ;  $\text{L}' = \text{PH}_3$ ;  $\text{CNH}$ ) y  $\text{X} = \text{MPh}_3^+$  ( $\text{M} = \text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ),  $\text{H}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  y  $\text{Hg}$  (figura 41 y 42). Optimizando con las metodologías HF, MP2, B3LYP y PBE la geometría de los sistemas, a las simetrías respectivas, utilizando la técnica de gradientes.

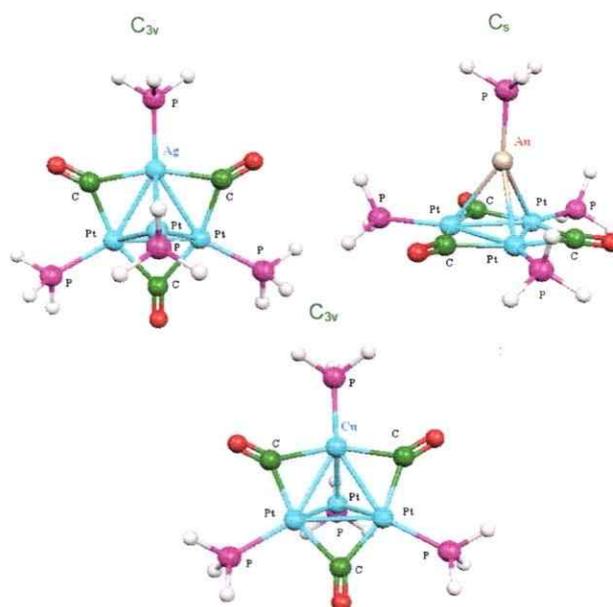


Figura 41  
Estructuras complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3] - \text{MPh}_3^+$

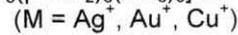
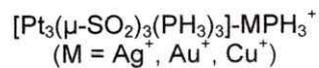
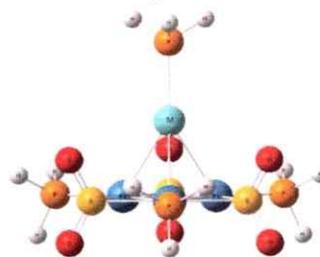
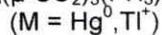
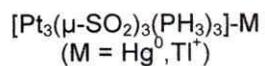
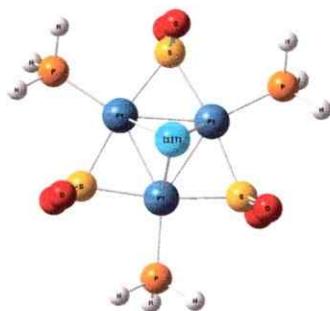
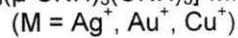
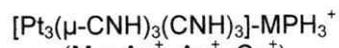
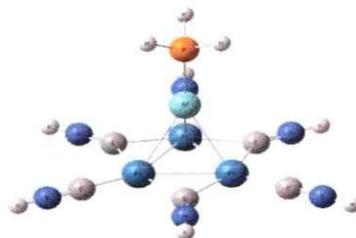
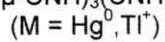
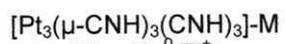
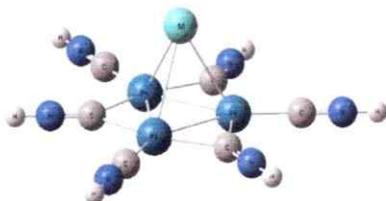
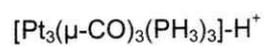
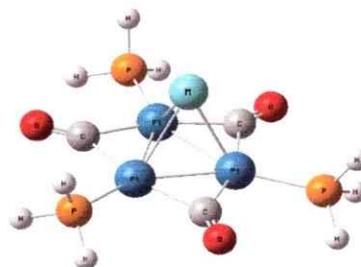
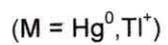
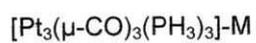
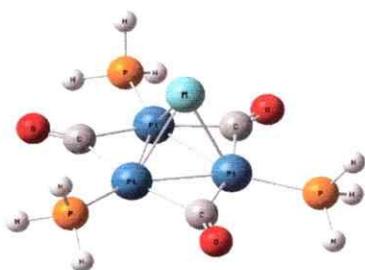


Figura 42  
Estructuras de los complejos estudiados

Al optimizar las geometrías de los sistemas se obtienen los principales parámetros geométricos y las energías de interacción, los que se resumen en las Tablas 7–13. Además, se incluyen resultados estructurales basados en rayos X, como referencia para el clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$ .

### **Análisis de las distancias y ángulos de enlace**

Los datos de los clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$  estudiados con electrófilos del tipo  $\text{MPH}_3^+$  se resumen en las Tablas 7 a 9. La tendencia de las magnitudes de las distancias es más corta a nivel MP2, seguida por PBE y B3LYP. A nivel HF estas distancias son más largas. Con estos datos es posible apreciar que en la formación de los sistemas (Tabla 7 a 9) los complejos más estables son a nivel MP2 (364 a 492 kJ/mol) mientras que los menos estables son dados a nivel HF (107 a 284 kJ/mol). La diferencia entre las distancias y las energías de interacción, a distintos métodos, hace evidente que los efectos de correlación electrónica son importantes en la estabilidad de los sistemas. Las distancias Pt–M ( $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Ag}^+$ ) obtenidas con todos los métodos son cercanas a la de un enlace simple y a las estructuras experimentales [27, 33, 43, 82], las distancias más cortas se obtuvieron con el método MP2, tal como se indica en la literatura [85]. Al formarse el sistema,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-MPH}_3^+$ , la distancia M–P, a nivel MP2, aumenta levemente para el Au; en cambio para los otros fragmentos electrófilos disminuye.

Las distancias Pt-Pt que van desde el rango 262 pm a 277 pm (a diferentes métodos usados) en el clúster trimetálico, son similares a las experimentales (263.2 pm a 281.4 pm) [78, 82, 84], estas distancias tienden a aumentar levemente, a los diferentes niveles de cálculo, cuando se forma el sistema. Para clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$  las distancias Pt-P son cercanas a 226 pm (a nivel MP2), lo cual aumenta cuando se forma el sistema  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$  (229 pm), en el caso del clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$  la distancia Pt-C, MP2, es 188 pm y ésta aumenta en el sistema a 191 pm. En el clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  la distancia Pt-S es aproximadamente 232 pm y al formar el sistema  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$  aumenta levemente a 233 pm.

Si se analizan los ángulos, en las Tablas 1, 4, 7-9, se observa que el ángulo H-Pt-P del sistema muestra una menor desviación comparado con el clúster libre,  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ , de  $119^\circ$  a  $117^\circ$  para el sistema con Au y a  $118^\circ$  con los otros electrófilos. Para el clúster  $[\text{Pt}_3(\text{SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$ , la desviación es de  $117^\circ$  a  $116^\circ$  aproximadamente para todos los electrófilos. En cambio, el clúster  $[\text{Pt}_3(\text{CNH})_3(\text{CNH})_3]$  no presenta desviación en el ángulo Pt-C-N(L'). El ángulo M-P-H (M = Au, Cu, Ag) del electrófilo libre presenta una desviación en aproximadamente de  $2^\circ$  a  $3^\circ$  en los sistemas. Para el Au de  $113^\circ$  (libre) a  $117^\circ$  (sistemas), para Ag de  $116^\circ$  a  $118^\circ$  y para Cu  $115^\circ$  a  $118^\circ$  en los sistemas.

**Tabla 7.** Principales parámetros geométricos de clúster del tipo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-M}\text{PH}_3^+$  con  $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ . Distancias en pm y ángulos en grados a diferentes niveles utilizados. La energía de interacción  $V(R_e)$  es calculada con BSSE en kJ/mol

Sistema	Método	Pt-M	Pt-Pt	Pt-P	C-O	M-P	HPPt <sup>o</sup>	PMPt <sup>o</sup>	$V(R_e)$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$	HF	291.3	275.3	237.1	112.4	238.6	117.7	117.8	-199.9
	MP2	269.8	263.0	228.5	117.1	225.7	117.4	116.8	-492.6
	B3LYP	284.9	273.3	233.7	115.7	231.8	117.2	117.3	-268.3
	PBE	281.2	270.8	231.7	117.1	229.4	118.4	123.8	-309.3
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AgPH}_3^+$	HF	295.4	274.9	236.8	112.5	260.5	117.8	117.8	-162.5
	MP2	270.3	262.8	228.6	117.3	234.5	117.5	118.0	-411.0
	B3LYP	285.6	273.1	233.7	115.9	243.6	118.3	118.4	-230.9
	PBE	281.5	270.7	231.7	117.2	238.7	118.5	118.8	-265.9
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-CuPH}_3^+$	HF	273.8	274.9	237.1	112.4	238.7	117.8	117.7	-190.8
	MP2	253.3	262.3	228.9	117.2	212.7	117.4	118.1	-421.5
	B3LYP	272.9	264.5	233.8	115.7	222.7	118.2	118.3	-268.6
	PBE	260.9	270.3	231.8	117.2	219.7	118.4	118.7	-309.6
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]\text{-AuPCy}_3^+$ [43]	Exp	275.8	270.8	227.3		227.0			
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_3]\text{-Au}^+$ [43]	Exp	272.8	268.3						
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_3]\text{-Ag}^+$ [56]	Exp	283.6	266.6						
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_3]\text{-CuP}^i\text{Pr}_3^{\text{a}}$ [56]	Exp	260.4	267.1						

<sup>a</sup>P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub> tribulkfosfina terciaria

**Tabla 8.** Principales parámetros geométricos de clúster del tipo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-MPH}_3^+$  con  $\text{M} = \text{Au, Ag, Cu}$ . Distancias en pm y ángulos en grados a diferentes niveles utilizados. La energía de interacción  $V(R_e)$  es calculada con BSSE en kJ/mol

Sistema	Método	Pt-M	Pt-Pt	Pt-C	N-H	M-P	PMPt <sup>o</sup>	$V(R_e)$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-AuPH}_3^+$	HF	288.9	277.7	200.8	99.1	237.7	146.3	-284.6
	MP2	269.4	266.1	190.7	100.8	225.1	145.2	-447.5
	B3LYP	283.8	276.6	194.8	100.5	231.3	145.8	-341.6
	PBE	280.1	274.5	192.4	101.1	228.7	145.5	-374.6
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-AgPH}_3^+$	HF	292.0	277.5	200.6	99.1	261.1	146.7	-245.9
	MP2	269.8	266.0	190.6	100.7	233.9	145.3	-364.4
	B3LYP	284.2	276.3	194.8	100.5	243.0	145.9	-301.5
	PBE	280.4	274.2	192.4	101.1	238.1	145.6	-331.7
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-CuPH}_3^+$	HF	271.0	277.3	200.7	99.1	238.5	143.8	-279.4
	MP2	252.9	265.2	191.1	100.8	212.0	142.7	-397.2
	B3LYP	263.3	276.2	194.9	100.5	222.1	142.7	-350.4
	PBE	260.3	274.2	192.5	101.1	219.1	142.5	-378.7
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNXyl})_3(\text{CNXyl})_2(\text{PCy}_3)]\text{[AuPy}_3]^a$	Exp [82]	277.8	266.9	198.3		225.7		

<sup>a</sup>CNXyl es isocianuro

**Tabla 9.** Principales parámetros geométricos de clúster del tipo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$  con  $\text{M} = \text{Au, Ag, Cu}$ . Distancias en pm y ángulos en grados a diferentes niveles utilizados. La energía de interacción  $V(R_e)$  es calculada con BSSE en kJ/mol

Sistema	Método	Pt-M	Pt-Pt	Pt-P	Pt-S	M-P	∠PPT <sup>o</sup>	PMPt <sup>o</sup>	V(R <sub>e</sub> )
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$	HF	296.7	278.7	238.5	234.5	239.0	116.1	147.2	-136.9
	MP2	270.7	268.3	230.3	233.7	226.2	116.1	145.1	-465.7
	B3LYP	287.1	280.1	235.4	237.3	232.5	116.7	145.7	-234.2
	PBE	282.5	277.2	233.3	236.4	230.0	117.0	145.5	-269.7
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AgPH}_3^+$	HF	304.2	277.9	238.6	234.0	260.5	116.2	148.2	-107.7
	MP2	271.1	267.8	230.4	232.9	235.4	116.1	145.2	-392.2
	B3LYP	288.8	279.6	235.6	236.7	244.4	116.8	146.0	-201.2
	PBE	283.4	276.8	233.4	235.8	239.7	117.0	145.7	-229.9
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-CuPH}_3^+$	HF	280.0	277.5	238.8	234.1	238.1	116.1	145.1	-131.3
	MP2	254.5	267.6	230.7	233.3	214.0	116.0	142.6	-394.5
	B3LYP	267.3	279.3	235.6	236.9	223.0	116.7	142.8	-233.4
	PBE	263.2	276.7	233.5	236.1	220.4	117.0	142.6	-272.7
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_2(\mu\text{-Cl})(\text{PCy}_3)_3][\text{AuPPh}_3]^+$	Exp [44]	278.5	288.6	231.2	232.0	224.6			
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_2(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_3][\text{AuPPh}_3]^+$	Exp [44]	276.8	286.4	228.5	227.8	225.8			

<sup>a</sup>PPh es trifenilfosfina.

Los principales parámetros y las energías de interacción para los sistemas con  $\text{Ti}^+$  y  $\text{Hg}$  obtenidos se resumen en las Tablas 10 y 12. La tendencia de las magnitudes de las distancias para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-M}$  ( $\text{M} = \text{Ti}^+$  y  $\text{Hg}$ ;  $\text{L} = \text{CNH}$ ,  $\text{CO}$ ) son más cortas a nivel MP2, seguidas por PBE y B3LYP, a nivel HF estas distancias son más largas; lo que es posible apreciar en la formación de los sistemas (Tabla 10 y 11). Para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-M}$  ( $\text{L} = \text{SO}_2$ ) (Tabla 12), la tendencia de las magnitudes de las distancia también son más cortas a nivel MP2, pero son seguidas por B3LYP, HF y PBE. Los complejos más estables son a nivel MP2 (62 a 368 kJ/mol) mientras que los menos estables son dados a nivel HF (0.5 a 261 kJ/mol).

Las distancias Pt...M (TI<sup>+</sup>, Hg) obtenidas con todos los métodos oscilan entre 283 pm a 469 pm, tal como se mencionó en la sección anterior las distancias más cortas se obtuvieron con el método MP2, debido a que la aproximación MP2 sobreestima las interacciones metálicas [86]. El rango de distancia para Pt...M (M= TI<sup>+</sup>, Hg<sup>0</sup>) indica una interacción fuerte de capa cerrada, la cual va más allá de una interacción metalofílica clásica, tales distancias están en concordancia con los datos experimentales [87,88].

Las distancias Pt-Pt, en sistemas con talio y mercurio, dependiendo de los diferentes métodos usados oscilan entre 262 pm a 277 pm en el clúster trimetálico, [Pt<sub>3</sub>(μ-L)<sub>3</sub>(L')<sub>3</sub>], estas distancias tienden a aumentar levemente, cuando se forma el sistema, [Pt<sub>3</sub>(μ-L)<sub>3</sub>(L')<sub>3</sub>]-M. La distancia Pt-P en el clúster libre es 226 pm, ésta aumenta cuando se forma el sistema [Pt<sub>3</sub>(μ-CO)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-M, cercanas a 261 pm (a nivel MP2). Para el clúster [Pt<sub>3</sub>(μ-CNH)<sub>3</sub>(CNH)<sub>3</sub>] la distancia Pt-C, MP2, es 188 pm y ésta aumenta en el sistema a 191 pm para TI<sup>+</sup> y se mantiene constante para Hg. Al formar el sistema [Pt<sub>3</sub>(μ-SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-M, Pt-S aumenta levemente (233 pm) en comparación al clúster libre [Pt<sub>3</sub>(μ-SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] cuya distancia Pt-S es aproximadamente 232 pm.

En las Tablas 10 a 12, se observa que el ángulo H-Pt -P del sistema muestra una menor desviación (117°) comparado con el clúster libre, [Pt<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], (119°) para el sistema con TI<sup>+</sup> y se mantiene constante para Hg. El clúster

[Pt<sub>3</sub>(CNH)<sub>3</sub>(CNH)<sub>3</sub>] no presenta desviación en el ángulo Pt–C–N (L'). Para el clúster [Pt<sub>3</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], la desviación es de 117° a 116° aproximadamente para TI<sup>+</sup> y Hg.

**Tabla 10.** Principales parámetros geométricos de [Pt<sub>3</sub>(μ-CO)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-M (M =Hg, TI<sup>+</sup>). Distancias en pm y ángulos en grados en los diferentes niveles utilizados; la energía de interacción V(R<sub>e</sub>) en kJ/mol.

Sistema	Método	Pt-M	Pt-Pt	Pt-P	C-O	P-H	HPPt <sup>o</sup>	V(R <sub>e</sub> )
[Pt <sub>3</sub> (μ-CO) <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]-TI <sup>+</sup>	HF	310.3	274.8	237.0	112.3	140.8	117.6	-155.2
	MP2	284.1	261.7	229.1	117.1	141.6	117.2	-264.5
	B3LYP	304.7	272.2	234.1	115.7	142.6	118.0	-198.5
	PBE	300.6	269.4	232.0	117.1	144.0	118.2	-226.9
[Pt <sub>3</sub> (μ-CO) <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]-Hg	HF	416.2	273.6	233.8	113.0	141.1	118.8	-0.5
	MP2	285.8	260.9	225.8	117.7	142.0	118.7	-88.0
	B3LYP	325.3	271.0	230.8	116.3	143.0	119.4	-16.5
	PBE	315.0	268.3	228.8	117.7	144.5	119.7	-37.6
[Pt <sub>3</sub> (μ-CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]-TI <sup>+</sup>	Exp [87]	303.9						
[Pt <sub>3</sub> (μ-CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PPh-i-Pr <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> -Hg	Exp [88]	300.8						

**Tabla 11.** Principales parámetros geométricos de [Pt<sub>3</sub>(μ-CNH)<sub>3</sub>(CNH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-M (M =Hg, TI<sup>+</sup>). Distancias en pm y ángulos en grados en los diferentes niveles utilizados; la energía de interacción V(R<sub>e</sub>) en kJ/mol.

Sistema	Método	Pt-M	Pt-Pt	Pt-P	C-O	P-H	HPPt <sup>o</sup>	V(R <sub>e</sub> )
[Pt <sub>3</sub> (μ-CNH) <sub>3</sub> (CNH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]-TI <sup>+</sup>	HF	303.2	277.0	201.0	99.1	121.8	180.0	-261.0
	MP2	283.4	264.6	191.2	100.8	122.6	180.0	-367.7
	B3LYP	302.0	275.8	195.4	100.4	121.8	180.0	-282.9
	PBE	299.0	273.4	212.8	101.0	121.9	180.0	-305.1
[Pt <sub>3</sub> (μ-CNH) <sub>3</sub> (CNH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]-Hg	HF	404.6	276.6	197.2	100.2	113.2	180.0	-2.1
	MP2	286.9	265.0	188.3	100.3	122.2	180.0	-73.1
	B3LYP	333.8	275.2	192.3	100.1	118.4	180.0	-13.9
	PBE	315.4	273.3	190.2	100.7	120.0	180.0	-33.0

**Tabla 12.** Principales parámetros geométricos de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-M}$  ( $\text{M} = \text{Hg}, \text{Ti}^+$ ). Distancias en pm y ángulos en grados en los diferentes niveles utilizados; la energía de interacción  $V(R_e)$  en kJ/mol.

Sistema	Método	Pt-M	Pt-Pt	Pt-P	C-O	P-H	HPPt <sup>o</sup>	$V(R_e)$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Ti}^+$	HF	318.1	278.5	235.9	296.8	149.6	101.2	-93.7
	MP2	289.1	266.7	231.2	233.8	150.0	114.5	-239.0
	B3LYP	309.7	275.6	233.8	235.9	151.4	114.3	-189.0
	PBE	335.9	277.3	238.5	233.9	145.0	114.5	-96.4
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$	HF	351.4	276.8	233.4	235.9	150.1	115.2	-1.7
	MP2	291.3	265.8	228.3	233.5	150.5	115.4	-61.8
	B3LYP	324.9	274.2	231.2	235.3	151.8	115.2	-8.4
	PBE	469.0	275.7	236.6	233.2	145.5	115.2	-18.7

Las distancias para el sistema  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-H}^+$  siguen la misma tendencia que los complejos anteriormente mencionados, es más corta a nivel MP2, seguida por PBE, B3LYP y HF. Los complejos más estables son a nivel MP2, siendo los menos estables a nivel HF. Una fuerte oscilación de la energía de interacción se ve en función del método utilizado.

En cuanto a las distancias y la afinidad de protones,  $\text{Pt}-(\mu_3\text{-H})$ , (Tabla 13), es evidente que los efectos de correlación electrónica juegan un papel importante en la estabilidad del sistema. Las distancias  $\text{Pt}-(\mu_3\text{-H})$  obtenidas con todos los métodos son cercanas a la de un enlace simple, siendo la distancia más corta obtenida con el método MP2.

Las distancias  $\text{Pt-Pt}$  son mayores en los clúster protonados que en los clúster no protonados, lo que significa que la densidad de electrones de los átomos de

platino fluye hacia el protón. El resto de los valores se mantienen sin grandes cambios estructurales.

**Tabla 13.** Principales parámetros geométricos de clúster del tipo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$  con  $\text{H}^+$ , a diferentes niveles utilizados. Distancias en pm y PA en kJ/mol

Clúster	Método	Pt-Pt	Pt-L'	Pt-L	Pt-H	PA
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3](\mu_3\text{-H})$	HF	285.6	235.5	218.4	174.2	223
	MP2	265.6	228.3	210.5	180.3	221
	B3LYP	279.1	232.2	214.5	179.7	225
	PBE	274.0	230.9	211.9	182.1	235
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3](\mu_3\text{-H})$	HF	293.3	176.5	239.9	176.5	207
	MP2	269.1	230.1	235.5	181.9	204
	B3LYP	287.5	233.5	240.6	182.7	208
	PBE	280.6	232.3	238.6	184.2	209
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3](\mu_3\text{-H})$	HF	289.8	199.2	222.1	172.5	266
	MP2	269.1	190.3	213.3	179.6	246
	B3LYP	283.9	193.4	217.9	178.3	251
	PBE	278.7	191.4	214.8	181.1	246

### Análisis de las energías de interacción

La magnitud de las energías de interacción obtenidas varía para cada sistema,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-MPH}_3^+$ , dependiendo del método y el grupo fragmento utilizado. Para el fragmento de oro la energía de interacción varía entre 136.9 kJ/mol (a nivel HF) ( $\text{L}=\text{SO}_2$  y  $\text{L}'=\text{PH}_3$ ) y 492 kJ/mol (MP2) ( $\text{L}=\text{CO}$  y  $\text{L}'=\text{PH}_3$ ); para la plata, entre los 107.7 kJ/mol (HF) ( $\text{L}=\text{SO}_2$  y  $\text{L}'=\text{PH}_3$ ) y 411 kJ/mol (MP2) ( $\text{L}=\text{CO}$  y  $\text{L}'=\text{PH}_3$ ), y para el cobre varía entre 131.3 kJ/mol (HF) ( $\text{L}=\text{SO}_2$  y  $\text{L}'=\text{PH}_3$ ) y 421.5 kJ/mol (MP2) ( $\text{L}=\text{CO}$  y  $\text{L}'=\text{PH}_3$ ). Estas magnitudes de energía se asocian generalmente

con enlaces covalentes [27]. De acuerdo a esto, es correcto afirmar que hay una estabilización orbital (dador-aceptor) debido a la formación de aductos estables entre el clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$  o  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  o  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$  y los fragmentos,  $\text{MPH}_3^+$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ).

En función de los distintos métodos utilizados, los complejos presentan una fuerte oscilación de la energía de interacción, por ejemplo para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3$  la oscilación es de 199.9 (HF) y 492.6 (MP2), por tanto, se analizó, a través de la energía de interacción, la correlación electrónica. A nivel HF los complejos ya están estabilizados (ver la Tabla 7, 8 y 9). Por lo cual, es evidente que el componente de correlación electrónica juega un papel importante, ya que cuando este término se incluye en los otros métodos, se obtiene una mayor energía de interacción, por tanto, un sistema más estable.

La magnitud de las energías de interacción varía para cada sistema. Los complejos  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}')_3]\text{-Hg}$  presentan energías de interacción que son prácticamente cero a nivel HF (0.5 kJ/mol (CO), 1.7 kJ/mol ( $\text{SO}_2$ ) y 2.1 kJ/mol (CN)); por tanto, los complejos no tienen una energía de interacción estable a nivel HF. Sin embargo, las energías de interacción a nivel MP2 y de los dos métodos a nivel DFT (PBE y B3LYP) dan cuenta de interacciones débiles. La energía de interacción es mayor para PBE que B3LYP, porque incluye correlación electrónica. Los resultados para MP2, están en el rango de interacciones de van der Waals, oscilando entre 62 kJ/mol y 88 kJ/mol.

En el complejo de  $[Pt_3(L)_3(L^*)_3]-Ti^+$  las energías son más cercanas a un enlace formal Pt-Ti, presentando fuerte oscilaciones en las energías de interacción. La magnitud de la energía de interacción varía entre 94 kJ/mol y 368 kJ/mol. Las tablas 10 a 12 muestran que los complejos presentan estabilidad a nivel HF. Los complejos con  $Ti^+$  presentan energías de interacción más largas que el Hg debido a que incluye interacciones dipolo-carga inducido, además, de la dispersión siempre presente.

En el caso del sistema  $[Pt_3(L)_3(L^*)_3]-H^+$  la magnitud de las afinidades protónicas (APs) obtenidas a partir de un enfoque supramolecular varía entre 204 kcal/mol y 266 kcal/mol dependiendo del método y clúster utilizados. Tales magnitudes están generalmente asociados con los enlaces covalentes cuando se compara con una afinidad protónica de otros compuestos tales como aminas [68]; los valores obtenidos para estos complejos están en el mismo intervalo, esto indicaría una estabilización orbital debido a la formación de grupos estables entre los  $[Pt_3(\mu-L)_3(L^*)_3]$  y los fragmentos de  $H^+$ .

#### **Análisis de población Natural de Enlace Orbital (NBO)**

Las tablas 14 a 16 muestran el análisis NBO para  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PH_3)_3]-MPH_3^+$ ,  $[Pt_3(\mu-CNH)_3(CNH)_3]-MPH_3^+$ ,  $[Pt_3(\mu-SO_2)_3(PH_3)_3]-MPH_3^+$  y  $MPH_3^+$  a nivel MP2. Estas tablas muestran las cargas atómicas y la configuración electrónica.

La carga del Au (+0.379) en  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PH_3)_3]-AuPH_3^+$  disminuye en comparación al electrófilo libre (+0.646),  $AuPH_3^+$ , lo que indica que el oro está

aceptando electrones. Del análisis de carga podemos aseverar que es el CO el dador, lo que demuestra el comportamiento de ácido de Lewis del fragmento. En el  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$  la carga del platino (-0.492) también disminuye en comparación al clúster de triplatino libre (-0.006), por lo que el platino de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$  está ganando electrones. Por tanto, la carga es transferida del clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$  hacia el fragmento electrófilo,  $\text{MPH}_3^+$ . El oro tiende a distribuir la carga transferida del CO en el incremento de su ocupación en los orbitales 6s y 6p.

Una situación similar ocurre con la Ag y Cu, la carga se transfiere desde el CO y la  $\text{PH}_3$  del  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$  hacia los fragmentos  $\text{AgPH}_3^+$  y  $\text{CuPH}_3^+$ , la disminución en las cargas de los átomos de los ligandos puentes es una muestra de transferencia de carga ligando-metal ( $\text{L}\rightarrow\text{M}$ ).

En el complejo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-AgPH}_3^+$  la carga del Ag (+0.538) disminuye en comparación al electrófilo libre (+0.859),  $\text{AgPH}_3^+$ , demostrando que la plata está aceptando electrones desde los ligandos  $\mu\text{-CN}$  y  $\text{CN}$ . De la misma forma, la carga del platino (-0.329) disminuye en comparación al clúster de triplatino libre (+0.140), indicando que el Pt de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-AgPH}_3^+$  está ganando electrones, lo que demuestra su comportamiento de ácido de Lewis. La carga es transferida hacia el fragmento electrófilo,  $\text{MPH}_3^+$ , desde el clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$ .

De igual manera sucede con el Au y Cu, la carga se transfiere desde el  $\mu$ -CN y CN del  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$  hacia los fragmentos  $\text{AuPH}_3^+$  y  $\text{CuPH}_3^+$ . La plata tiende a distribuir la carga transferida desde los ligandos en el incremento de su ocupación en los orbitales 5s, 5p y 6p.

El cobre del electrófilo libre,  $\text{CuPH}_3^+$ , acepta electrones desde  $\text{SO}_2$  y  $\text{PH}_3^+$  del clúster de triplatino,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$ ; la carga del Cu (+0.517) disminuye en  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-CuPH}_3^+$  comparando con el electrófilo libre (+0.829),  $\text{CuPH}_3^+$ . Así mismo, la carga del platino (-0.591) en  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-CuPH}_3^+$  disminuye en comparación al clúster de triplatino libre (-0,071), indicando que el Pt de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-CuPH}_3^+$  está ganando electrones. Se transfiere carga desde el clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  hacia el fragmento electrófilo,  $\text{CuPH}_3^+$ .

En los fragmentos de Au y Ag, la carga también se transfiere desde el  $\text{SO}_2$  y la  $\text{PH}_3^+$  del  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  hacia los fragmentos  $\text{AuPH}_3^+$  y  $\text{AgPH}_3^+$ .

En general, el flujo de carga que proviene de distintos ligandos ( $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CN}$  y  $\text{PH}_3$ ) va en orden ascendente: cobre, plata y finalmente oro. Para todos los sistemas la población gruesa por átomo muestra cambios en el enlace entre los fragmentos del metal debido a la transferencia electrónica. Por tanto, el efecto real es una transferencia de carga inductiva del *core* del triplatino, por lo que el platino compensa la deficiencia electrónica atrayendo carga de los ligandos.

**Tabla 14.** Análisis NBO, a nivel MP2, para complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$  (M = Au, Ag, Cu).

Sistema	átomo	carga	configuración electrónica
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AgPH}_3^+$	Ag	+0.555	$5s^{0.33} 4d^{9.92} 5p^{0.08} 6p^{0.12}$
	Pt	-0.494	$6s^{0.56} 5d^{9.30} 6p^{0.63} 6d^{0.01}$
	P	+0.436	$3s^{1.31} 3p^{3.20} 3d^{0.05} 4p^{0.01}$
	C	+0.654	$2s^{1.14} 2p^{2.14} 3s^{0.03} 3p^{0.03} 3d^{0.01}$
	O	-0.574	$2s^{1.68} 2p^{4.87} 3d^{0.02}$
	H	+0.014	$1s^{0.98}$
	P	+0.129	$3s^{1.41} 3p^{3.41} 3d^{0.04} 4p^{0.01}$
	H	+0.030	$1s^{0.97}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$	Au	+0.379	$6s^{0.59} 5d^{9.83} 6p^{0.21}$
	Pt	-0.492	$5d^{9.29} 6p^{0.06} 7s^{0.55} 7p^{0.60}$
	P	+0.438	$3s^{1.31} 3p^{3.20} 3d^{0.05} 4p^{0.01}$
	C	+0.663	$2s^{1.13} 2p^{2.14} 3s^{0.03} 3p^{0.03} 3d^{0.01}$
	O	-0.572	$2s^{1.68} 2p^{4.86} 3d^{0.02}$
	H	+0.017	$1s^{0.98}$
	P	+0.255	$3s^{1.36} 3p^{3.32} 3d^{0.05} 4p^{0.01}$
	H	+0.030	$1s^{0.97}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-CuPH}_3^+$	Cu	+0.325	$4s^{0.49} 3d^{9.70} 4p^{0.34} 5s^{0.01} 4d^{0.12} 5p^{0.02} 4f^{0.02} 5d^{0.01} 5f^{0.01}$
	Pt	-0.521	$6s^{0.66} 5d^{8.97} 6p^{0.71} 7s^{0.01} 5f^{0.11} 6d^{0.07} 7p^{0.02}$
	P	+0.412	$3s^{1.29} 3p^{3.20} 3d^{0.07} 4p^{0.02}$
	C	+0.469	$2s^{1.09} 2p^{2.35} 3s^{0.02} 3p^{0.05} 3d^{0.02}$
	O	-0.372	$2s^{1.67} 2p^{4.63} 3p^{0.03} 3d^{0.03}$
	H	+0.045	$1s^{0.95}$
	P	+0.175	$3s^{1.37} 3p^{3.36} 3d^{0.08} 4p^{0.02}$
	H	+0.045	$1s^{0.95}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$	Pt	-0.006	$6s^{0.64} 5d^{9.32} 7p^{0.02}$
	P	0.276	$3s^{1.40} 3p^{3.25} 4s^{0.01} 3d^{0.05} 4p^{0.02}$
	C	0.393	$2s^{1.31} 2p^{2.22} 3s^{0.03} 3p^{0.04} 3d^{0.01}$
	O	-0.628	$2s^{1.69} 2p^{4.91} 3p^{0.01} 3d^{0.02}$
	H	-0.011	$1s^{1.01}$

**Tabla 15** Análisis NBO, para complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-MPH}_3^+$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$  (M = Au, Ag, Cu), a nivel MP2.

Sistema	átomo	carga	configuración electrónica
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-AuPH}_3^+$	Au	+0.363	$6s^{0.59} 5d^{9.82} 6p^{0.10} 7p^{0.14}$
	Pt	-0.325	$6s^{0.53} 5d^{9.18} 6p^{0.06} 5f^{0.01} 7p^{0.56}$
	P	+0.260	$3s^{1.36} 3p^{3.31} 3d^{0.05} 4p^{0.01}$
	C	+0.533	$2s^{1.17} 2p^{2.24} 3s^{0.03} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.720	$2s^{1.30} 2p^{4.41}$
	C	+0.390	$2s^{1.11} 2p^{2.45} 3s^{0.02} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.741	$2s^{1.28} 2p^{4.45} 3p^{0.01}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-AgPH}_3^+$	Ag	+0.538	$5s^{0.33} 4d^{9.92} 5p^{0.10} 6p^{0.13} 6d^{0.01}$
	Pt	-0.329	$6s^{0.54} 5d^{9.19} 6p^{0.38} 5f^{0.01} 7p^{0.22}$
	P	+0.139	$3s^{1.41} 3p^{3.39} 3d^{0.04} 4p^{0.01}$
	C	+0.533	$2s^{1.17} 2p^{2.24} 3s^{0.03} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.723	$2s^{1.30} 2p^{4.41}$
	C	+0.381	$2s^{1.11} 2p^{2.46} 3s^{0.02} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.743	$2s^{1.28} 2p^{4.45} 3p^{0.01}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-CuPH}_3^+$	Cu	+0.486	$4s^{0.33} 3d^{9.93} 4p^{0.26}$
	Pt	-0.324	$5d^{9.19} 6p^{0.05} 7s^{0.54} 5f^{0.01} 7p^{0.55}$
	P	+0.169	$3s^{1.40} 3p^{3.37} 3d^{0.04} 4p^{0.01}$
	C	+0.534	$2s^{1.17} 2p^{2.24} 3s^{0.03} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.720	$2s^{1.30} 2p^{4.41}$
	C	+0.380	$2s^{1.11} 2p^{2.46} 3s^{0.02} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.740	$2s^{1.28} 2p^{4.45} 3p^{0.01}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$	Pt	+0.140	$5d^{9.19} 7s^{0.64} 6d^{0.01}$
	C	+0.365	$2s^{1.30} 2p^{2.27} 3s^{0.03} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.789	$2s^{1.30} 2p^{4.48} 3s^{0.01}$
	C	+0.158	$2s^{1.25} 2p^{2.52} 3s^{0.02} 3p^{0.03} 3d^{0.01}$
	N	-0.804	$2s^{1.28} 2p^{4.51} 3p^{0.01}$

**Tabla 16** Análisis NBO, a nivel MP2, para complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  y  $\text{MPH}_3^+$  (M = Au, Ag, Cu).

Sistema	átomo	carga	configuración electrónica
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AgPH}_3^+$	Ag	+0.560	$5s^{0.31} 4d^{9.93} 5p^{0.08} 6p^{0.12}$
	Pt	-0.593	$6s^{0.60} 5d^{9.28} 6p^{0.68} 5f^{0.01} 6d^{0.02}$
	P	+0.437	$3s^{1.30} 3p^{3.20} 3d^{0.05} 4p^{0.01}$
	S	+1.993	$3s^{1.24} 3p^{2.60} 4s^{0.01} 3d^{0.13} 4p^{0.02}$
	O	-0.953	$2s^{1.83} 2p^{5.09} 3d^{0.01}$
	H	+0.038	$1s^{0.95}$
	P	+0.117	$3s^{1.41} 3p^{3.42} 3d^{0.04} 4p^{0.01}$
	H	+0.034	$1s^{0.96}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$	Au	+0.389	$6s^{0.57} 5d^{9.84} 6p^{0.20} 6d^{0.01}$
	Pt	-0.593	$6s^{0.59} 5d^{9.27} 6p^{0.70} 5f^{0.01} 6d^{0.02} 8s^{0.01}$
	P	+0.438	$3s^{1.30} 3p^{3.20} 3d^{0.05} 4p^{0.01}$
	S	+1.997	$3s^{1.24} 3p^{2.60} 4s^{0.01} 3d^{0.13} 4p^{0.02}$
	O	-0.949	$2s^{1.83} 2p^{5.11} 3d^{0.01}$
	H	+0.046	$1s^{0.95}$
	P	+0.248	$3s^{1.36} 3p^{3.33} 3d^{0.05} 4p^{0.01}$
	H	+0.036	$1s^{0.96}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-CuPH}_3^+$	Cu	+0.517	$4s^{0.32} 3d^{9.94} 4p^{0.22} 5d^{0.01}$
	Pt	-0.591	$6s^{0.60} 5d^{9.28} 6p^{0.68} 5f^{0.01} 6d^{0.01} 7p^{0.01}$
	P	+0.438	$3s^{1.30} 3p^{3.20} 3d^{0.05} 4p^{0.01}$
	S	+1.993	$3s^{1.24} 3p^{2.60} 4s^{0.01} 3d^{0.13} 4p^{0.02}$
	O	-0.950	$2s^{1.83} 2p^{5.11} 3d^{0.01}$
	H	+0.039	$1s^{0.95}$
	P	+0.138	$3s^{1.40} 3p^{3.41} 3d^{0.04} 4p^{0.01}$
	H	+0.031	$1s^{0.97}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$	Pt	-0.071	$6s^{0.68} 5d^{9.30} 6p^{0.01} 5f^{0.01} 6d^{0.01} 7p^{0.04}$
	P	+0.265	$3s^{1.39} 3p^{3.27} 4s^{0.01} 3d^{0.05} 4p^{0.02}$
	S	+1.723	$3s^{1.37} 3p^{2.72} 4s^{0.03} 3d^{0.14} 4p^{0.03}$
	O	-0.983	$2s^{1.84} 2p^{5.14} 3d^{0.01}$
	H	+0.015	$1s^{0.98}$

Las cargas atómicas y la configuración electrónica para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-M}$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-M}$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-M}$  y  $\text{M}$  ( $\text{M} = \text{TI}^+$  y  $\text{Hg}$ ) se obtuvo del análisis de población NBO, a nivel MP2. Los datos son resumidos en las tablas 17 a 19.

En el talio prácticamente no hay cambio, ya que está aceptando una pequeñísima carga (+0,983) del CO y el P en  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-TI}^+$ , la que disminuye en comparación al electrófilo libre (+1),  $\text{TI}^+$ . La carga del platino (-0.650) también disminuye en el  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-TI}^+$ , en comparación al clúster de triplatino libre (-0.006), por lo que el platino está ganando electrones. Por lo cual, el talio distribuye la carga transferida del clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$  hacia el metal,  $\text{TI}^+$ . En el caso del Hg, este pierde electrones, ya que su carga (+0.328) aumenta en comparación con el metal libre (0); el platino disminuyendo su carga, aceptando electrones desde el carbono y el Hg.

En  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-TI}^+$  la carga del TI (+0.956) disminuye en comparación al electrófilo libre, demostrando que el talio está aceptando electrones de los ligandos. Así mismo, la carga del platino (-0.433) en  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-TI}^+$  disminuye en comparación al clúster de triplatino libre (+0.140), indicando que el Pt está ganando electrones. La carga es transferida hacia el metal,  $\text{TI}^+$ , desde el clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$ . En  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Hg}$  el Hg aumenta su carga debido a que pierde electrones, el platino (-0.433) acepta electrones, disminuyendo su carga (+0.140); lo que indica que la carga se trasfiere hacia el platino desde el ligando C y el metal Hg.

El talio del electrófilo libre,  $Tl^+$ , pierde electrones en  $[Pt_3(\mu-SO_2)_3(PH_3)_3]-Tl^+$ . La carga del  $Tl^+$  (+1.036) aumenta comparando con el electrófilo libre (+1). Por el contrario, la carga del platino (-0.692) en  $[Pt_3(\mu-SO_2)_3(PH_3)_3]-Tl^+$  disminuye en comparación al clúster de triplatino libre (-0.071), indicando que el platino de  $[Pt_3(\mu-SO_2)_3(PH_3)_3]-Tl^+$  está ganando electrones. Por tanto, la carga se transfiere desde el metal y los ligandos  $SO_2$  y  $PH_3$ , hacia el platino. De igual forma ocurre para  $[Pt_3(\mu-SO_2)_3(PH_3)_3]-Hg$ . El metal, Hg, transfiere carga hacia el platino, al igual que sus ligandos.

El talio tiende a distribuir la carga transferida desde los ligandos en el incremento de su ocupación en los orbitales 6p. El mercurio distribuye su carga en los mismos orbitales del clúster libre, manteniéndose casi inerte la ocupación del orbital 6s y aumentando levemente la 6p

**Tabla 17** Análisis NBO, a nivel MP2, para complejos  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PH_3)_3]-M$ , y M (M= Hg,  $Tl^+$ ).

Sistema	átomo	carga	configuración electrónica
$[Pt_3(\mu-CO)_3(PH_3)_3]-Tl^+$	Tl	+0.9833	6s <sup>1.69</sup> 6p <sup>0.33</sup> 7s <sup>0.01</sup> 5f <sup>0.10</sup> 6d <sup>0.03</sup> 7p <sup>0.03</sup>
	Pt	-0.6504	6s <sup>0.69</sup> 5d <sup>8.97</sup> 6p <sup>0.80</sup> 7s <sup>0.01</sup> 5f <sup>0.11</sup> 6d <sup>0.08</sup> 7p <sup>0.02</sup>
	P	+0.4184	3s <sup>1.29</sup> 3p <sup>3.20</sup> 3d <sup>0.07</sup> 4p <sup>0.02</sup>
	C	+0.4590	2s <sup>1.09</sup> 2p <sup>2.36</sup> 3s <sup>0.02</sup> 3p <sup>0.05</sup> 3d <sup>0.02</sup>
	O	-0.3652	2s <sup>1.67</sup> 2p <sup>4.63</sup> 3p <sup>0.03</sup> 3d <sup>0.03</sup>
$[Pt_3(\mu-CO)_3(PH_3)_3]-Hg$	Hg	+0.3279	6s <sup>1.58</sup> 5d <sup>9.98</sup> 6p <sup>0.12</sup>
	Pt	-0.6145	6s <sup>0.55</sup> 5d <sup>9.30</sup> 6p <sup>0.77</sup> 5f <sup>0.01</sup>
	P	+0.4664	2s <sup>1.68</sup> 2p <sup>4.90</sup> 3p <sup>0.01</sup> 3d <sup>0.02</sup>
	C	+0.6605	2s <sup>1.13</sup> 2p <sup>2.14</sup> 3s <sup>0.02</sup> 3p <sup>0.04</sup> 3d <sup>0.01</sup>
	O	-0.6093	2s <sup>1.68</sup> 2p <sup>4.90</sup> 3p <sup>0.01</sup> 3d <sup>0.02</sup>
$Tl^+$	Tl	+1.00	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>0</sup>
Hg	Hg	0.00	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>0</sup>

**Tabla 18** Análisis NBO, a nivel MP2, para complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-M}$ , (M= Hg,  $\text{TI}^+$ ).

Sistema	átomo	carga	configuración electrónica
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-TI}^+$	Tl	+0.956	$6s^{1.81} 6p^{0.24}$
	Pt	-0.433	$6s^{0.55} 5d^{9.21} 6p^{0.67} 5f^{0.01}$
	C	+0.537	$2s^{1.16} 2p^{2.25} 3s^{0.02} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.709	$2s^{1.30} 2p^{4.40}$
	C	+0.375	$2s^{1.11} 2p^{2.47} 3s^{0.02} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.730	$2s^{1.28} 2p^{4.44} 3p^{0.01}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Hg}$	Hg	+0.254	$6s^{1.63} 5d^{9.98} 6p^{0.14}$
	Pt	-0.433	$5d^{9.17} 6p^{0.73} 7s^{0.53} 5f^{0.01}$
	C	+0.562	$2s^{1.17} 2p^{2.22} 3s^{0.02} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.769	$2s^{1.29} 2p^{4.47}$
	C	+0.396	$2s^{1.11} 2p^{2.44} 3s^{0.02} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.780	$2s^{1.27} 2p^{4.49} 3p^{0.01}$

**Tabla 19** Análisis NBO, a nivel MP2, para complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-M}$ , (M= Hg,  $\text{TI}^+$ ).

Sistema	átomo	carga	configuración electrónica
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-TI}^+$	Tl	+1.036	$6s^{1.81} 6p^{0.15} 7s^{0.01}$
	Pt	-0.692	$6s^{0.61} 5d^{9.30} 6p^{0.74} 5f^{0.01} 6d^{0.01} 7p^{0.01}$
	P	+0.435	$3s^{1.30} 3p^{3.21} 3d^{0.05} 4p^{0.01}$
	S	+1.982	$3s^{1.24} 3p^{2.61} 4s^{0.01} 3d^{0.13} 4p^{0.02}$
	O	-0.924	$2s^{1.83} 2p^{5.08} 3d^{0.01}$
	$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$	Hg	+0.316
Pt		-0.672	$6s^{0.57} 5d^{9.28} 6p^{0.79} 5f^{0.01} 6d^{0.01}$
P		+0.452	$3s^{1.30} 3p^{3.19} 3d^{0.05} 4p^{0.01}$
S		+1.973	$3s^{1.24} 3p^{2.62} 4s^{0.01} 3d^{0.13} 4p^{0.02}$
O		-0.963	$2s^{1.83} 2p^{5.12}$

La tabla 20 muestra el análisis de la población (NBO) basado en la densidad MP2 de los clúster. La disminución de la carga atómica, H, se puede distinguir

en todos los clúster con ( $\mu_3$ -H), los que adquieren una elevada densidad de carga, así como el  $\text{Pt}_3$  disminuye en la misma proporción. Por lo tanto, la carga es transferida del clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$  hacia el  $\text{H}^+$  cuando se forma  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-H})]^+$ . El flujo de carga proviene de los ligando unidos al  $\text{Pt}_3$ . La población bruta por capa de átomo muestra cambios en el enlace entre los fragmentos, debido a la transferencia de electrones. Entonces, el efecto real es en parte una transferencia de carga inductiva, donde el protón retira carga del  $\text{Pt}_3$ , éste a su vez compensa la deficiencia de electrones retirándolos de los ligandos. La carga sobre el  $\text{Pt}_3$  depende del clúster y sus ligandos.

**Tabla 20** Análisis NBO, a nivel B3YP para complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-H}^+$ . (L= CO,  $\text{SO}_2$ , CNH;  $\text{L}' = \text{PH}_3$ , CNH)

Sistema	átomo	Carga	configuración electrónica
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3(\mu_3\text{-H})]^+$	Pt	-0.3086	$6s^{0.59} 5d^{9.22} 6p^{0.03} 7p^{0.47}$
	C	+0.5202	$2s^{1.16} 2p^{2.26} 3s^{0.02} 3p^{0.03} 3d^{0.01}$
	O	-0.4251	$2s^{1.68} 2p^{4.73} 3d^{0.01}$
	P	+0.3367	$3s^{1.35} 3p^{3.27} 3d^{0.03} 4p^{0.01}$
	H	+0.1033	$1s^{0.89} 2s^{0.01}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3(\mu_3\text{-H})]^+$	Pt	-0.4414	$6s^{0.62} 5d^{9.27} 6p^{0.52} 6d^{0.01} 7p^{0.01}$
	S	+1.7789	$3s^{1.32} 3p^{2.74} 4s^{0.01} 3d^{0.12} 4p^{0.03}$
	O	-0.7993	$2s^{1.84} 2p^{4.95}$
	P	+0.3459	$3s^{1.35} 3p^{3.26} 3d^{0.03} 4p^{0.01}$
	H	+0.0525	$1s^{0.94} 2s^{0.01}$
$[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3(\mu_3\text{-H})]^+$	Pt	-0.1253	$6s^{0.58} 5d^{9.10} 6p^{0.45}$
	C	+0.4212	$2s^{1.14} 2p^{2.38} 3s^{0.03} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.5935	$2s^{1.28} 2p^{4.30}$
	C	+0.2767	$2s^{1.13} 2p^{2.54} 3s^{0.02} 3p^{0.02} 3d^{0.01}$
	N	-0.5909	$2s^{1.27} 2p^{4.31} 3p^{0.01}$
	H	+0.0546	$1s^{0.94} 2s^{0.01}$



## Análisis Orbitales Moleculares y Espectros Electrónicos

### a. Analogía Isolobal

Las figuras 43, 47 y 48 muestran las energías de los orbitales moleculares fronteras para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-MPH}_3$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$  con  $M = \text{Au, Ag, Cu}$ , a nivel B3LYP.

Debido a que los fragmentos  $\text{MPH}_3^+$  ( $M = \text{Au, Ag, Cu}$ ) son isolobales, el diagrama de los orbitales moleculares fronteras de los niveles energéticos son muy similares para los tres complejos de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$  ( $M = \text{Au, Ag, Cu}$ ). Para estos sistemas el gap HOMO – LUMO en el diagrama de orbitales moleculares frontera es aproximadamente 7.9 eV (figura 43). La figura 44 muestra la similitud en el diagrama de contorno del orbital molecular, la semejanza en la forma de los orbitales moleculares con sus simetrías frontera se ve en la figura 45 y 46.

Para los complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-MPH}_3^+$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$ ; ocurre lo mismo que para los complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$ , debido a que trabajamos con los mismos fragmentos isolobales,  $M = \text{Au, Ag, Cu}$ . El gap HOMO – LUMO en el diagrama de orbitales moleculares frontera para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-MPH}_3^+$  con  $M = \text{Au, Ag, Cu}$  es aproximadamente 6.5 eV (figura 47). Para los complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$  el gap HOMO – LUMO en el diagrama de orbitales moleculares frontera es 8.7 eV (figura 48).

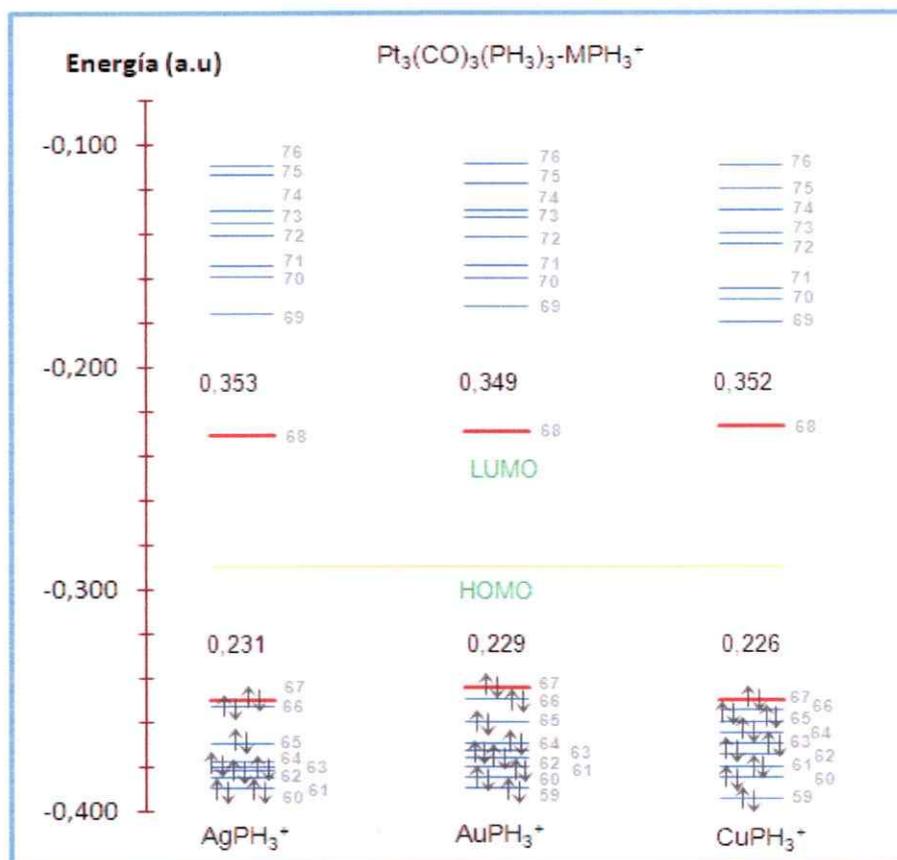
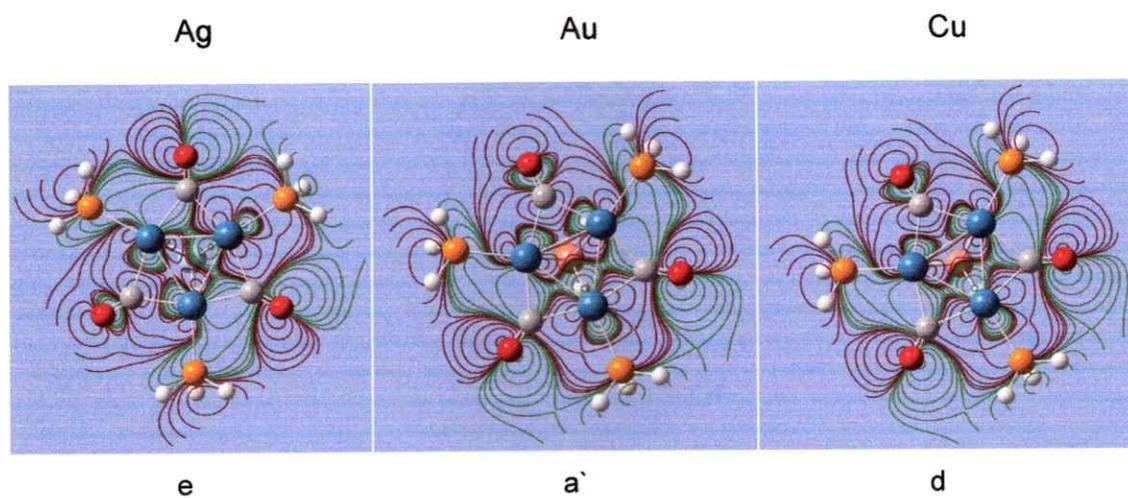


Figura 43

Diagrama orbital molecular frontera para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$  con  $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ .  
Energía en unidades atómicas, los valores mostrados corresponden al HOMO y LUMO de los respectivos complejos.

## HOMO 67



## LUMO 68

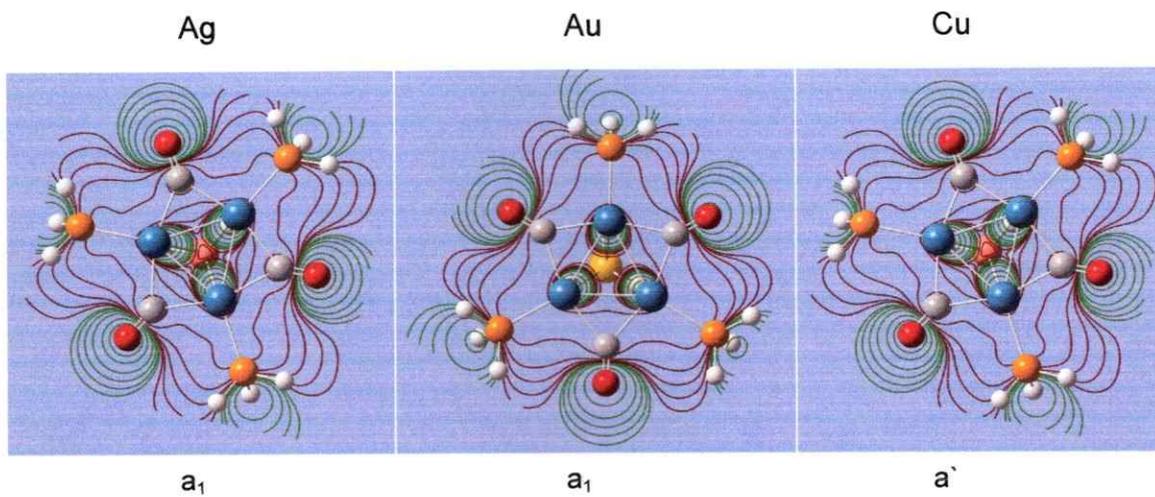


Figura 44  
 Diagrama contorno del orbital molecular HOMO y LUMO para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$   
 con  $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ .

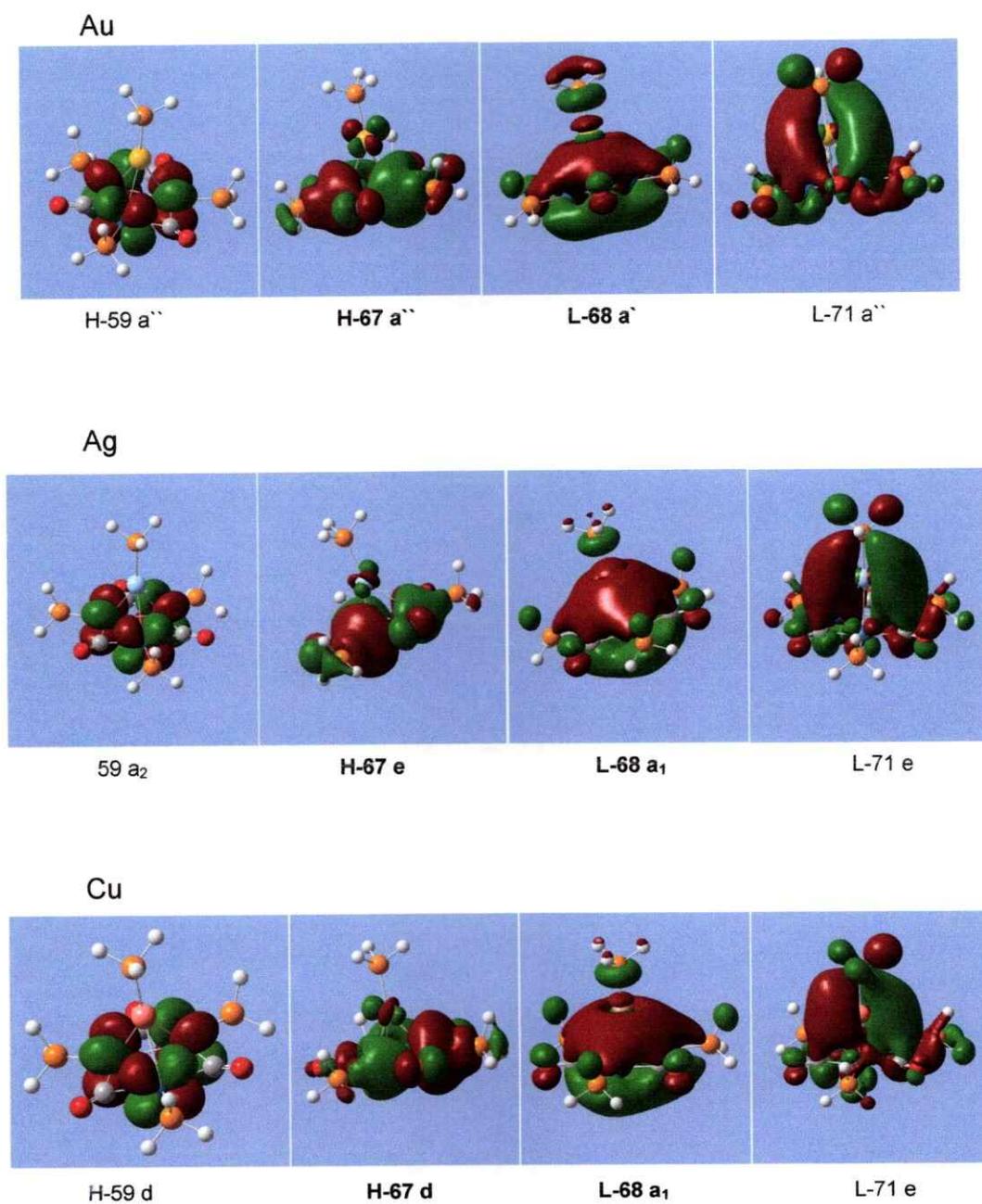
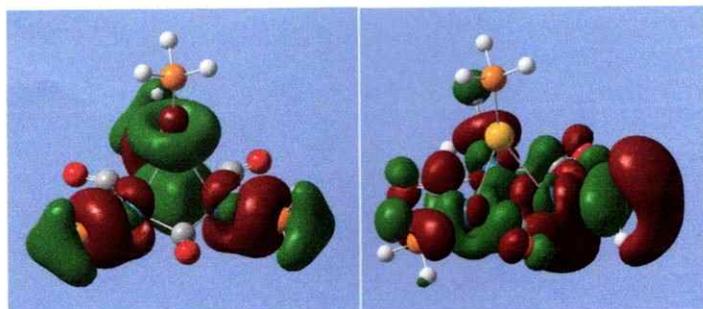


Figura 45  
 Forma del orbital molecular para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPh}_3^+$  con  $\text{M}=\text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ .

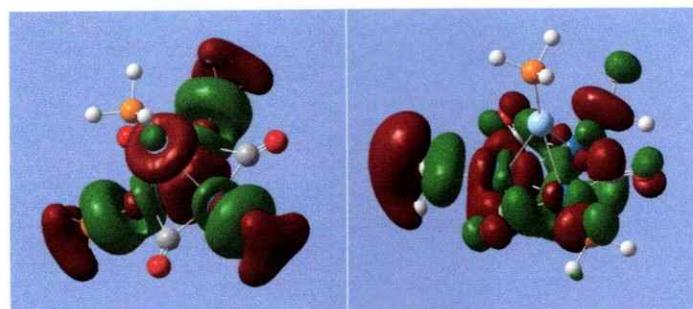
Au



H-62 a'

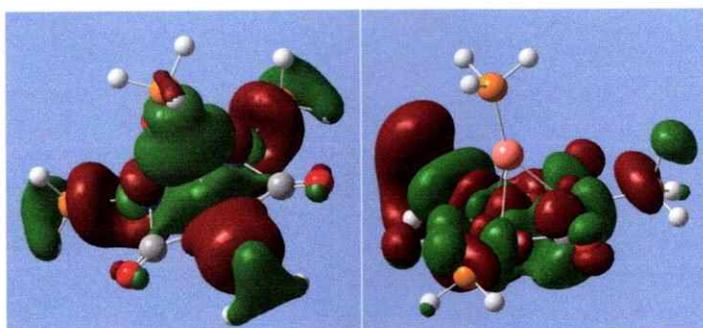
L-73 a'

Ag

64 a<sub>1</sub>

L-73 a'

Cu



H-63 d

L-73 e

Figura 46

Forma del orbital molecular enlazante y antienlazante para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$   
con  $M = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ .

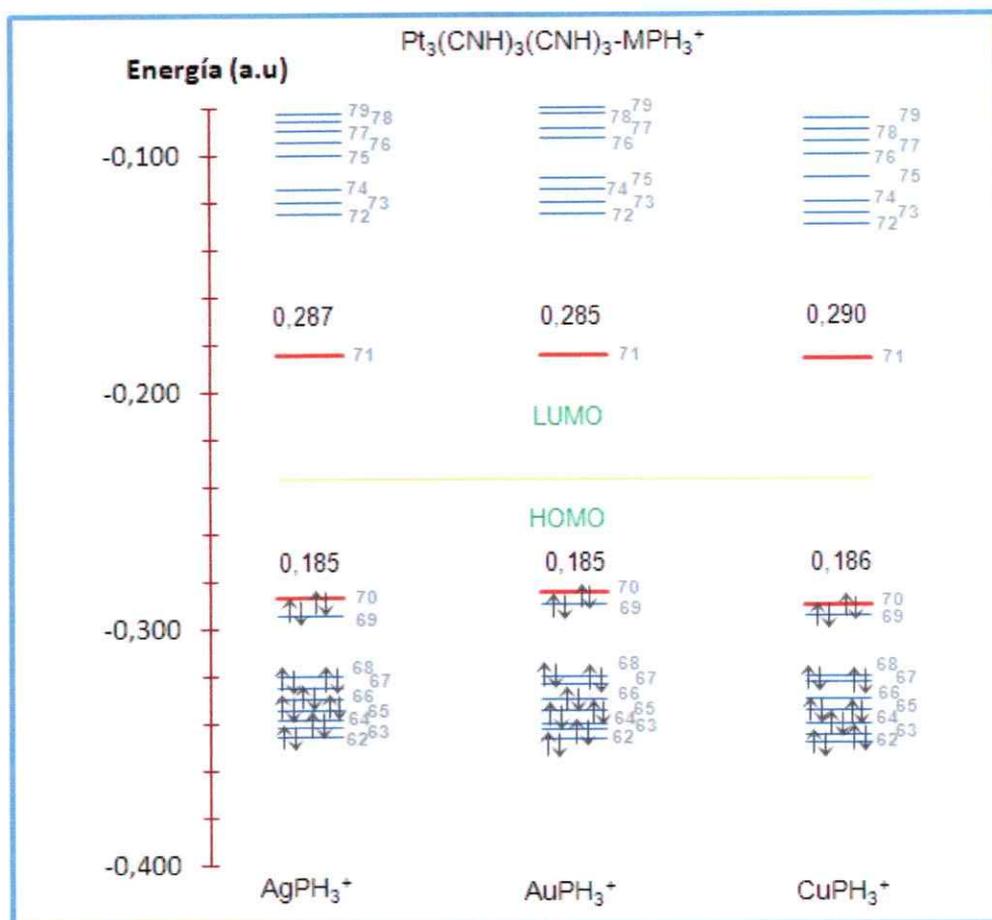


Figura 47

Diagrama orbital molecular frontera para  $[\text{Pt}_3(\text{CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-MPH}_3^+$  con  $M = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ . Energía en unidades atómicas, los valores mostrados corresponden al HOMO y LUMO de los respectivos complejos.

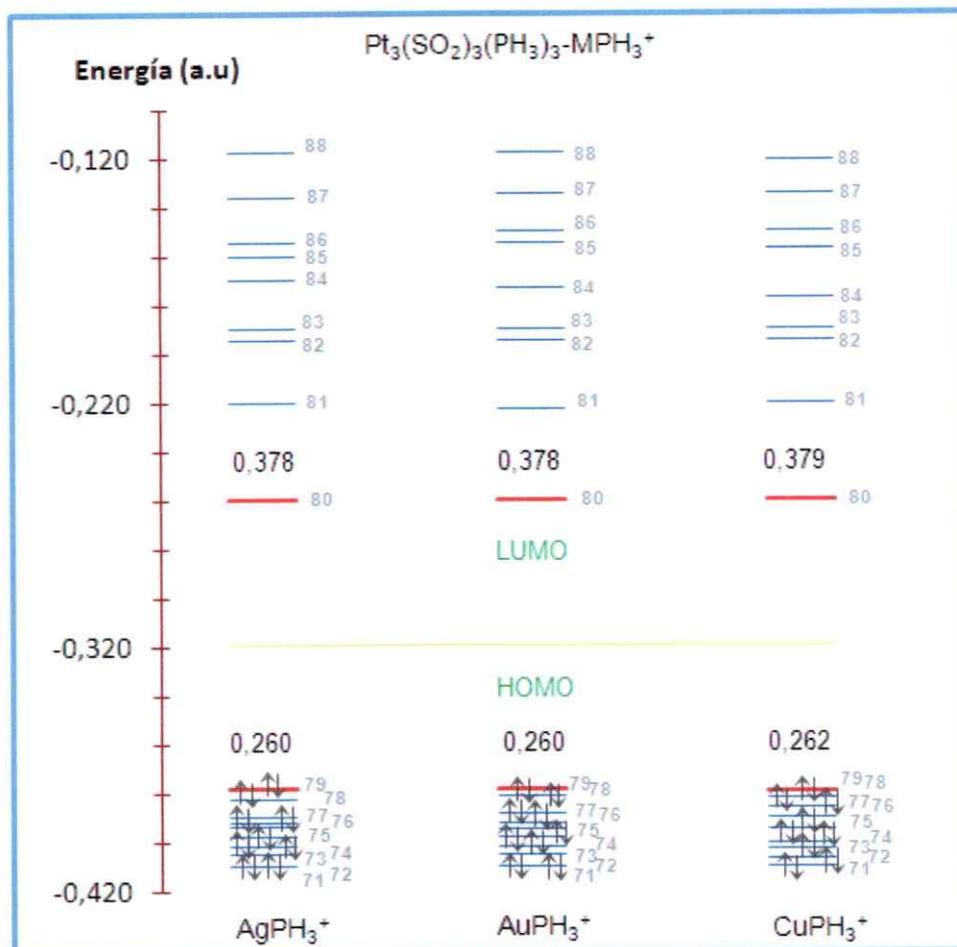


Figura 48

Diagrama orbital molecular frontera para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-MPH}_3^+$  con  $M = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ . Energía en unidades atómicas, los valores mostrados corresponden al HOMO y LUMO de los respectivos complejos.

b.  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-MPH}_3^+$

Con el propósito de establecer el tipo de interacción en la formación del enlace existente entre el clúster de triplatino,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$  con  $\text{L} = \text{CO}, \text{CNH}, \text{SO}_2$ ;  $\text{L}' = \text{CNH}, \text{PH}_3$ , y el fragmento electrófilo,  $\text{AuPH}_3^+$ , se analiza el diagrama de orbitales moleculares frontera del complejo formado  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-AuPH}_3^+$ . Las figuras 49, 56 y 60 muestran los diagramas de los orbitales moleculares frontera para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-AuPH}_3^+$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$ , a nivel MP2. El complejo de platino se ubica al lado izquierdo en el diagrama y el fragmento de  $\text{AuPH}_3^+$  se ubica en el derecho; el centro del diagrama corresponde a los orbitales moleculares para los complejos de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-AuPH}_3^+$  con  $\text{L} = \text{CO}, \text{CNH}, \text{SO}_2$  y  $\text{L}' = \text{CNH}, \text{PH}_3$ .

Los datos de los espectros teóricos se muestran en las Tablas 21 a 23, las bandas en verde, en la columna excitación, indican un estado degenerado y las rojas indican una transición Pt-M. Las figuras 50 a 55, 57-59, 61 a 62 muestran los espectros teóricos para los complejos y los orbitales moleculares de las transiciones, los cuales muestran un corrimiento con respecto a los espectros patrones, figuras 37 a 39.

El espectro electrónico de los complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Au}(\text{PH}_3)^+$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Cu}(\text{PH}_3)^+$ ; junto a sus orbitales moleculares, correspondientes a la transición D, se muestran en las figuras 50, 52, 54, 57 a 59, 61 y 62.

En el diagrama de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$ , figura 49, cuatro orbitales presentan interacción fuerte:  $61a_1$ ,  $65a_1$ ,  $72a_2$  y  $75a_1$ , en estos orbitales se genera el enlace mediante los orbitales enlazantes  $61a_1$ ,  $65a_1$  y los antienlazantes  $72a_2$ ,  $75a_1$ , en el orbital 61 se observa una densidad “ $sd_{xy}$ ” entre el Pt y Au; de igual forma se observa en el orbital 65 una densidad “ $pd_{xy}$ ”. A diferencia de los orbitales 72 al 75 donde no existe una densidad orbital enlazante entre estos metales, ésto indica claramente un enlace a través de interacción orbital.

El espectro electrónico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Au}(\text{PH}_3)^+$ , figura 50, además de las bandas A, B y C, correspondiente al clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ , presenta una banda D, que corresponde a la formación de un aducto estable entre el triplatino y el fragmento metálico:  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Au}(\text{PH}_3)^+$ , lo que se traduce en un enlace covalente. Esta banda, aparece a los 258 nm, y corresponde a una transferencia de carga tiene un carácter de metal-metal a ligando (MMLCT); principalmente es una transición electrónica de transferencia de carga entre los orbitales moleculares 50 ( $d_{\text{Pt}}$ ,  $(\sigma+d)_{\text{Au}}$ ) y 68 ( $(\sigma+\pi+d)_{\text{Pt}}$ ,  $(\sigma+\pi+d)_{\text{Au}}$ ,  $(\sigma+\pi)$ ), figura 51.

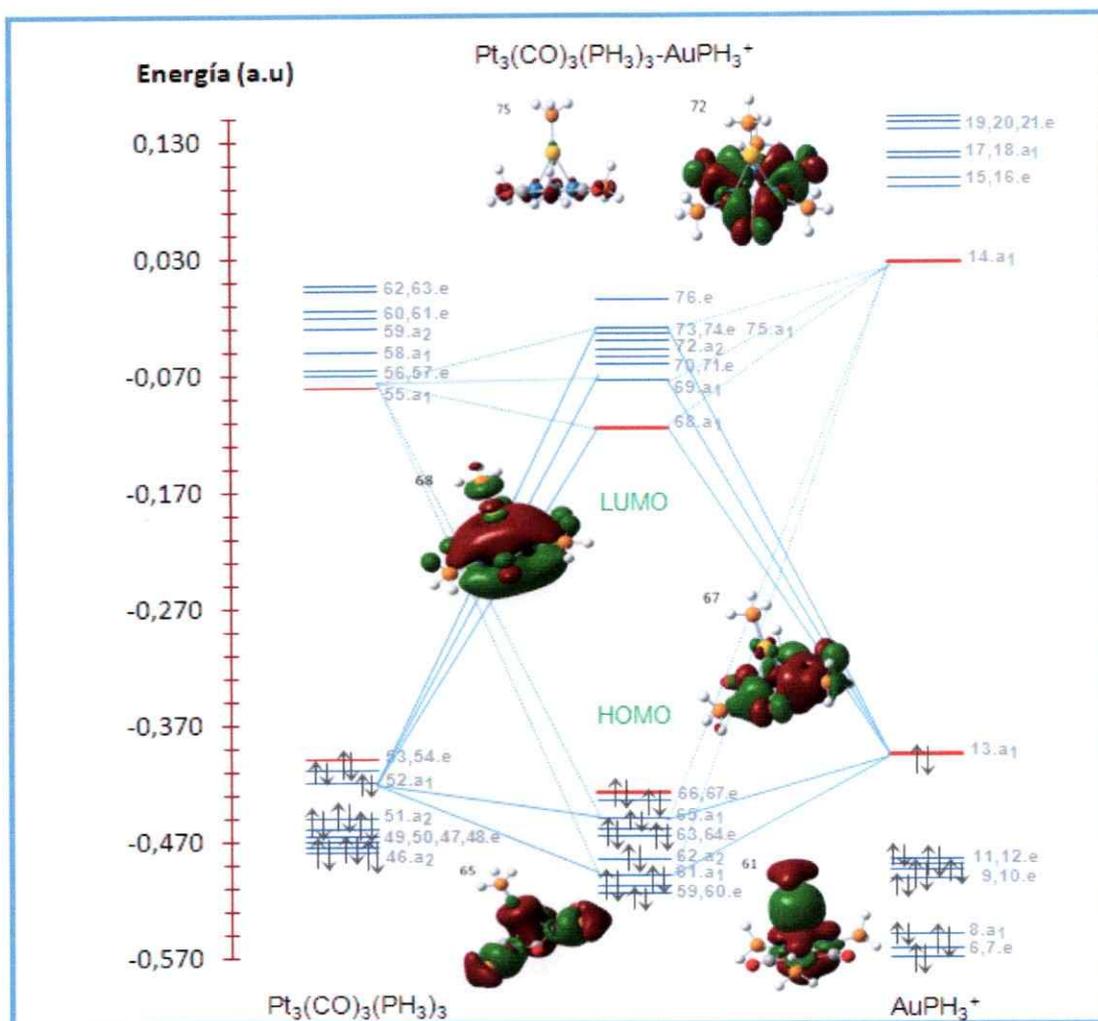


Figura 49

Diagrama orbital molecular frontera para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$ , a nivel MP2.  
Energía en unidades atómicas

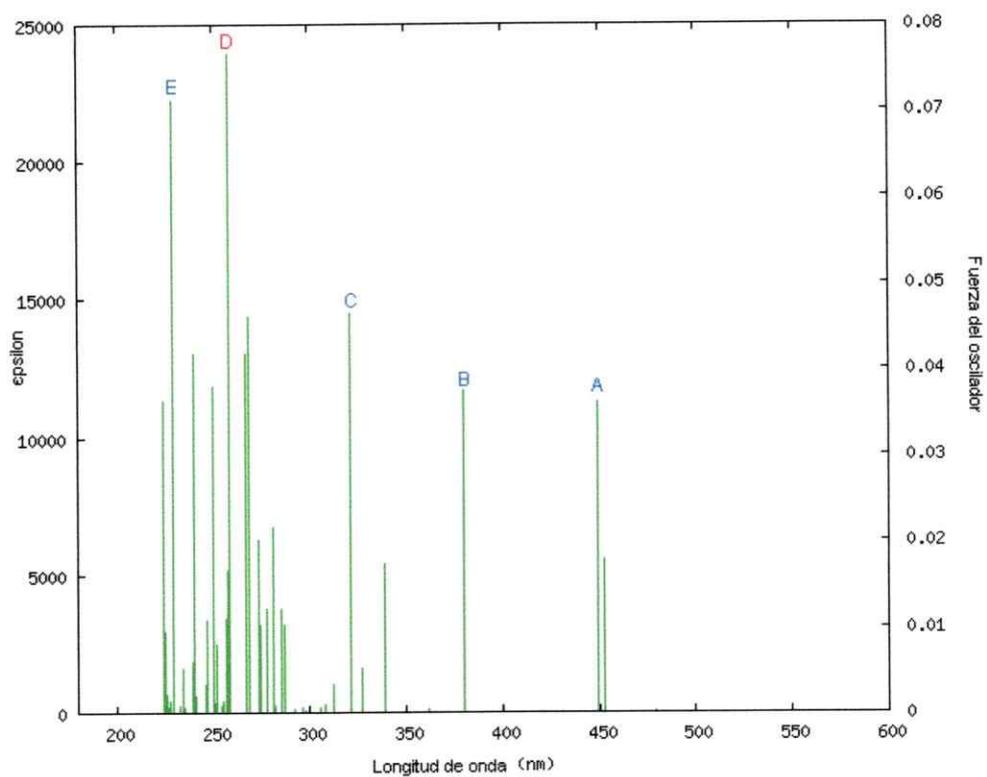


Figura 50  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$ , a nivel PBE

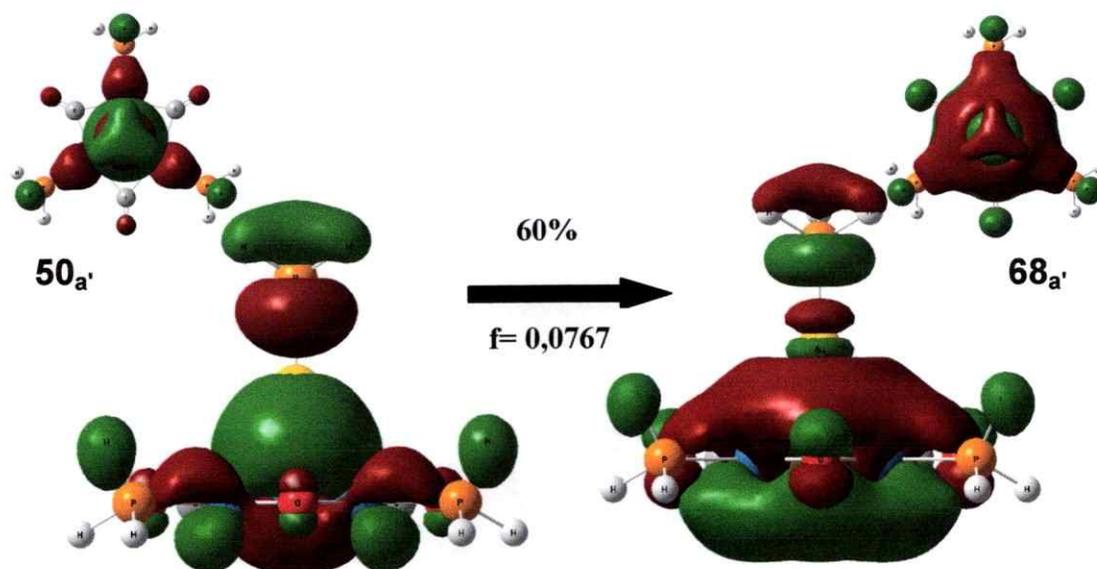


Figura 51  
Orbitales moleculares, transición D de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Au}(\text{PH}_3)^+$ .  
Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral.

De la misma forma, que con el fragmento de oro, además de las bandas A, B y C, correspondiente al clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ , el espectro electrónico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Cu}(\text{PH}_3)^+$ , figura 52, presenta una banda D; dicha banda corresponde a la formación del aducto estable:  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Cu}(\text{PH}_3)^+$ . La banda D, aparece a los 241 nm, y corresponde principalmente a una transición electrónica de transferencia de carga de carácter metal-metal a ligando entre los orbitales moleculares 48 ( $d_{\text{Pt}}$ ,  $(\sigma+\pi)_{\text{Cu}}$ )  $\rightarrow$  68 ( $(\pi+d)_{\text{Pt}}$ ,  $(\sigma+\pi+d)_{\text{Cu}}$ ,  $(\sigma+\pi)$ ), figura 53.

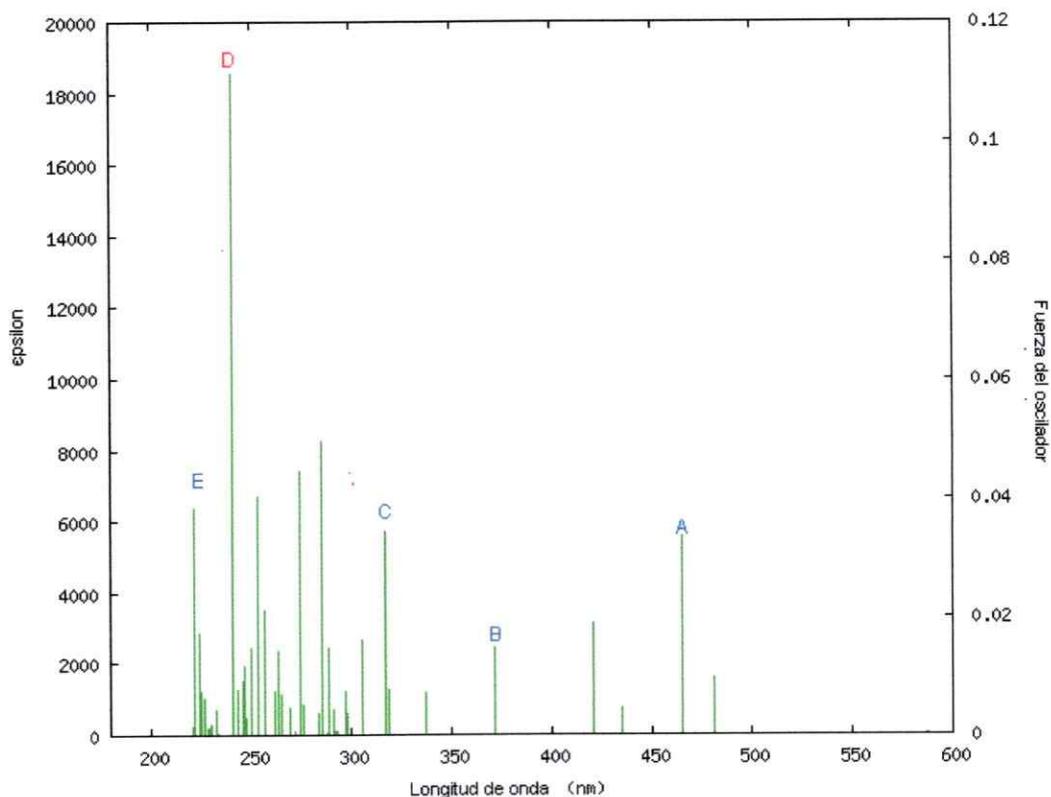


Figura 52  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Cu}(\text{PH}_3)^+$ , a nivel PBE

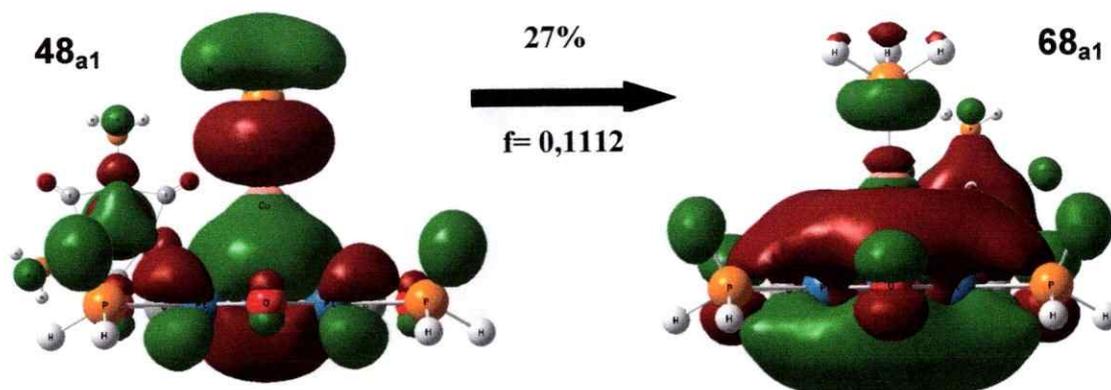


Figura 53  
Orbitales moleculares, transición D de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Cu}(\text{PH}_3)^+$ .  
Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral.

El espectro electrónico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+$ , figura 54, presenta una gran banda asociada a la interacción Pt–Ag, además de las bandas A, B y C, correspondiente al clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ . Esta gran banda, denominada D, aparece a los 248 nm, y corresponde principalmente a una transición electrónica de transferencia de carga, metal-metal a ligando (MMLCT), entre los orbitales moleculares 50 ( $d_{\text{Pt}}$ ,  $(\sigma+d)_{\text{Ag}}$ ) y 68 ( $(\sigma+\pi+d)_{\text{Pt}}$ ,  $(\sigma+\pi+d)_{\text{Ag}}$ ,  $(\sigma+\pi)$ ), figura 55.

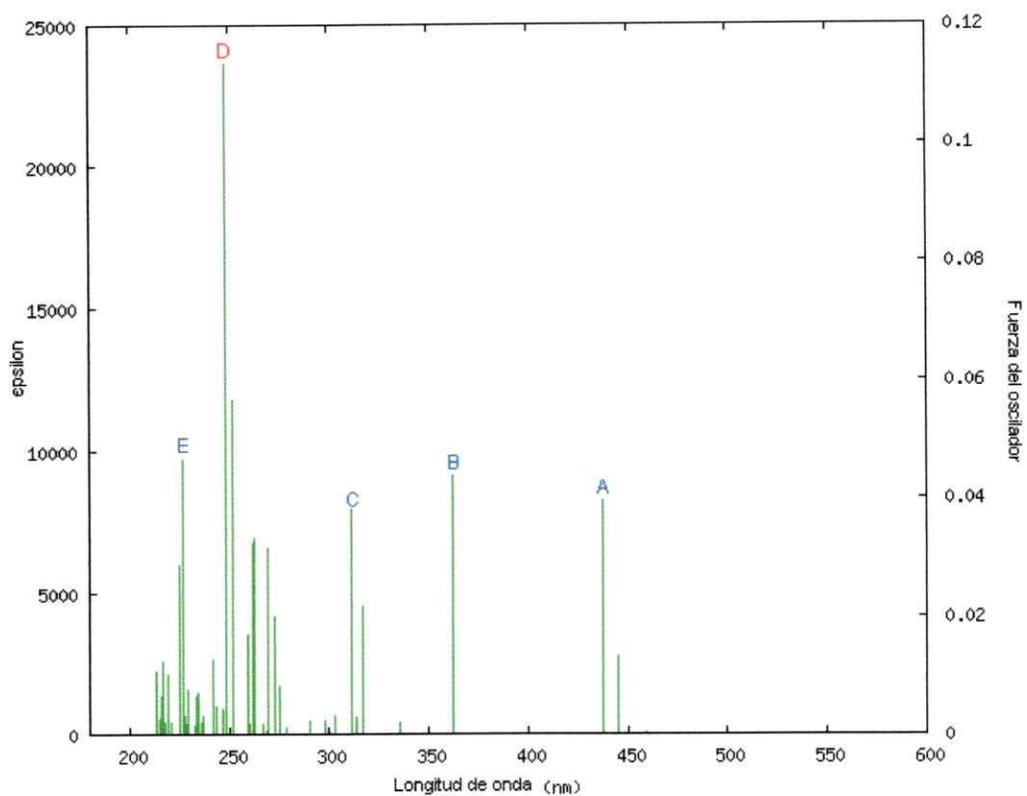


Figura 54  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AgPH}_3^+$ , a nivel PBE

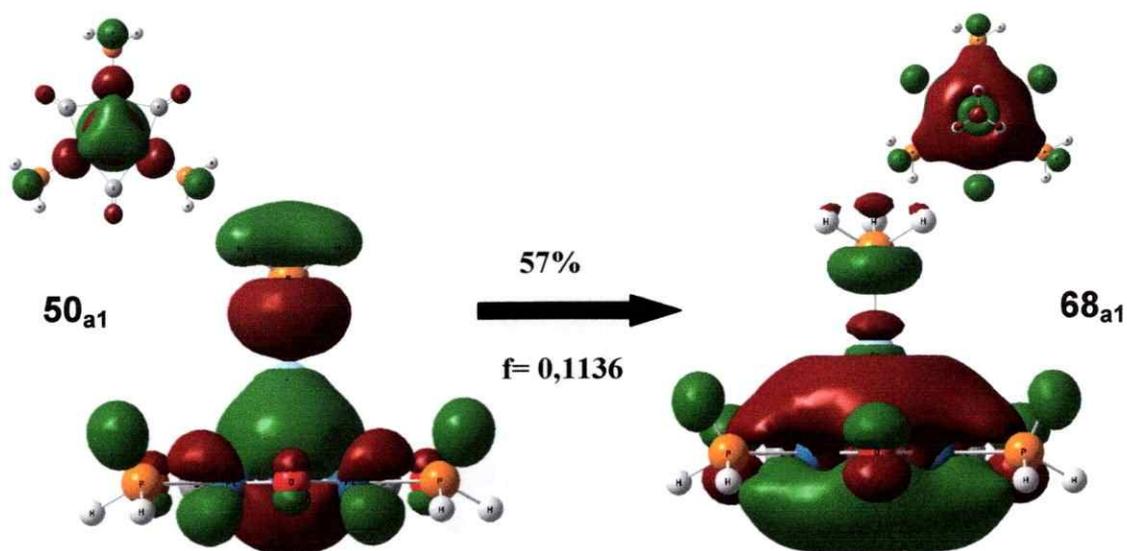


Figura 55  
Orbitales moleculares, transición D de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+$ .  
Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral.

Cuatro orbitales:  $62a_1$ ,  $63e$ ,  $78a_1$ , y  $79e$  presentan una interacción fuerte en  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-AuPH}_3^+$ ; figura 56, generándose los orbitales enlazantes  $62a_1$ ,  $63e$  y los antienlazantes  $78a_1$ , y  $79e$ . Al analizar la densidad de los orbitales  $62$  y  $63$ , se observa una densidad “ $sd_{xz}$ ”, y los orbitales  $78$  y  $79$  no presentan una densidad enlazante entre Pt-Au.

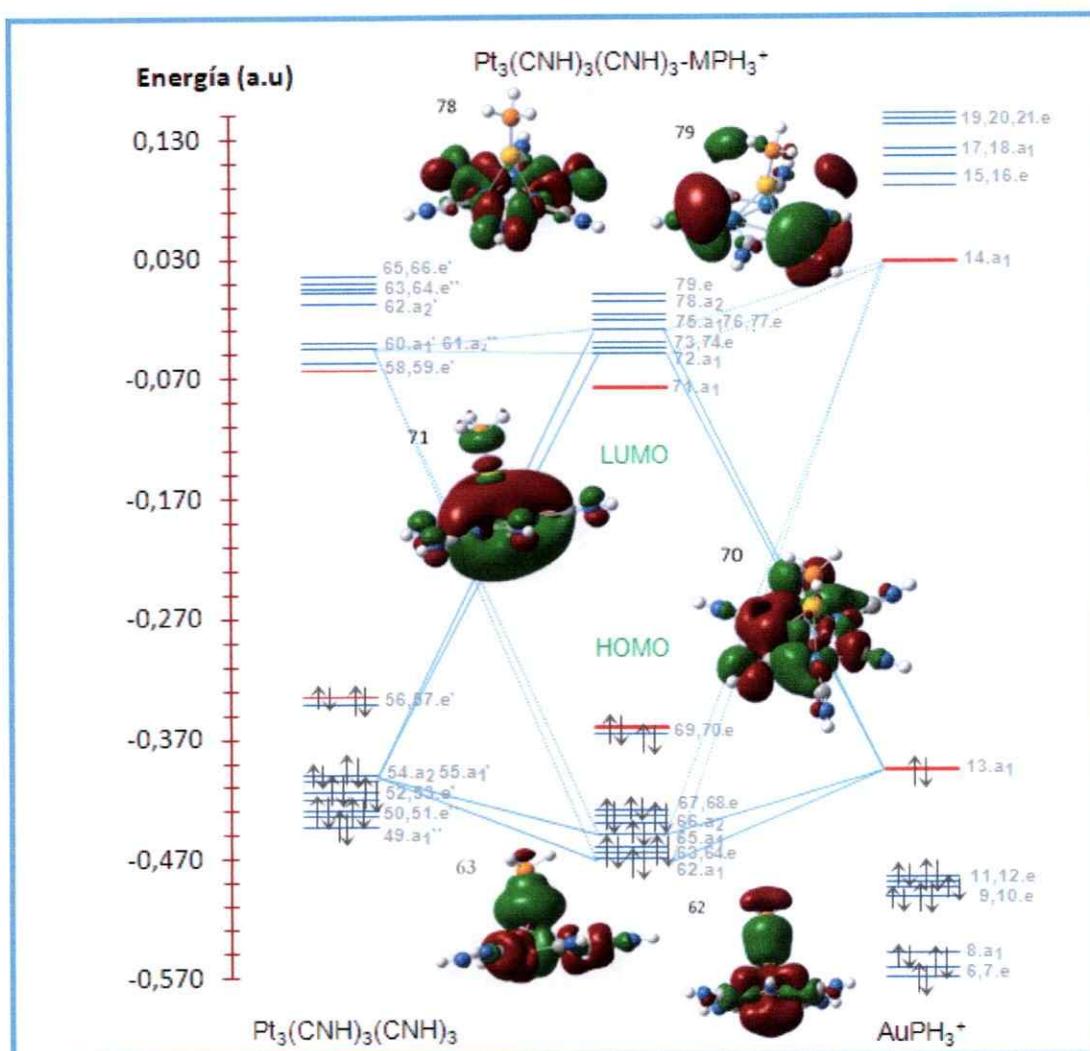


Figura 56  
Diagrama orbital molecular frontera para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-AuPH}_3^+$ , a nivel MP2.  
Energía en unidades atómicas.

La Tabla 22 muestra los datos teóricos obtenidos para los complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Au}(\text{PH}_3)^+$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Cu}(\text{PH}_3)^+$ .

Los espectros electrónicos de los complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Au}(\text{PH}_3)^+$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Cu}(\text{PH}_3)^+$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+$ , además de las bandas A, B, C, D y E, características del clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$ , presenta dos bandas, denominadas X e Y, asociadas a la interacción Pt-M.

En el caso del complejo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Au}(\text{PH}_3)^+$  estas bandas, X e Y, aparecen a los 344 y 258 nm respectivamente, y corresponden principalmente a una transición electrónica de transferencia de carga entre los orbitales moleculares 59 (( $\sigma+\pi+d$ ), d) a 71 (( $\sigma+\pi+d$ ), ( $\sigma+\pi+d$ )) para la banda X, y 53 (d, ( $\sigma+\pi$ ),  $\pi$ ) a 71(( $\sigma+\pi+d$ ), ( $\sigma+\pi+d$ ), ( $\sigma+\pi$ )) para la banda Y, ambas bandas corresponden a transiciones de carácter metal-metal a ligando (MMLCT), fig.57. Los orbitales moleculares activos de estas transiciones muestran la aparición de un enlace formal de carácter covalente.

El espectro electrónico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Cu}(\text{PH}_3)^+$ , fig. 58, presenta dos bandas asociadas a la interacción Pt-Cu, que son análogas al sistema anteriormente estudiado. Estas bandas, X e Y, aparecen a los 335 y 252 nm respectivamente, y corresponden principalmente a una transición, electrónica de transferencia de carga, de carácter metal-metal a ligando (MMLCT), entre los orbitales moleculares 57 (( $\pi+d$ ), d, ( $\sigma+\pi$ )) a 71 (( $\sigma+\pi$ ), ( $\sigma+d$ ),  $\pi$ ) para la banda

X, y 51 (d, ( $\sigma+\pi$ ), ( $\sigma+\pi$ )) a 71 ( $(\sigma+\pi)$ , ( $\sigma+d$ ),  $\pi$ ) para la banda Y. Los orbitales moleculares activos de estas transiciones muestran interacciones enlazantes entre el clúster y el fragmento metálico de cobre.

El espectro electrónico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+$ , fig. 59, también presenta dos bandas asociadas a la interacción Pt-Ag, estas bandas, X e Y, aparecen a los 343 y 260 nm, respectivamente, y corresponden principalmente a una MMLCT entre los orbitales moleculares 59 ( $(\sigma+\pi+d)$ ,  $(\pi+d)$ ,  $(\sigma+\pi)$ ) a 71 ( $(\sigma+\pi+d)$ ,  $(\sigma+\pi+d)$ ,  $(\sigma+\pi)$ ) para la banda X, y 55 (d,  $(\pi+d)$ ,  $(\sigma+\pi)$ ) a 71( $(\sigma+\pi+d)$ ,  $(\sigma+\pi+d)$ ,  $(\sigma+\pi)$ ) para la banda Y. La inspección de los orbitales moleculares activos de estas transiciones demuestra la aparición de un enlace formal de carácter covalente.

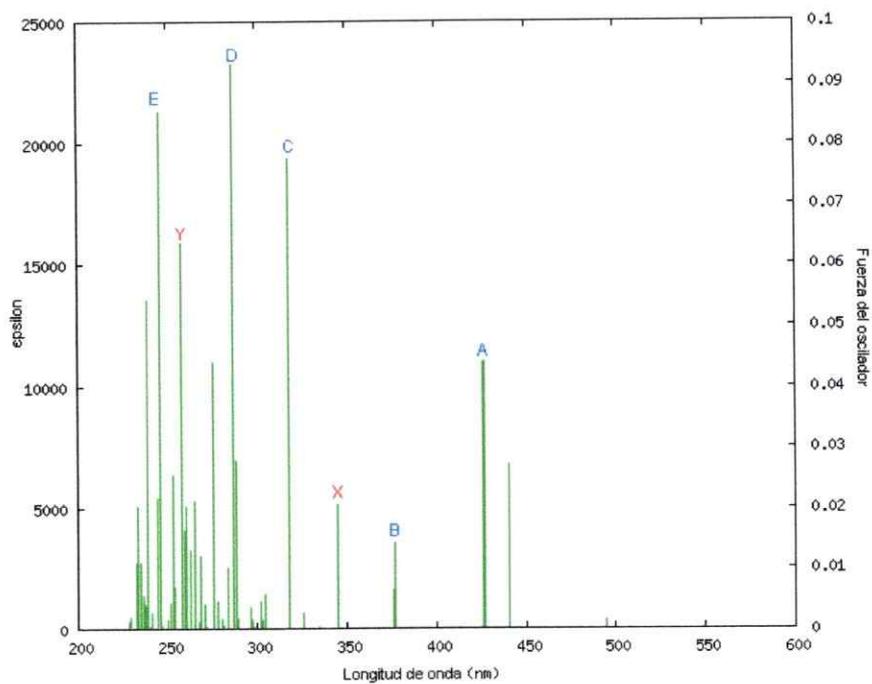


Figura 57  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CN})_3(\text{CNH})_3]\text{-AuPH}_3^+$ , a nivel PBE

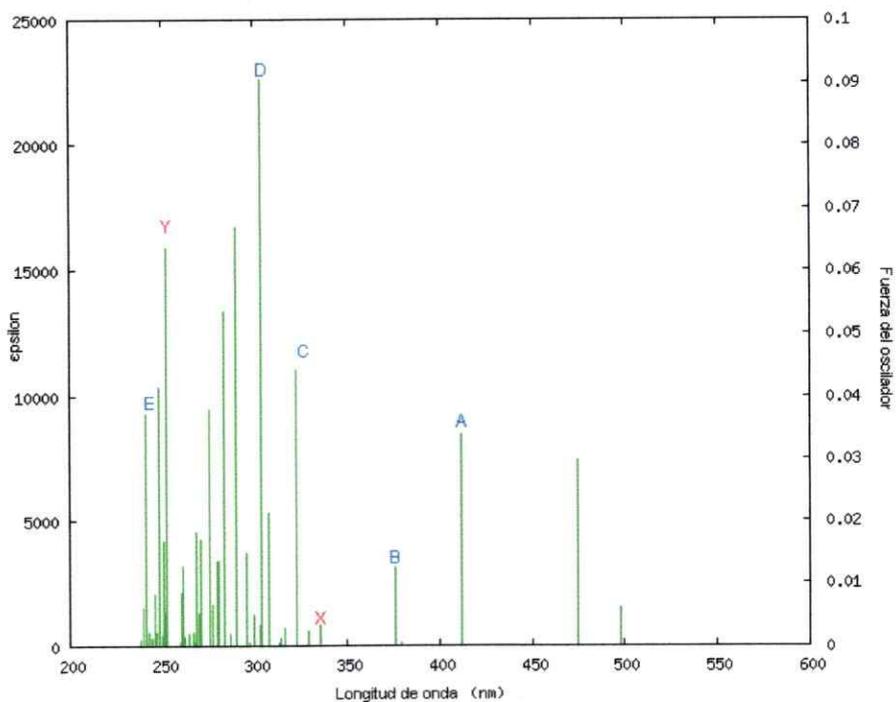


Figura 58  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CN})_3(\text{CNH})_3]\text{-CuPH}_3^+$ , a nivel PBE

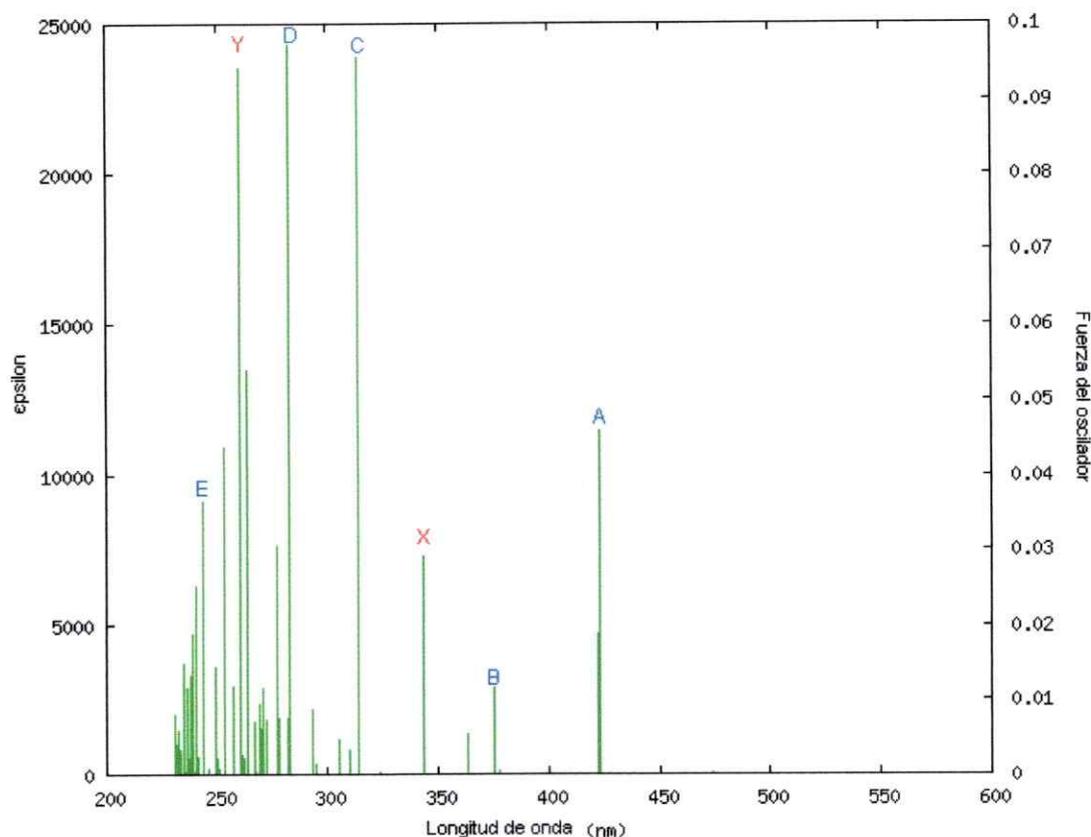


Figura 59  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CN})_3(\text{CNH})_3]\text{-AgPH}_3^+$ , a nivel PBE

De igual forma ocurre en el diagrama de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$ , el cual presenta cuatro orbitales con interacciones fuertes:  $74a_1$ ,  $77a_1$  y  $80a_1$  y  $87a_1$ , la densidad orbital enlazante se observa en los orbitales 74 y 77 cuya componente orbital es “ $sd_{xy}$ ” y “ $pd_{xy}$ ” y, en los orbitales 80 y 87 es posible apreciar el antienlace, figura 60.

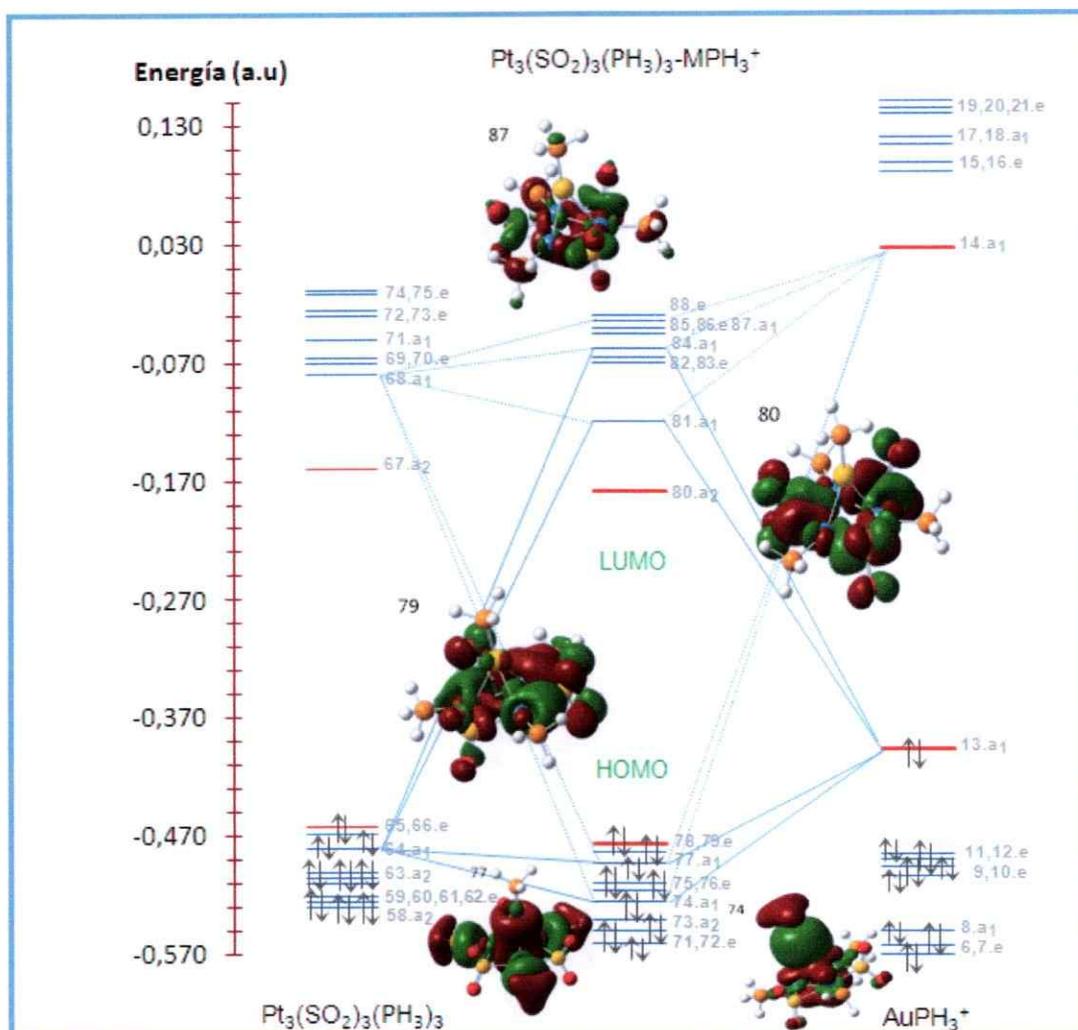


Figura 60

Diagrama orbital molecular frontera para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$ , a nivel MP2. Energía en unidades atómicas.

El espectro electrónico de los complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Au}(\text{PH}_3)^+$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+$ ; se muestran en las figuras 61, 62. La Tabla 23 muestra los datos teóricos obtenidos para estos complejos. En cada uno de estos complejos se repiten las bandas A, B, C, D y E, correspondiente al clúster

[Pt<sub>3</sub>(μ-SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], además, estos complejos presentan otras bandas denominadas **W**, **X**, **Y** y **Z**.

En el caso del complejo [Pt<sub>3</sub>(μ-SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-Au(PH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, figura 61, las bandas X e Y no son las responsables de la interacción enlazante Pt-Au, estas bandas corresponden principalmente a las transiciones de los orbitales 66 (d\*, d\*, π) a 80 ((π+d), π) para X, y 65 (d\*, d\*) a 80 (π+d) para Y. Ambas transiciones presentan en el OM de partida, una densidad electrónica d\* en el átomo de Au, la cual es transferida a los ligantes puente SO<sub>2</sub> del clúster en el OM de llegada 80. Esta transición corresponde a una transferencia de carga metal a ligando (MLCT). El examen de los orbitales moleculares participantes en las transiciones X e Y, demuestran que dichas transiciones no son las responsables de la formación del enlace del aducto estable [Pt<sub>3</sub>(μ-SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-Au(PH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> (lo mismo ocurre en el caso del sistema con plata). Sin embargo, se encontraron dos bandas asociadas a la interacción Pt-Au. La primera, denominada banda "W", se ubica a los 397.47nm y corresponde principalmente a la transición 77 (d, (σ+π+d), π) a 81 ((π+d), (σ+d), (σ+π)). La segunda banda, denominada banda "Z", se encuentra a los 299.74nm y corresponde a 64 (d, (σ+d)) a 81 ((π+d), (σ+d), (σ+π)). En ambas transiciones se puede apreciar la interacción Pt-Au que se establece entre el triángulo de platino y Au(PH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>.

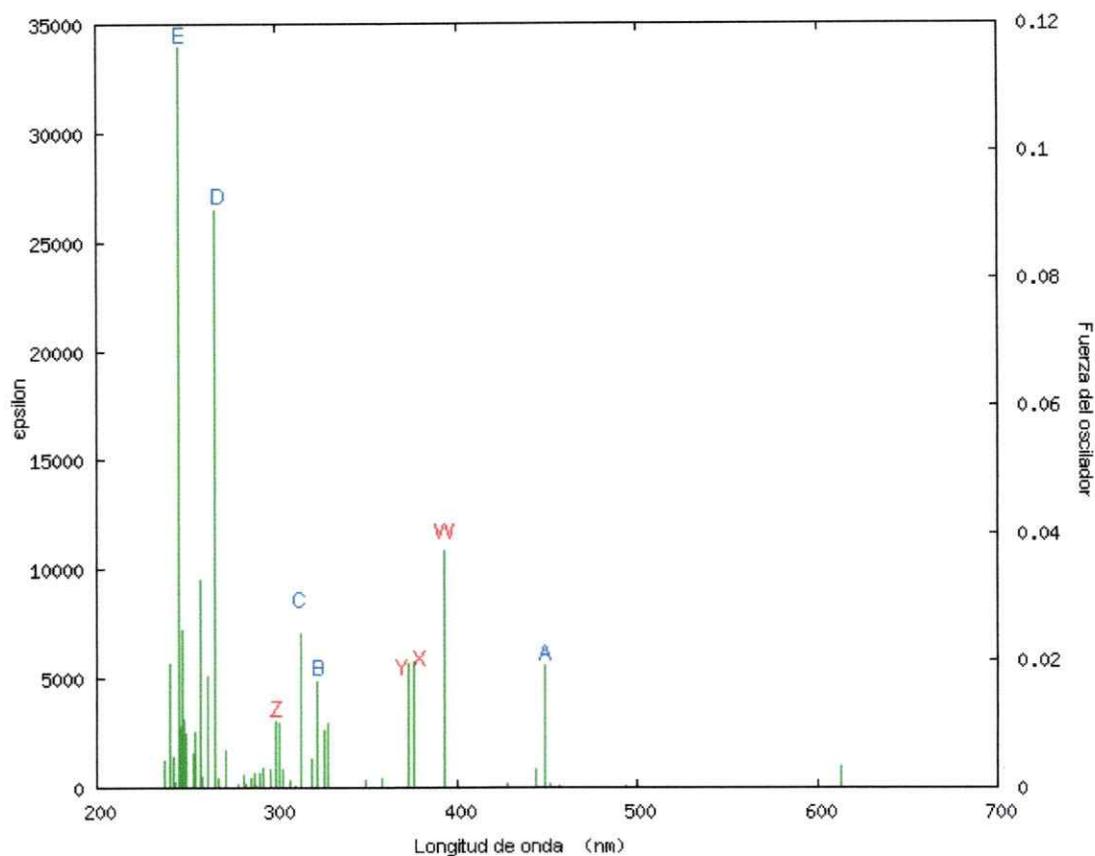


Figura 61  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$ , a nivel PBE

El espectro electrónico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+$ , presenta dos bandas, X e Y, asociadas a la interacción Pt–Ag; estas bandas, aparecen a los 366 nm y 361 nm respectivamente, y corresponden principalmente a una transición electrónica de transferencia de carga entre los orbitales moleculares 73 (d,  $(\sigma+d)$ ) a 81 ( $(\sigma+\pi+d)$ ,  $(\sigma+\pi+d)$ ,  $(\sigma+\pi)$ ) para la banda X, y 77 (d, d) a 81 ( $(\sigma+\pi+d)$ ,  $(\sigma+\pi+d)$ ,  $(\sigma+\pi)$ ) para la banda Y. Estos orbitales moleculares muestran una interacción fuerte entre el triángulo de platino y el fragmento metálico  $\text{Ag}(\text{PH}_3)^+$ , figura 62.

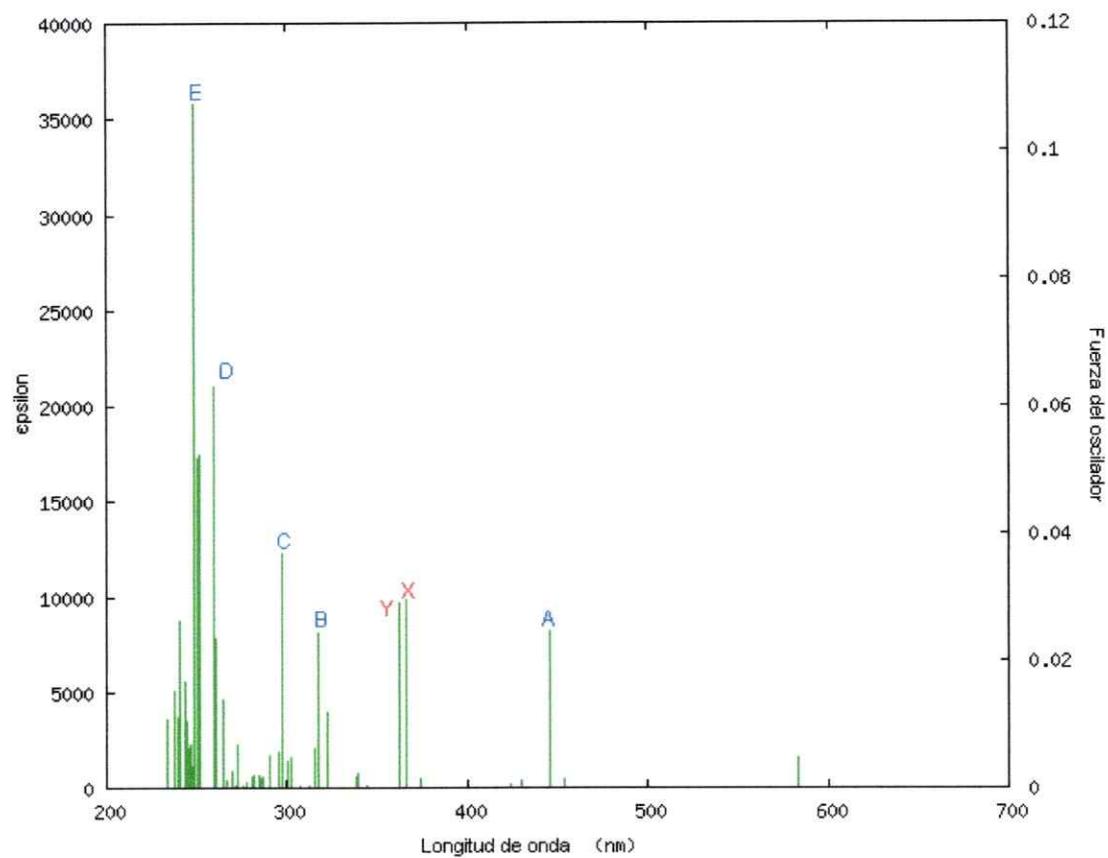


Figura 62  
Espectro teórico de  $[Pt_3(\mu-SO_2)_3(PH_3)_3]-AgPH_3^+$ , a nivel PBE

c.  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')\text{-M}]$

La figura 63 y 69 muestra los diagramas de los orbitales frontera para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-M}$  ( $\text{M}=\text{Tl}^+$ , Hg), a nivel MP2. El complejo de platino,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$ , se ubica al lado izquierdo en el diagrama, M se ubica en el derecho y el centro del diagrama corresponde a los orbitales moleculares para los complejos de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-M}$ .

En el complejo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Tl}^+$ , figura 63, cuatro orbitales presentan interacción: 63e, 71e, 73a<sub>1</sub>, y 76a<sub>1</sub>. En el orbital enlazante 63 y el antienlazante 73, se observa una densidad enlazante en ambos orbitales y una densidad antienlazante para los orbitales 71 y 76 siendo su componente orbital "p<sub>x</sub>" en el orbital 71 y "p<sub>yz</sub>" en el 76, por lo tanto, la formación de aductos estables entre Pt<sub>3</sub> y el ión Talio, a través de orbitales moleculares, no existe en este sistema.

Las Tablas 24 a 26 proporcionan los datos de estos espectros, las bandas en verde, en la columna excitación, indican un estado degenerado y las rojas indican una transición Pt-M. Las figuras 64 a 68, 70 a 74 muestran los espectros teóricos para los complejos y los orbitales moleculares de las transiciones.

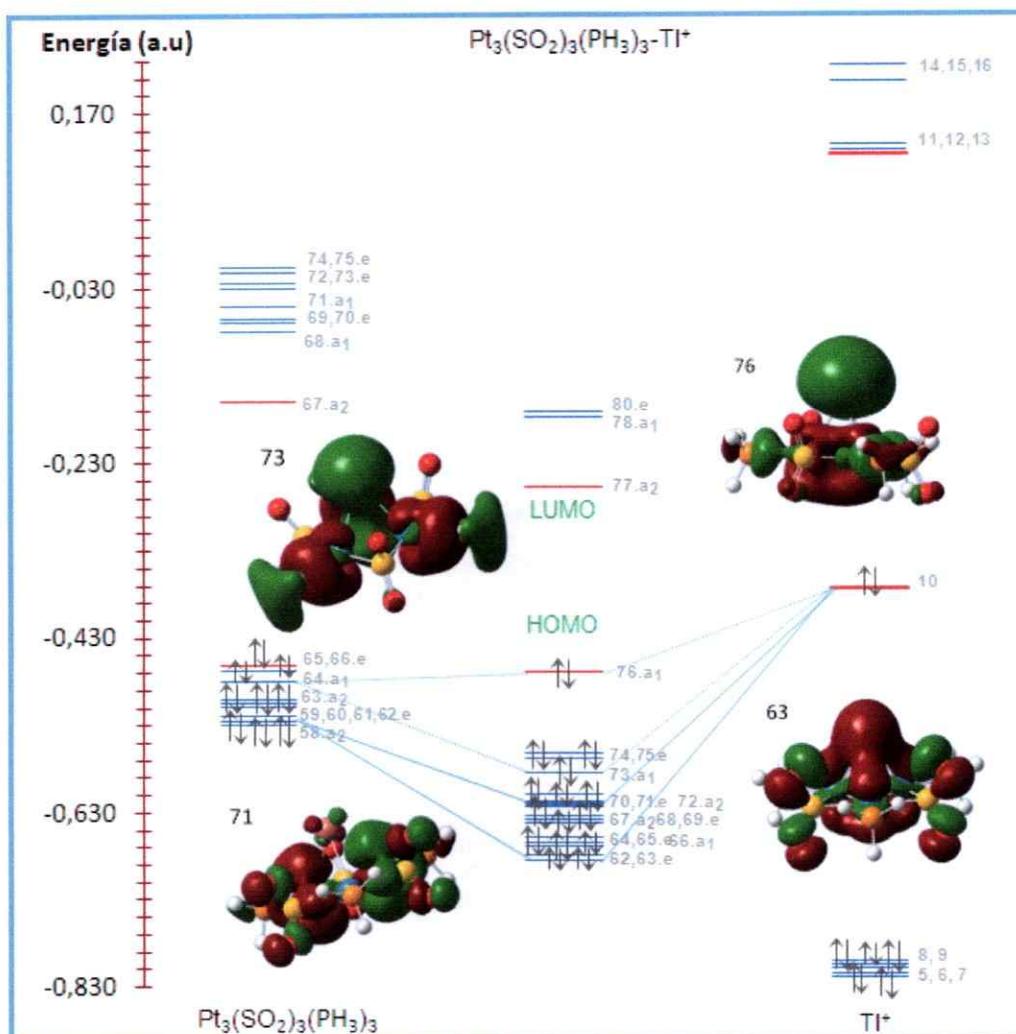


Figura 63  
Diagrama orbital molecular frontera para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Tl}^+$ , a nivel MP2.  
Energía en unidades atómicas.

El espectro electrónico de los complejos  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Tl}^+$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$ ; junto a sus orbitales moleculares, se muestran en las figuras 64, 67, 68, 70, 73 y 74.

El espectro electrónico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-TI}^+$ , figura 64, también se observan las bandas A, B y C, características del clúster, presentando además una banda **D** asociada a la interacción entre el clúster de triplatino y el átomo de talio (I). Los orbitales moleculares activos de la principal transición electrónica responsable de la banda D, muestran el carácter antienlazante entre el clúster de triplatino y el átomo de talio (I) en el orbital molecular de partida (64), y la posterior formación de una interacción metal-metal entre los átomos del platino del clúster y el átomo de talio (I), lo que se puede apreciar en el orbital molecular de llegada (71). La transición más importante que da origen a la banda D, corresponde a una transferencia de carga metal-metal a ligando (MMLCT), y sus características orbitales son 64  $((\sigma+d)_{\text{Pt}}, (\sigma+\pi)_{\text{TI}}^*)$  a 71  $((\sigma+\pi+d)_{\text{Pt}}, (\sigma+\pi+d)_{\text{TI}}^*)$ , figura 65.

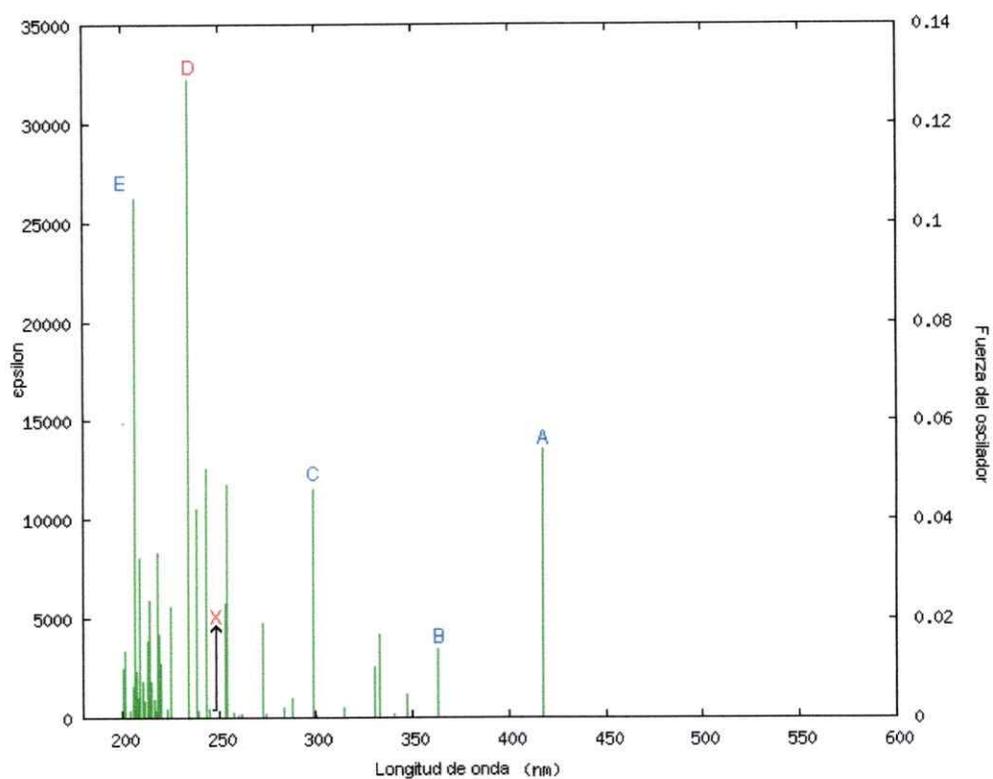


Figura 64  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-TI}^+$ , a nivel PBE

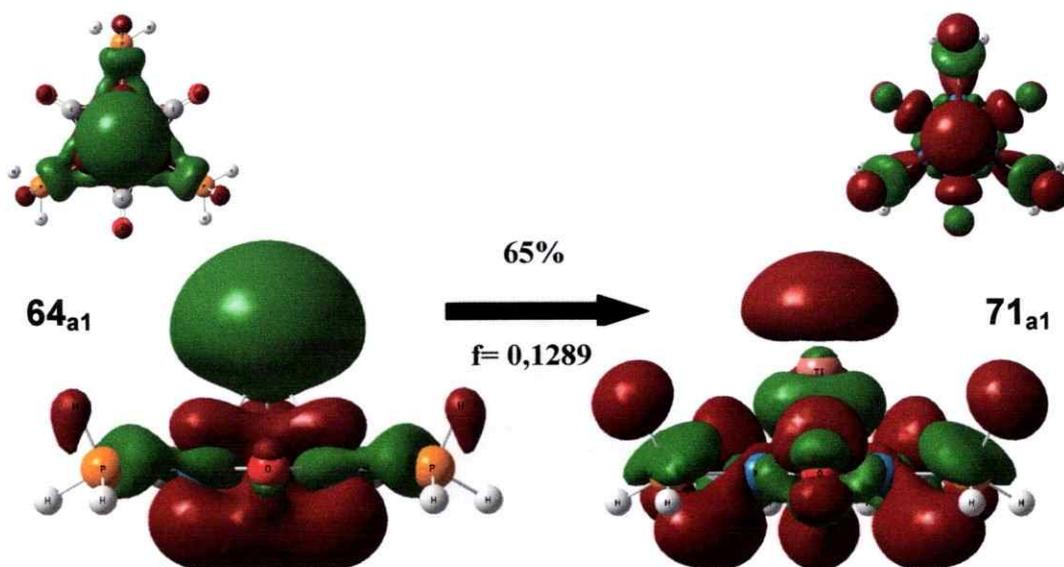


Figura 65  
Orbitales moleculares, transición D de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-TI}^+$ .  
Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral.

Se encontró una segunda banda asociada a la interacción Pt–M. Esta banda, denominada X, figura 66, se encuentra a los 245 nm y corresponde a la transición entre los orbitales 50 ( $d_{Pt}$ ,  $\sigma_{Ti}$ ) y 65 ( $(\sigma+\pi)_{Pt}$ ,  $(\sigma+\pi)_{Ti}^*$ ,  $\pi$ ). El orbital de partida (50), presenta la unión metal-metal enlazante entre los orbitales d de los átomos del triángulo de platino y el orbital  $\sigma$  del talio (I); el orbital de llegada (65), presenta una nube  $\pi$  enlazante con contribuciones  $(\sigma+\pi)$  entre los átomos del triángulo de platino, pero antienlazante con el talio (I)  $(\sigma+\pi)^*$ . Tal hecho, sugiere la ausencia de un enlace formal de carácter covalente. Por lo que la unión entre el clúster de triplatino y el átomo de talio (I), se debe a fuerzas atractivas de tipo dispersión y a la inducción de carga que genera el catión talio.

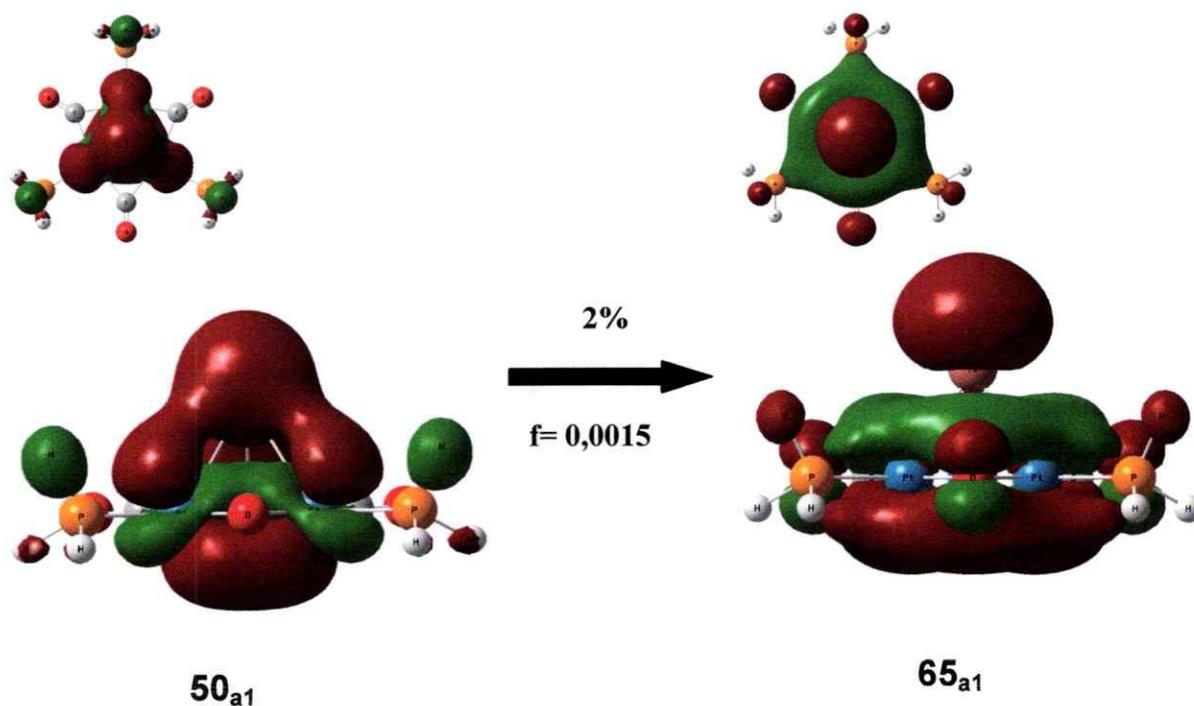


Figura 66

Orbitales moleculares, transición X de  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PH_3)_3]-Tl^+$ .  
Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral.

El espectro del sistema  $\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3\text{-Ti}^+$ , fig.67, presenta una importante banda a los 285 nm, denominada X, correspondiente a la transición 59 ( $d^*$ ) a 69 ( $(\pi+d), \pi^*$ ,  $(\sigma+\pi)$ ), la cual presenta un carácter de transferencia de carga metal-metal a ligando. En el orbital molecular de partida 59, los átomos de platino presentan orbitales  $d^*$ ; el orbital molecular de llegada 69, muestra una nube electrónica  $\pi^*$  antienlazante sobre el átomo de Ti(I), pero enlazante con el triángulo de platino y los ligandos CNH. Además, se encontró una segunda banda, más débil, a los 270 nm, denominada Y. La principal transición es 53 ( $d, \sigma^*$ ) a 68 ( $(\sigma+\pi), (\sigma+\pi)^*$ ,  $\pi$ ) cuyo porcentaje de contribución es del 74%.

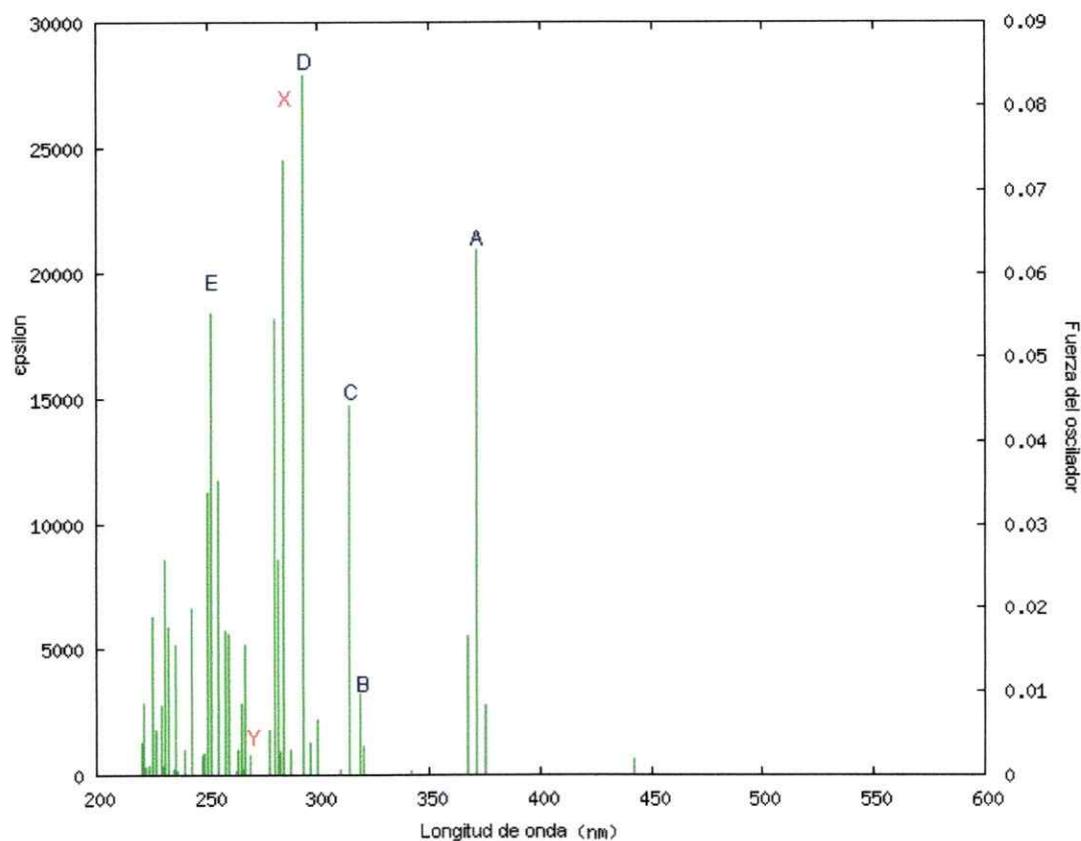


Figura 67  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3\text{-Ti}^+]$ , a nivel PBE

Las bandas del espectro electrónico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-TI}^+$ , fig. 68, aparecen mucho más desplazadas hacia el rojo que en los demás sistemas. Se observa una banda a los 522 nm, "X", asociada a la interacción entre el clúster y el átomo de talio (I). Esta transición corresponde principalmente a los orbitales 67 ( $d^*$ ) a 80 ( $(\sigma+d)$ ,  $(\sigma+\pi)^*$ ,  $\sigma^*$ ) y tiene un carácter de transferencia de carga metal-metal a ligando.

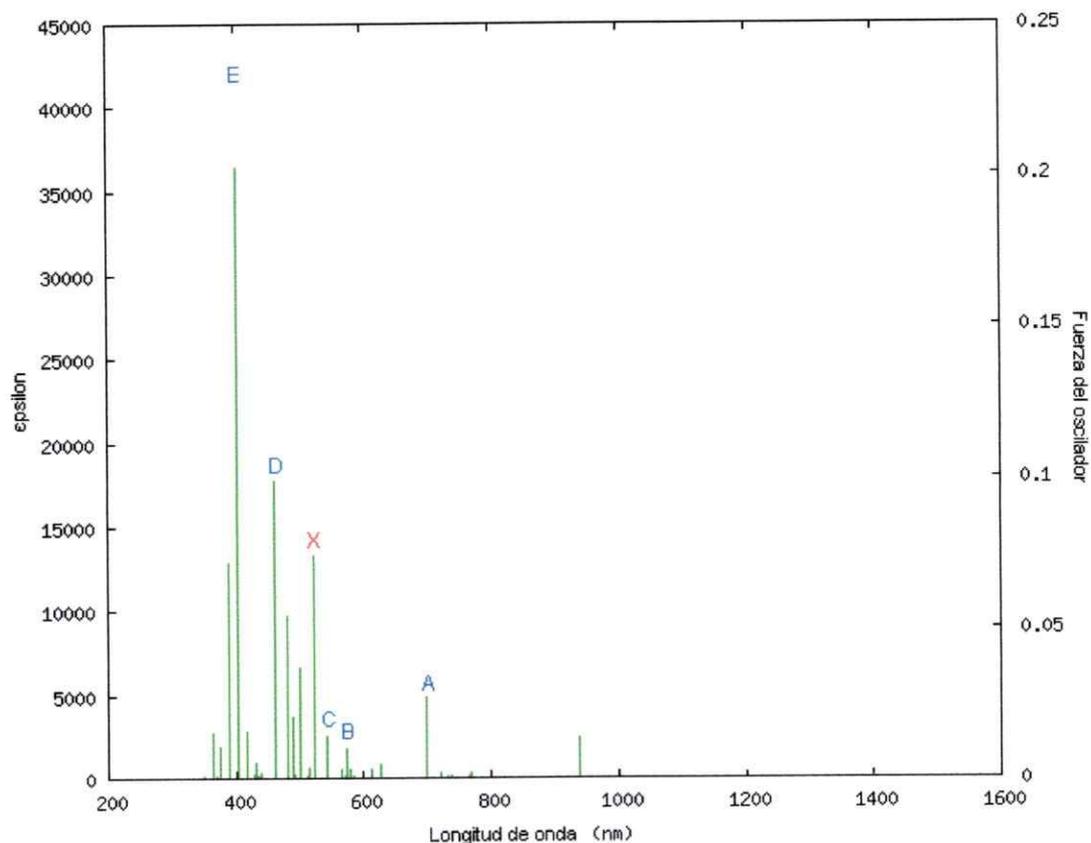


Figura 68  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-TI}^+$ , a nivel PBE

De igual forma que ocurre con el talio, el diagrama de orbitales moleculares frontera de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$ , figura 69, presenta cuatro orbitales con interacciones:  $66e$ ,  $73a_1$  y  $68e$  y  $76a_1$ . Se observa una interacción orbital enlazante en los orbitales 66 y 73 con una densidad orbital " $sd_{xy}$ ". Para el orbital 68 y 76 se aprecia una densidad antienlazante " $d_{xz}$ " y " $s$ ", respectivamente.

Los orbitales moleculares, mencionados anteriormente, tanto para Hg como para Tl, están doblemente ocupados, lo que nos indican claramente que no hay un efecto neto de enlace a través de las interacciones orbitales.

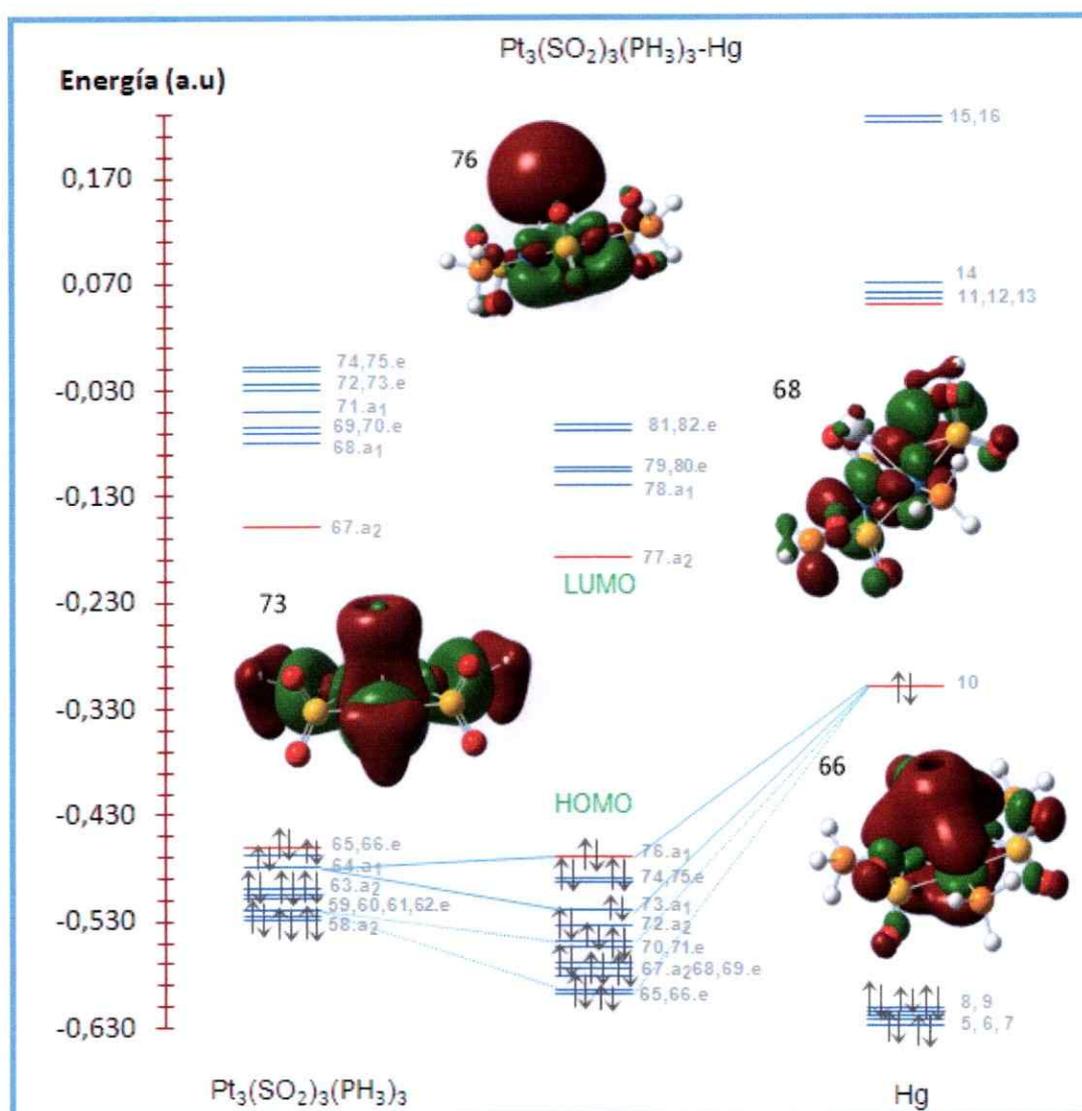


Figura 69  
Diagrama orbital molecular frontera para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$ , a nivel MP2.  
Energía en unidades atómicas.

De igual forma que los espectros de los clúster anteriores, el espectro electrónico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}^0$ , figura 70, posee las bandas A, B y C, correspondientes al clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ . También presenta una banda D asociada a la interacción entre el clúster de triplatino y el átomo de mercurio (0). La inspección de los orbitales moleculares activos de la principal transición electrónica responsable de la aparición de la banda, 64  $(\sigma+\pi)_{\text{Pt}}, \sigma_{\text{Hg}}^*$  a 72  $(\sigma+\pi)_{\text{Pt}}, \sigma_{\text{Hg}}, (\sigma+\pi)$ , figura 71, revela que no se trata de un enlace formal entre el clúster y el mercurio (0). La unión se atribuye a la dispersión. También se encontró una banda de menor fuerza, asociada a la interacción Pt–Hg. Esta banda X, se aprecia a los 246 nm y corresponde a una transición que involucra los orbitales moleculares 49  $(\sigma+d)_{\text{Pt}}, (\sigma+d)_{\text{Hg}}$  y 65  $(\pi_{\text{Pt}}, \sigma_{\text{Hg}}^*, \pi)$ , figura 72. El orbital molecular de partida (49), presenta la unión metal-metal enlazante entre los orbitales  $(\sigma+d)$  de los átomos del triángulo de platino y los orbitales  $(\sigma+d)$  del átomo de mercurio (0); el orbital molecular de llegada (65), presenta una nube  $\pi$  enlazante entre los átomos del triángulo de platino y los ligandos CO y  $\text{PH}_3$ , pero antienlazante con el mercurio (0), de contribución orbital  $\sigma^*$ . Tal hecho corrobora la ausencia de un enlace formal entre el clúster y el mercurio (0).

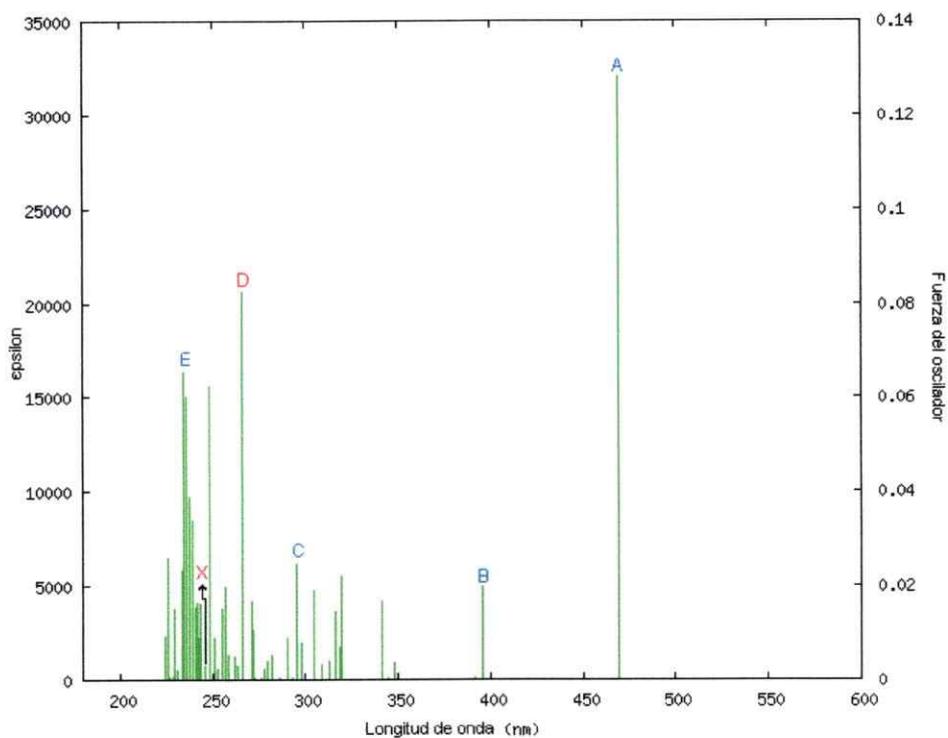


Figura 70  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$ , a nivel PBE

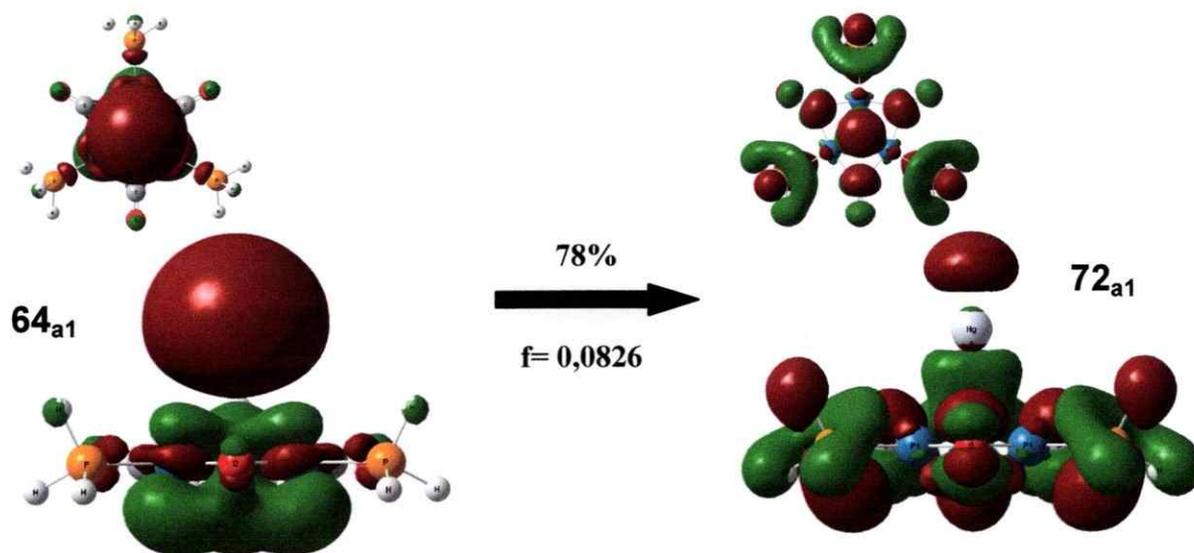


Figura 71  
Orbitales moleculares, transición D de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$ .  
Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral

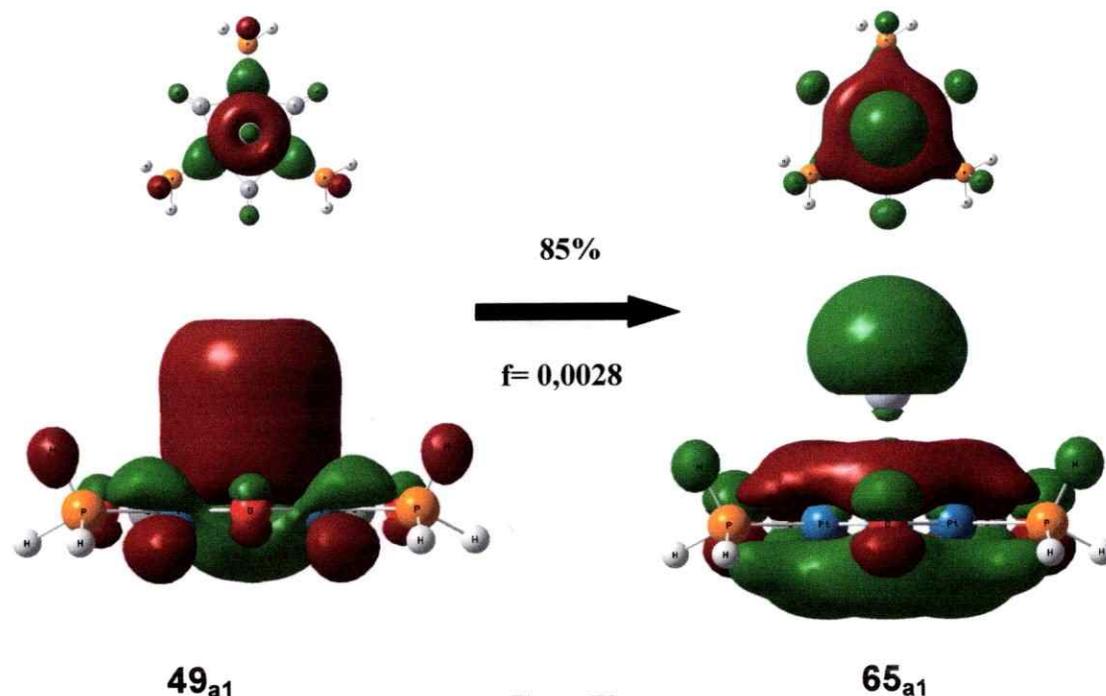


Figura 72

Orbitales moleculares, transición X de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$ .  
Vista de los orbitales arriba desde el plano z y abajo en lateral

En el espectro del sistema  $\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3\text{-Hg}$ , figura 73, se observa una importante banda, Y, a los 244 nm, correspondiente a la transición desde el orbital molecular de partida 52, el cual es enlazante entre el triángulo de platino y el átomo de mercurio (0), hasta el orbital molecular 68, que muestra una nube electrónica  $\pi$  enlazante entre el triángulo de platino y el átomo de carbono de cada ligante CNH, pero antienlazante con el mercurio (0). Dicha transición tiene contribuciones 52 (d,  $(\sigma+d)$ ,  $\pi$ ) a 68 ( $(\sigma+\pi)$ ,  $(\sigma+\pi)^*$ ,  $\pi$ ). Al igual que en el sistema anterior de mercurio (0),  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$ , los orbitales moleculares muestran la ausencia de un enlace formal de carácter covalente entre el clúster  $\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3$  y el fragmento metálico Hg, por lo que la

unión se debe a interacciones de tipo dispersión. Por otra parte, aparece una segunda banda, más débil, asociada a la interacción entre el clúster y el fragmento metálico de mercurio (0); esta banda, **X**, se ubica a los 286 nm y corresponde principalmente a la transición de los orbitales 55 ( $d, \sigma$ ) a 68 ( $(\sigma+\pi), (\sigma+\pi)^*, \pi$ ).

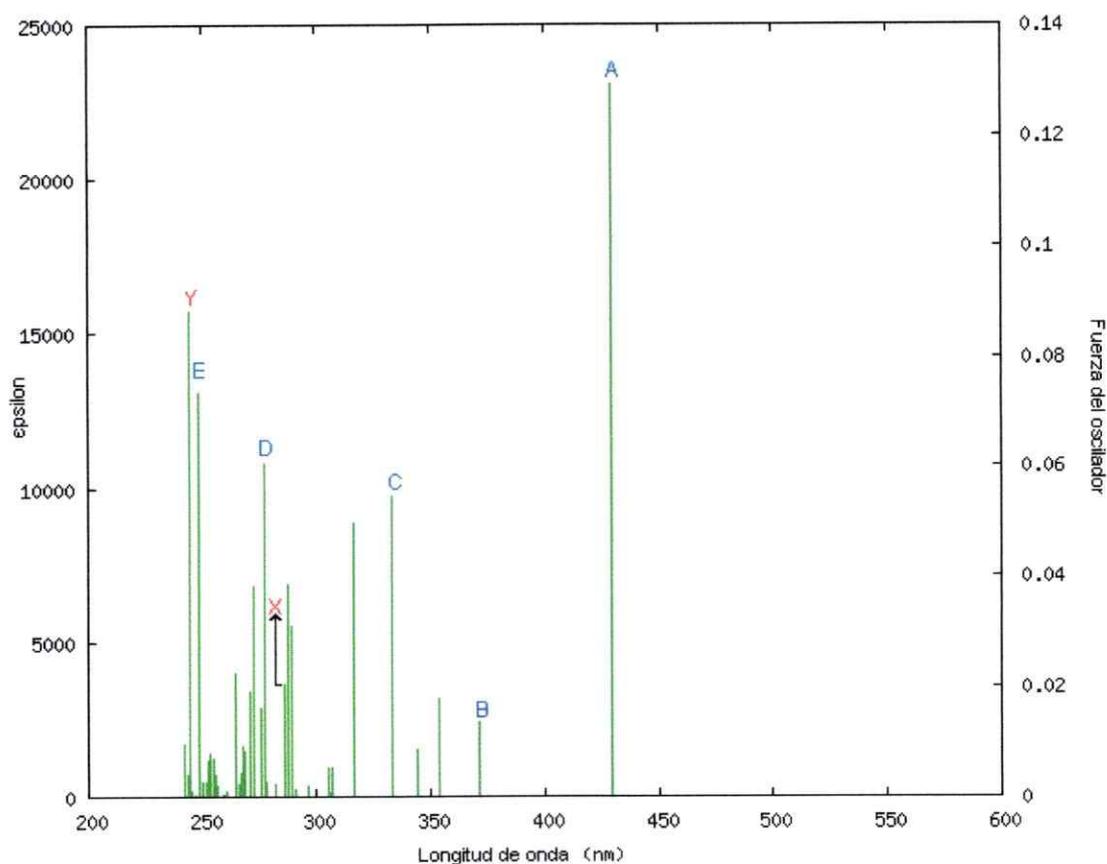


Figura 73  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CN})_3(\text{CNH})_3]\text{-Hg}$ , a nivel PBE

El complejo  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$  muestra un espectro electrónico, figura 74, con una banda a los 358nm denominada "X", asociada a la interacción entre el clúster y el átomo de mercurio (0). Esta transición corresponde principalmente a los orbitales 76 ( $d, \sigma^*$ ) a 80 ( $\pi, \sigma^*, \pi$ ). Tanto en el orbital molecular de partida (76) como en el de llegada (80), el mercurio (0) es antienlazante con el clúster, presentando contribución orbital  $\sigma^*$ . En el OM 76, el triángulo de platino se encuentra unido a través de los orbitales  $d$  de cada átomo de platino; en el OM 80, se forma una nube  $\pi$  enlazante entre el triángulo de platino y los ligandos, pero antienlazante con el mercurio (0). Esto indica que no se forma un enlace propiamente tal entre  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  y Hg.

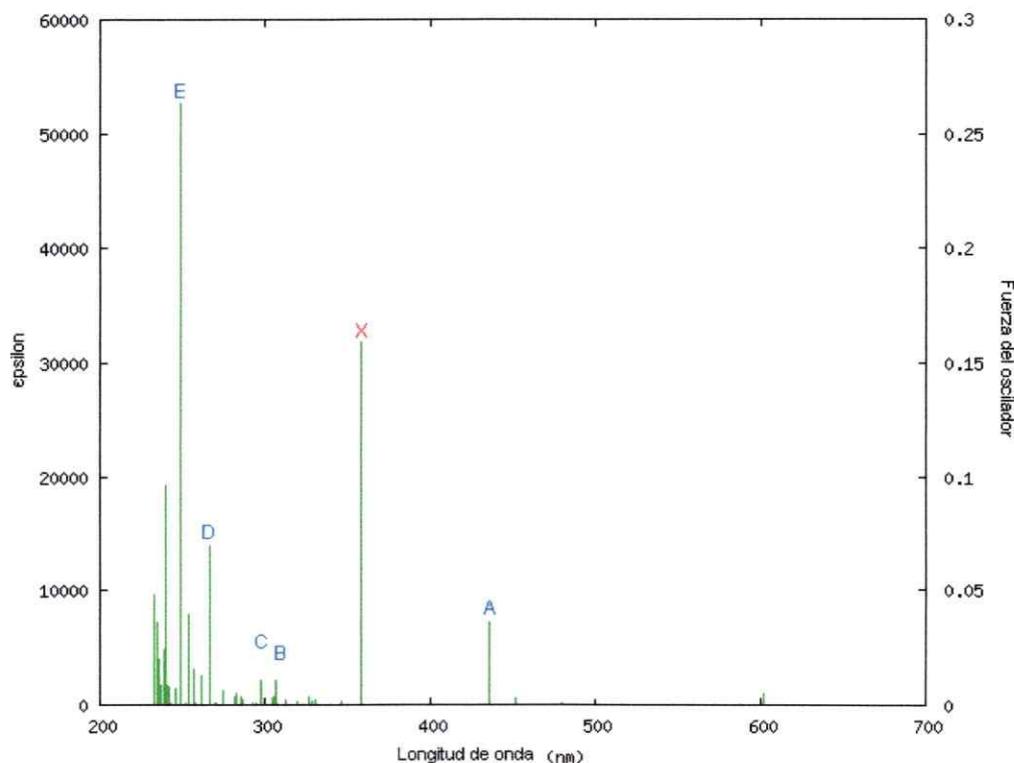


Figura 74  
Espectro teórico de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$ , a nivel PBE

**Tabla 21.** Cálculos PBE de las excitaciones singlete para los sistemas formados por la base  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$  y los fragmentos metálicos  $\text{Ag}(\text{PH}_3)^+$ ,  $\text{Au}(\text{PH}_3)^+$ ,  $\text{Cu}(\text{PH}_3)^+$ .

Sistema	Excitación	$\lambda$ calc (nm)	F	% de Contribución	Tipo de Transición
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+$	A	437	0.0392	* 62 → 68 (45)	MMLCT (d, $\pi \rightarrow (\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi)$ )
	B	362	0.0437	58 → 68 (91)	MMLCT (d, $(\sigma+\pi+d)$ , $\pi \rightarrow (\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi)$ )
	C	311	0.0380	* 67 → 71 (38)	MMLCT ( $(\sigma+\pi+d)$ , $d^*$ , $\pi \rightarrow (\sigma+\pi+d)$ , $\pi^*$ , $(\sigma+\pi)$ )
	D	248	0.1136	50 → 68 (57)	MMLCT (d, $(\pi+d) \rightarrow (\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi)$ )
	E	227	0.0461	* 60 → 74 (52)	MLCT ( $(\pi+d)$ , $d^*$ , $(\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi)$ )
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Au}(\text{PH}_3)^+$	A	449	0.0361	* 63 → 68 (47)	MMLCT ( $(\pi+d)$ , $d^* \rightarrow (\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi)$ )
	B	379	0.0374	58 → 68 (88)	MMLCT ( $(\sigma+\pi+d)$ , $(\pi+d)$ , $(\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi)$ )
	C	321	0.0464	* 66 → 70 (37)	MLCT ( $(\sigma+d)$ , $d^*$ , $\pi \rightarrow (\sigma+\pi+d)$ , $\pi^*$ , $\pi$ )
	D	258	0.0767	50 → 68 (60)	MMLCT (d, $(\pi+d) \rightarrow (\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi)$ )
	E	229	0.0711	58 → 72 (43)	MMLCT ( $(\sigma+\pi+d)$ , $(\pi+d)$ , $(\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+d)$ , $(\sigma+\pi+d)^*$ )
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Cu}(\text{PH}_3)^+$	A	465	0.0335	65 → 68 (87)	MMLCT (d, $(\sigma+d) \rightarrow (\pi+d)$ , $(\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi)$ )
	B	371	0.0147	56 → 68 (92)	MMLCT ( $(\pi+d)$ , $(\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi) \rightarrow (\pi+d)$ , $(\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi)$ )
	C	316	0.0343	* 67 → 71 (38)	MMLCT ( $(\sigma+\pi+d)$ , $d^*$ , $\pi \rightarrow (\sigma+\pi+d)$ , $\pi^*$ , $(\sigma+\pi)$ )
	D	241	0.1112	48 → 68 (27)	MMLCT (d, $(\pi+d) \rightarrow (\pi+d)$ , $(\sigma+\pi+d)$ , $(\sigma+\pi)$ )
	E	221	0.0384	* 67 → 80 (35)	MLCT ( $(\sigma+\pi+d)$ , $d^*$ , $\pi \rightarrow ((\sigma+\pi+d)^*$ , $(\sigma+\pi)^*$ )

\* Transición Degenerada

**Tabla 22.** Cálculos PBE de las excitaciones singulete para los sistemas formados por la base  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$  y los fragmentos metálicos  $\text{Ag}(\text{PH}_3)^+$ ,  $\text{Au}(\text{PH}_3)^+$ ,  $\text{Cu}(\text{PH}_3)^+$ .

Sistema	Excitación	$\lambda$ calc (nm)	F	% de Contribución	Tipo de Transición
$[\text{Pt}_3(\text{CNH})_3(\text{CNH})_3] \text{Ag}(\text{PH}_3)^+$	A	423	0.0457	* 64 -> 71 (85)	MMLCT ( $d^*, d^*, \pi \rightarrow (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi)$ )
	B	375	0.0114	* 70 -> 73 (47)	MMLCT ( $(\sigma+d), d^*, (\sigma+\pi) \rightarrow (\pi+d), \pi^*, (\sigma+\pi)$ )
	X	343	0.0290	59 -> 71 (88)	MMLCT ( $(\sigma+\pi+d), (\pi+d), (\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi)$ )
	C	314	0.0956	* 70 -> 74 (59)	MLCT ( $(\sigma+d), d^*, (\sigma+\pi) \rightarrow (\pi+d), \pi$ )
	D	283	0.0972	* 67 -> 73 (30)	MMLCT ( $d^*, d^* \rightarrow (\pi+d), \pi^*, (\sigma+\pi)$ )
	Y	260	0.0942	55 -> 71 (41)	MMLCT ( $d, (\pi+d), (\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi)$ )
	E	243	0.0364	* 61 -> 73 (30)	MMLCT ( $d, d^* \rightarrow (\pi+d), \pi^*, (\sigma+\pi)$ )
$[\text{Pt}_3(\text{CNH})_3(\text{CNH})_3] \text{Au}(\text{PH}_3)^+$	A	426	0.0441	62 -> 71 (83)	MMLCT ( $d^* \rightarrow (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi)$ )
	B	376	0.0142	* 69 -> 73 (48)	MMLCT ( $(\sigma+\pi+d), d^*, (\sigma+\pi) \rightarrow (\pi+d), \pi^*, \pi$ )
	X	344	0.0205	59 -> 71 (88)	MMLCT ( $(\sigma+\pi+d), d, (\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi)$ )
	C	318	0.0775	* 70 -> 74 (58)	MLCT ( $(\sigma+\pi+d), d^*, (\sigma+\pi) \rightarrow (\pi+d), \pi$ )
	D	287	0.0931	* 67 -> 73 (25)	MMLCT ( $d^*, d^* \rightarrow (\pi+d), \pi^*, \pi$ )
	Y	258	0.0635	53 -> 71 (44)	MMLCT ( $d, (\sigma+\pi), \pi \rightarrow (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi)$ )
	E	246	0.0852	* 60 -> 73 (24)	MMLCT ( $d, d^* \rightarrow (\pi+d), \pi^*, \pi$ )
$[\text{Pt}_3(\text{CNH})_3(\text{CNH})_3] \text{Cu}(\text{PH}_3)^+$	A	411	0.0338	* 61 -> 71 (34)	MMLCT ( $d^*, d^* \rightarrow (\sigma+\pi), (\sigma+d), \pi$ )
	B	376	0.0124	* 69 -> 73 (48)	MMLCT ( $(\sigma+d), d^*, (\sigma+\pi) \rightarrow (\pi+d), \pi^*, (\sigma+\pi)$ )
	X	335	0.0032	57 -> 71 (90)	MMLCT ( $(\pi+d), d, (\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi), (\sigma+d), \pi$ )
	C	322	0.0440	70 -> 74 (41)	MLCT ( $(\sigma+\pi+d), d^*, (\sigma+\pi) \rightarrow (\pi+d), \pi$ )
	D	303	0.0903	* 67 -> 73 (34)	MMLCT ( $d^*, d^* \rightarrow (\pi+d), \pi^*, (\sigma+\pi)$ )
	Y	252	0.0635	51 -> 71 (61)	MMLCT ( $d, (\sigma+\pi), (\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi), (\sigma+d), \pi$ )
	E	241	0.0370	* 63 -> 77 (39)	MLCT ( $d^*, d^* \rightarrow (\sigma+\pi+d), d^*, (\sigma+\pi)$ )

**Tabla 23.** Cálculos PBE de las excitaciones singlete para los sistemas formados por la base  $[\text{Pt}_3(\text{SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  y los fragmentos metálicos  $\text{Ag}(\text{PH}_3)^+$ ,  $\text{Au}(\text{PH}_3)^+$ ,  $\text{Cu}(\text{PH}_3)^+$ .

Sistema	Excitación	$\lambda$ calc (nm)	F	% de Contribución	Tipo de Transición
$[\text{Pt}_3(\text{SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Ag}(\text{PH}_3)^+$	A	445	0.0245	* 75 -> 80 (43)	MLCT (d, d*, ( $\sigma+\pi$ ) -> ( $\pi+d$ ), $\pi$ )
	X	366	0.0295	73 -> 81 (93)	MMLCT (d, ( $\sigma+d$ ) -> ( $\sigma+\pi+d$ ), ( $\sigma+\pi+d$ ), ( $\sigma+\pi$ ))
	Y	361	0.0289	77 -> 81 (77)	MMLCT (d, d, ( $\sigma+\pi$ )-> ( $\sigma+\pi+d$ ), ( $\sigma+\pi+d$ ), ( $\sigma+\pi$ ))
	B	317	0.0242	* 68 -> 81 (61)	MMLCT (d*, d* -> ( $\sigma+\pi+d$ ), ( $\sigma+\pi+d$ ), ( $\sigma+\pi$ ))
	C	297	0.0364	* 73 -> 83 (30)	MMLCT (d, ( $\sigma+d$ ) -> ( $\sigma+\pi+d$ ), $\pi^*$ , ( $\sigma+\pi$ ))
	D	259	0.0630	* 79 -> 86 (37)	MLCT (( $\sigma+d$ ), ( $\sigma+\pi$ ) -> (( $\sigma+\pi$ ), $\pi^*$ , $\pi^*$ )
	E	248	0.1064	* 66 -> 83 (37)	MMLCT (( $\sigma+d$ ), d*, $\pi$ -> ( $\sigma+\pi+d$ ), $\pi^*$ , ( $\sigma+\pi$ ))
$[\text{Pt}_3(\text{SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Au}(\text{PH}_3)^+$	A	448	0,0191	* 76 -> 80 (56)	MLCT (( $\sigma+\pi+d$ ), ( $\sigma+d$ ), ( $\sigma+\pi$ ) -> ( $\pi+d$ ), $\pi$ )
	W	393	0.0373	77 -> 81 (89)	MMLCT (d, ( $\sigma+\pi+d$ ), $\pi$ -> ( $\pi+d$ ), ( $\sigma+d$ ), ( $\sigma+\pi$ ))
	X	375	0.0197	66 -> 80 (48)	MLCT (d*, d*, $\pi$ -> ( $\pi+d$ ), $\pi$ )
	Y	373	0.0193	65 -> 80 (51)	MLCT (d*, d*, $\pi$ -> ( $\pi+d$ ), $\pi$ )
	B	322	0.0165	* 67 -> 81 (70)	MMLCT (( $\sigma+d$ ), ( $\sigma+d$ ), ( $\sigma+\pi$ ) -> (( $\pi+d$ ), ( $\sigma+d$ ), ( $\sigma+\pi$ ))
	C	313	0.0241	* 77 -> 83 (31)	MLCT (d, ( $\sigma+\pi+d$ ), $\pi$ -> ( $\sigma+\pi+d$ )*, ( $\sigma+\pi$ )*)
	Z	299	0.0105	64 -> 81 (17)	MMLCT (d, ( $\sigma+d$ ) -> (( $\pi+d$ ), ( $\sigma+d$ ), ( $\sigma+\pi$ ))
	D	265	0.0907	* 79 -> 86 (36)	MMLCT (( $\sigma+d$ ), d*, $\pi$ -> ( $\sigma+\pi$ ), $\pi^*$ , $\pi$ )
E	245	0.1163	* 64 -> 83 (22)	MLCT (d, ( $\sigma+d$ ) -> ( $\sigma+\pi+d$ )*, ( $\sigma+\pi$ )*)	
$[\text{Pt}_3(\text{SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Cu}(\text{PH}_3)^+$					No Converge

**Tabla 24.** Cálculos PBE de las excitaciones singlete para los sistemas formados por la base  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$  y los fragmentos metálicos  $\text{Ti}^+$  y Hg.

Sistema	Excitación	$\lambda$ calc (nm)	F	% de Contribución	Tipo de Transición
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}$	A	469	0.1281	64 → 65 (79)	MMLCT ( $(\sigma+\pi), \sigma^* \rightarrow \pi, \sigma^*, \pi$ )
	B	395	0.0196	* 60 → 65 (92)	MMLCT ( $d^* \rightarrow \pi, \sigma^*, \pi$ )
	C	295	0.0245	64 → 71 (98)	MLCT ( $(\sigma+\pi), \sigma^* \rightarrow \sigma^*$ )
	D	266	0.0826	64 → 72 (78)	MMLCT ( $(\sigma+\pi), \sigma^* \rightarrow (\sigma+\pi), \sigma, (\sigma+\pi)$ )
	X	246	0.0028	49 → 65 (85)	MMLCT ( $(\sigma+d), (\sigma+d) \rightarrow \pi, \sigma^*, \pi$ )
	E	234	0.0653	* 55 → 70 (56)	MLCT ( $(\pi+d), (\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi)$ )
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Ti}^+$	A	417	0.0543	64 → 65 (84)	MMLCT ( $(\sigma+d), (\sigma+\pi)^*, (\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi), (\sigma+\pi)^*, \pi$ )
	B	363	0.0137	59 → 65 (92)	MMLCT ( $d^* \rightarrow (\sigma+\pi), (\sigma+\pi)^*, \pi$ )
	C	298	0.0459	* 63 → 68 (59)	MLCT ( $(\sigma+\pi+d), \pi \rightarrow (\pi+d), \pi$ )
	X	245	0.0015	50 → 65 (2)	MMLCT ( $d, \sigma \rightarrow (\sigma+\pi), (\sigma+\pi)^*, \pi$ )
	D	234	0.1289	64 → 71 (65)	MMLCT ( $(\sigma+d), (\sigma+\pi)^*, (\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi+d)^*, (\sigma+\pi)$ )
	E	206	0.1049	* 64 → 78 (15)	MMLCT ( $(\sigma+d), (\sigma+\pi)^*, (\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi+d)^*, (\sigma+\pi)$ )
				* 57 → 70 (13)	MLCT ( $(\pi+d), (\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi+d), \pi$ )

\* Transición Degenerada

**Tabla 25.** Cálculos PBE de las excitaciones singlete para los sistemas formados por la base  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$  y los fragmentos metálicos  $\text{Ti}^+$  y Hg.

Sistema	Excitación	$\lambda$ calc (nm)	F	% de Contribución	Tipo de Transición
$[\text{Pt}_3(\text{CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Hg}$	A	429	0.1290	65 → 68 (83)	MMLCT ( $(\sigma+d), \sigma^* \rightarrow (\sigma+\pi), (\sigma+\pi)^*, \pi$ )
	B	371	0.0135	* 60 → 68 (84)	MMLCT ( $d^* \rightarrow (\sigma+\pi), (\sigma+\pi)^*, \pi$ )
	C	333	0.0547	* 67 → 69 (49)	MLCT ( $(\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi) \rightarrow (\pi+d), \pi$ )
	X	286	0.0205	55 → 68 (78)	MMLCT ( $d, \sigma \rightarrow (\sigma+\pi), (\sigma+\pi)^*, \pi$ )
	D	277	0.0606	* 63 → 71 (30)	MMLCT ( $d^*, d^* \rightarrow (\sigma+\pi+d), \pi^*, \pi$ )
	E	248	0.0734	65 → 83 (63)	MLCT ( $(\sigma+d), \sigma^* \rightarrow (\sigma+\pi), \sigma^*$ )
	Y	244	0.0882	52 → 68 (50)	MMLCT ( $d, (\sigma+d), \pi \rightarrow (\sigma+\pi), (\sigma+\pi)^*, \pi$ )
$[\text{Pt}_3(\text{CNH})_3(\text{CNH})_3]\text{-Ti}^+$	A	371	0.0627	64 → 68 (80)	MMLCT ( $(\sigma+d), (\sigma+\pi)^*, (\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi), (\sigma+\pi)^*, \pi$ )
	B	367	0.0163	* 60 → 68 (78)	MMLCT ( $d^* \rightarrow (\sigma+\pi), (\sigma+\pi)^*, \pi$ )
	C	313	0.0438	* 57 → 68 (20)	MLCT ( $(\sigma+\pi+d), \pi \rightarrow (\pi+d), \pi$ )
	D	293	0.0836	* 67 → 71 (18)	MMLCT ( $(\sigma+d), (\sigma+\pi)^*, (\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+\pi+d), (\sigma+\pi)^*, (\sigma+\pi)$ )
	X	285	0.0736	* 59 → 69 (14)	MMLCT ( $d^* \rightarrow (\pi+d), \pi^*, (\sigma+\pi)$ )
	Y	270	0.0024	53 → 68 (78)	MMLCT ( $d, \sigma^* \rightarrow (\sigma+\pi), (\sigma+\pi)^*, \pi$ )
	E	251	0.0550	* 67 → 80 (15)	MLCT ( $(\sigma+d), (\sigma+\pi)^* \rightarrow (\sigma+\pi+d), \pi$ )

**Tabla 26.** Cálculos PBE de las excitaciones singlete para los sistemas formados por la base  $[\text{Pt}_3(\text{SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  y los fragmentos metálicos  $\text{Ti}^+$  y  $\text{Hg}$ .

Sistema	Excitación	$\lambda$ calc (nm)	F	% de Contribución	Tipo de Transición
$[\text{Pt}_3(\text{SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Hg}^0$	A	435	0.0359	* 70 -> 77 (48)	LMCT $((\sigma+\pi+d)^*, \pi \rightarrow (\pi+d), \pi)$
	X	358	0.1592	76 -> 80 (79)	MLCT $(d, \sigma^* \rightarrow \pi, \sigma^*, \pi)$
	B	306	0.0108	58 -> 77 (79)	LMCT $(d, \pi \rightarrow (\pi+d), \pi)$
	C	297	0.0104	* 73 -> 80 (59)	MMLCT $(d^* \rightarrow \pi, \sigma^*, \pi)$
	D	267	0.0684	65 -> 79 (27)	MLCT $((\pi+d), (\sigma+\pi) \rightarrow d^*, (\sigma+\pi))$
	E	249	0.2614	* 70 -> 81 (12)	MLCT $((\sigma+\pi+d)^*, \pi \rightarrow (\sigma+\pi+d), \sigma^*)$
$[\text{Pt}_3(\text{SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Ti}^+$	A	698	0.0262	* 70 -> 79 (35)	MLCT $(d^*, \sigma^* \rightarrow (\pi+d)^*, (\sigma+\pi)^*)$
	B	574	0.0099	* 75 -> 82 (22)	MMLCT $(d^* \rightarrow d^*, \pi^*, \pi^*)$
	C	542	0.0142	* 74 -> 82 (25)	MMLCT $(d^* \rightarrow d^*, \pi^*, \pi^*)$
	X	522	0.0736	* 67 -> 80 (29)	MMLCT $(d^* \rightarrow (\sigma+d), (\sigma+\pi)^*, \sigma^*)$
	D	461	0.0983	* 60 -> 78 (20)	MLCT $(d, (\sigma+\pi) \rightarrow (\sigma+d), (\sigma+\pi))$
	E	404	0.2006	* 70 -> 83 (30)	MMLCT $(d^*, (\sigma+\pi)^* \rightarrow (\sigma+d), (\sigma+\pi), (\sigma+\pi))$

d.  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}')](\mu_3\text{-H})^+$ 

La figura 75 muestra las energías de los orbitales moleculares fronteras para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3](\mu_3\text{-H})^+$  a nivel B3LYP, a través del cual es posible apreciar un enlace formal; la densidad de los orbitales se muestran en el derecho, observándose orbitales enlazantes en el HOMO y antielazantes en el LUMO. En los sistemas  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3](\mu_3\text{-H})^+$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3](\mu_3\text{-H})^+$ , los resultados son análogos.

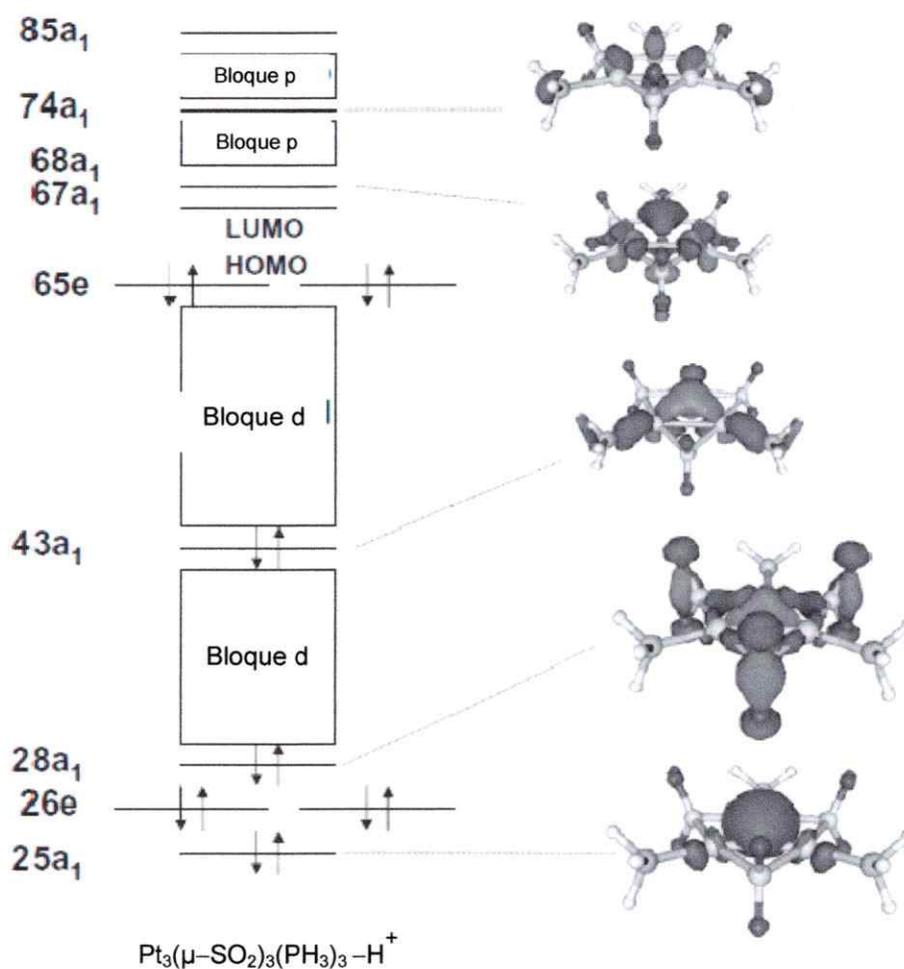


Figura 75

Diagrama orbital molecular frontera para  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3](\mu_3\text{-H})^+$ , a nivel B3LYP.  
Energía en unidades atómicas.

Tres orbitales muestran las interacciones entre el  $Pt_3$  y el  $H^+$ :  $25a_1$ ,  $28a_1$  y  $43a_1$ , estos orbitales tienen un carácter de enlace entre el núcleo  $Pt_3$  y  $H^+$ , además, están doblemente ocupados, lo que refuerza el análisis de que la interacción orbital neta existe entre el  $Pt_3$  y  $H^+$ .

### Conclusión Tercera Sección

- Las distancias Pt–M obtenidas con todos los métodos son cercanas a las de las estructuras experimentales. Los clúster de triplatino forman clúster heterometálicos tetraédricos con los fragmentos  $MPH_3^+$ ,  $M^+$  y  $M$  con 44 e.v.
- Tanto, las distancias, las magnitudes de energía, el análisis de orbitales moleculares como el análisis de espectro teórico se asocian con enlaces covalentes para clúster de triplatino con los fragmentos  $MPH_3^+$  y  $H^+$ . Para  $Tl^+$  y  $Hg$  no hay una interacción orbital neta, son interacciones débiles.
- La carga es transferida del clúster  $[Pt_3(\mu-L)_3(L^-)_3]$  hacia el metal, excepto en el  $Hg$  ya que éste pierde electrones. El flujo de carga que proviene de distintos ligandos ( $CO$ ,  $SO_2$ ,  $CNH$  y  $PH_3$ ) va en orden ascendente: cobre, plata y finalmente oro.

## CAPÍTULO CUATRO

### CONCLUSIÓN

En este capítulo se presentan las conclusiones generales obtenidas mediante la utilización de herramientas de la química computacional aplicando métodos *ab initio* para generar una gran cantidad de información útil sobre estos clúster por ej. energía, geometría, los orbitales moleculares que incorporan conceptos como simetría, recubrimiento y electronegatividad.

Tal como se predijo en la hipótesis estos clúster trimetálicos,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PH}_3)_3]$  y  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CNH})_3(\text{CNH})_3]$ , con enlace Pt-Pt forman estructuras con geometría triangular equilátera, con 42 electrones, las distancias Pt-Pt están dentro de los datos experimentales. Estos clúster de triplatino al enlazarse con los fragmentos  $\text{MPH}_3^+$  ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ),  $\text{H}^+$  y  $\text{M}$  ( $\text{Tl}^+$  y  $\text{Hg}$ ) forman clúster heterometálicos tetraédricos con 44 e.v. Las distancias Pt-M obtenidas con todos los métodos son cercanas a las de las estructuras experimentales. De igual manera la estructura de estos clúster,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$ , está en concordancia al conteo electrónico que se menciona en la literatura, al igual que la estructura de los sistemas,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]\text{-X}$ .

Al analizar los orbitales moleculares de los fragmentos  $\text{MPH}_3^+$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ) se estableció que estos fragmentos son isolobales, puesto que tienen aproximadamente la misma energía, forma y número de orbitales frontera, por

lo tanto, se predice la estructura electrónica, enlace y reactividad al estudiar uno de ellos. Es así, que en la sección tres, parte b) se muestran solo los diagramas orbitales  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}^{\prime})_3]\text{-AuPH}_3^+$ , ya que los otros son análogos. Esta analogía o principio isolobal menciona que estos fragmentos son similares pero no idénticos, por tanto, se estudió la reactividad de estos fragmentos mediante el índice de electrofilia local del metal,  $\omega_M^+$ , obteniéndose que el oro es el electrófilo más fuerte de los tres metales, seguido de cobre y plata. Cualitativamente, se encuentra en la literatura que el oro es más electrófilo que cobre y plata, pero no es posible hacer una distinción entre estos últimos.

Tanto, las distancias, las magnitudes de energía, el análisis de orbitales moleculares como el análisis de espectro teórico se asocian con enlaces covalentes para clúster de triplatino con los fragmentos  $\text{MPH}_3^+$  y  $\text{H}^+$ . Para  $\text{Tl}^+$  y  $\text{Hg}$  no hay una interacción orbital neta, es decir, son interacciones débiles.

Los clúster de  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}^{\prime})_3]\text{-MPH}_3^+$  con  $M = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$  son estable en todos los niveles de teoría analizados. Las distancias de equilibrio y la energía de interacción corresponden esencialmente a interacciones orbitales, que se relacionan con magnitudes de enlace covalente. Se obtienen distintas magnitudes en las energías de interacción y las distancias Pt-M, dependiendo del tipo de ligando que forme el clúster de  $\text{Pt}_3$ . Las distancias más cortas se obtuvieron con el método MP2, las distancias Pt-Pt tienden a aumentar levemente, a los diferentes niveles de cálculo, cuando se forma el sistema  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}^{\prime})_3]\text{-MPH}_3^+$ .

El análisis de los orbitales enlazantes y antienlazantes da cuenta de una estabilización orbital (dador-aceptor) debido a la formación de aductos estables, asociados con enlaces covalentes. La carga del oro en  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$  disminuye en comparación al electrófilo libre,  $\text{AuPH}_3^+$ , lo que indica que el oro está aceptando electrones, la disminución en las cargas de los átomos de los ligandos puentes es una muestra de transferencia de carga ligando-metal ( $\text{L}\rightarrow\text{M}$ ), lo que nos indica, en forma análoga para Cu y Ag, que la carga es transferida, principalmente, de los ligandos; mientras que el átomo de platino y los electrófilos reciben carga. El flujo de carga que proviene de distintos ligandos (CO,  $\text{SO}_2$ , CNH y  $\text{PH}_3$ ) va en orden ascendente: plata, cobre y oro.

Mediante el análisis NBO se comprobó la donación del ligante (orbital  $\pi$ ) a un orbital desocupado del metal, y la retrodonación de un orbital d a un orbital  $\pi^*$  libre del ligante. Además, este análisis nos permitió identificar el tipo de hibridación del enlace Pt-Au, en el caso de  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-AuPH}_3^+$  es  $\text{sd}_{xy}$  y  $\text{pd}_{xy}$ .

En el espectro electrónico del clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]$  se observan tres transiciones importantes las que se correlacionan con los enlaces Pt-Pt-L y Pt-Pt.; Cuando se forma el sistema,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Au}(\text{PH}_3)^+$ , además de las bandas A, B y C, presenta una banda D, que corresponde a la formación de un aducto estable entre el triplatino y el fragmento metálico:  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PH}_3)_3]\text{-Au}(\text{PH}_3)^+$ , lo que se traduce en un enlace covalente. Estas

bandas conciernen a una transferencia de carga que tiene un carácter de metal-metal a ligando (MMLCT).

Los clúster  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}')_3]-\text{M}$  con  $\text{M} = \text{Hg}, \text{Tl}^+$  describen un comportamiento diferente de los descritos anteriormente. Los clúster con mercurio,  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}')_3]-\text{Hg}$ , muestran una interacción metalofílica débil donde el término de dispersión se encuentra como la principal contribución a la estabilidad del sistema, los resultados para MP2, están en el rango de interacciones de van der Waals. Los clúster con talio describen una fuerte interacción metalofílica debida a los términos electrostáticos y dipolo carga – inducido, por tanto, en el complejo de  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}')_3]-\text{Tl}^+$  las energías son más cercanas a un enlace formal  $\text{Pt}-\text{Tl}$ . Los complejos más estables son a nivel MP2 mientras que los menos estables son dados a nivel HF.

En los clúster de triplatino con metales como  $\text{Tl}^+$  y  $\text{Hg}$ , se observa una densidad enlazante con una componente orbital “ $p_x$ ” y “ $p_{yz}$ ” para el talio y  $sd_{xy}$  para mercurio. Los orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes están doblemente ocupados, lo que nos indican claramente que no hay un efecto neto de enlace a través de las interacciones orbitales. La carga es transferida del clúster  $[\text{Pt}_3(\mu-\text{L})_3(\text{L}')_3]$  hacia el talio, éste tiende a distribuir la carga transferida desde los ligandos en el incremento de su ocupación en los orbitales 6p. En el caso de el  $\text{Hg}$  éste pierde electrones, ya que su carga aumenta en comparación con el metal libre; el platino disminuyendo su carga, aceptando electrones desde el carbono y el  $\text{Hg}$ . El mercurio distribuye su carga en los mismos orbitales

del clúster libre, manteniéndose casi inerte la ocupación del orbital 6s y aumentando levemente la 6p.

Los espectros electrónicos teóricos para los clúster heterometálicos de  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}')_3]\text{-M}$  presenta las bandas A, B y C, correspondiente al clúster patrón  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}')_3]$ . En los espectros electrónicos de  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}')_3]\text{-M}$  con  $\text{M} = \text{Tl}^+$  y Hg, se encontraron bandas asociadas a la interacción Pt-M. La unión metal-metal enlazante y antienlazante con el talio (mercurio), sugiere que la unión entre el clúster de triplatino es debido a fuerzas atractivas de tipo dispersión, y a la inducción de carga que genera el catión talio (I). La inspección de los orbitales moleculares activos de la principal transición electrónica para el sistema  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}')_3]\text{-Hg}$  revela que no se trata de un enlace formal entre el clúster y el mercurio (0), la unión se atribuye a la dispersión.

En el clúster  $[\text{Pt}_3(\text{L})_3(\text{L}')_3]\text{-H}^+$ , las distancias Pt-Pt son mayores en los clúster protonados que en los clúster no protonados (libre), lo que significa que la densidad de electrones de los átomos de platino fluye hacia el protón. Las magnitudes de las distancias están asociados con los enlaces covalentes cuando se compara con una afinidad protónica de otros compuestos tales como aminas. Tres orbitales enlazantes y dos antienlazantes muestran las interacciones entre el  $\text{Pt}_3$  y el  $\text{H}^+$ , estos orbitales enlazantes están doblemente ocupados, por lo que el análisis refuerza la idea que la interacción orbital neta existe entre el  $\text{Pt}_3$  y  $\text{H}^+$ . La carga es transferida del clúster  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{L}')_3]$

hacia el  $H^+$  cuando se forma  $[Pt_3(\mu-L)_3(L')_3-(\mu_3-H)]^+$ . El flujo de carga proviene de los ligando unidos al  $Pt_3$ . Por lo que, el efecto real es en parte una transferencia de carga inductiva, donde el protón retira carga del  $Pt_3$ , éste a su vez compensa la deficiencia de electrones retirándolos de los ligandos. La carga sobre el  $Pt_3$  depende del clúster y sus ligandos.

La reactividad local de los clúster,  $[Pt_3(\mu-L)_3(L')_3]$ , obtenida mediante el análisis de la función Fukui para un ataque electrofílico, proporcionó el orden de los índices de electrofilicidad global, cuya tendencia es la misma que los encontrados en el potencial químico y el índice de filicidad local ( $\omega_{Pt}$ ):  $[Pt_3(\mu-SO_2)_3(PH_3)_3] > [Pt_3(\mu-CO)_3(PH_3)_3] > [Pt_3(\mu-CNH)_3(CNH)_3]$ . A diferencia de lo que se encontró en la literatura, de forma cualitativa:  $[Pt_3(\mu-CO)_3(PR_3)_3] > [Pt_3(\mu-SO_2)_3(PR_3)_3] > [Pt_3(\mu-CNR)_3(CNR)_3]$ . Al usar índice de electrofilicidad sobre el átomo de platino, hay una buena correlación entre los valores más bajos de  $\omega_{Pt}$  y la alta energía de interacción de formación para los respectivos complejos. Cabe destacar que los descriptores electrónicos están relacionados inversamente con las magnitudes de las energías de interacción de los electrófilos  $MPH_3^+$ , lo mismo ocurre para talio. En el caso de mercurio, en los tres sistemas estudiados, éste es menos claro debido a la débil interacción con el clúster de triplatino.

Al analizar la estructura y evaluar las propiedades de los clúster se concluye que estos clúster,  $[Pt_3(\mu-L)_3(L')_3]-X$ , son viables de sintetizar.

## Listados de Publicaciones

- Mendizábal, F.; Donoso, D.; Olea-Azar, C. y Mera, R.; Theoretical study of interaction  $d^{10}-s^2$  between Pt(0) and metals on the  $[Pt(Ph_3)_3M]$  complexes (M=Hg(0), Au(-1)); p. 6; CHILE; 2007; Journal of Molecular Structure: TheoChem; Num.803.
- Donoso, D.; Mendizábal, F.; Theoretical Study in  $[Ti(C_2H_4)_2]^+$  and  $[Ti(C_2H_2)_n]^+$  ( $n = 2,3$ ) Complexes. *J. Chil. Chem. Soc.*, 55, n°4, 2010, p503-505.
- Donoso, D.; Mendizábal, F.; Theoretical Study of the Interaction between Pt (0) and L complexes of the type  $Pt_3 MPH_3^+$  (M = Cu<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>). *Theoretical Chemistry Accounts*, 2011, 129, p.381-387.
- Mendizábal, F., Donoso, D., Burgos, D., Theoretical study of the protonation of  $[Pt_3(\mu-L)_3(L')_3]$  (L = CO, SO<sub>2</sub>, CNH; L' = PH<sub>3</sub>,CNH), *Chemical Physics Letters* 514 (2011) 374–378.
- Donoso, D.; Mendizábal, F.; Salazar R.; Theoretical Study in the Complexes of the Type  $[Pt_3(\mu-L)_3(L')_3]-X$  (L=CO,SO<sub>2</sub>,CNH; L'=PH<sub>3</sub>,CNH; X=Ti<sup>+</sup>, Hg<sup>0</sup>, MPH<sub>3</sub><sup>+</sup> (M = Cu, Au, Ag)), 2013, *J.Chil.Chem.Soc.*, 58, N°1.
- Salazar R.; Mendizábal, F.; Donoso, D.; Theoretical Study of Spectrum the Interaction between Pt (0) and L complexes of the type  $Pt_3 MPH_3^+$  (M = Cu<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>), en redacción.

### **Asistencia a Congresos**

- Meruane, T.; Donoso, D. y Mendoza K.; Electronegatividades a partir de las polaridades de enlaces; oral; **2005**; CHILE; IX Encuentro Educación Química.
- Mendizábal, F.; Donoso, D.; Estudios Teóricos en Complejos  $[C_2H_4-Tl]^{n+}$  y  $[C_2H_2-Tl]$  ( $n=2,3$ ); poster; **2006**; CHILE; 5 Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy.
- Donoso, D. and Mendizábal, F., Estudio Teórico Interacción entre Clúster de Pt(0) y L en Complejos del tipo  $Pt_3L$   $L=MPH_3^+$  ( $M=Cu^+, Au^+, Ag^+$ ), Póster, **2009**, CHILE. Jornada de Clausura Interacción metal-metal en Química Inorgánica, 6 de Enero- Concepción
- Donoso, D. and Mendizábal, F., Estudio Teórico Interacción entre Pt(0) y L en Complejos del tipo  $Pt_3L$  y  $Pt_3L_2$  ( $L=MPH_3^+$  ( $M=Cu^+, Au^+, Ag^+$ ),  $Hg(0)$ ,  $Tl^+$ ), Póster, **2009**, CHILE, XII Encuentro de Química Inorgánica, Antofagasta, 12 al 16 Enero.
- Donoso, D. and Mendizábal, F., Estudio Teórico Interacción entre Pt(0) y L en Complejos del tipo  $Pt_3L$  ( $L=MPH_3^+$  ( $M=Cu^+, Au^+, Ag^+$ ),  $Hg(0)$ ,  $Tl^+$ ), Póster, **2009**, ARGENTINA, XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Salta- Argentina, 18 al 21 de Mayo
- Donoso, D. and Mendizábal, F., Estudio Teórico Interacción d<sup>10</sup>-s<sup>2</sup> entre Pt(0) y metales en Complejos  $Pt_3(\mu-CO)_3(PH_3)_3-M$  con  $M=Hg(0)$ ,  $Tl^+$ ,

Póster, **2009**, CHILE, XXVIII Jornadas Chilenas de Química, Chillán, 3 al 6 de Noviembre.

- Donoso, D. and Mendizábal, F., Theoretical Study Interaction  $d_{10-s^2}$  between Pt(0) and Metals in Complex  $Pt_3(\mu-L)_3(L')_3-M$   $L= CO, SO_2$  y  $CNH$ ;  $L'= PH_3$  y  $CNH$ ;  $M=Hg(0), Tl^+, XPH_3$  ( $X=Au^+, Ag^+$  y  $Cu^+$ ), Póster, **2010**, CHILE, *7th Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy*, Punta de Tralca, 19 al 22 de Octubre.
- Donoso, D. and Mendizábal, F.; Interacción entre clúster triplatino (0) y X en complejos del tipo  $Pt_3(\mu-L)_3(L')_3-X$ , Póster, **2011**, CHILE; XIII Encuentro de Química Inorgánica, 11 al 14 de Enero, Temuco.
- Donoso, D. and Mendizábal, F.; Interacción Teórica Entre Clúster  $Pt_3(\mu-L)_3(L')_3$ , y Ligando, M, En Complejos del Tipo  $Pt_3(\mu-L)_3(L')_3-M$ , Póster, **2011**, CHILE, III Simposio Latinoamericano de Química de Coordinación y Organometálica, 26 al 29 de Julio, La Serena.

## BIBLIOGRAFIA

1. Enciclopedia Wikipedia, Cluster [Texto], <<http://es.wikipedia.org/wiki/Cluster>> [12/04/2011].
2. Guillermo Gonzalez-Moraga, **1993**, Cluster Chemistry: Introduction to the Chemistry of Transition Metal and Main Group Element Molecular Clusters, Germany, Springer-Verlag, cap. 2
3. D. M. P. Mingos, David J Wales, **1990**, Introduction to cluster chemistry, New Jersey, Prentice Hall, cap. 1
4. <http://al-quimicos.blogspot.com/2007/05/clusters.html> [Texto - **2010**]
5. Braunstein, P.; Oro, L., A. and Raithby, P.R., **1999**, Metal Cluster in Chemistry, vol 1, Wiley – VCH .
6. Koehler, Christopher S. W. January **2001**. "Heavy Metal Medicine". Today's Chemist at Work American Chemical Society 10 1 : 61–65. ISSN 1062-094X. Retrieved 2009-02-02.
7. Peligot, Rec. Acad. Ciencia. **1844**, volumen 19, página 609ff. B Peligot, E. Ann. Chim. Phys. **1844**, volumen 12, páginas 528
8. Brown TL, LeMay E Jr, Bursten BE. **2009**, Chemistry: The Central Science 11th Edition . Prentice-Hall
9. Cotton, F.A: y Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada. Traducido 4ª Ed., México **1999**, p.1297; F.A. Cotton, Acc.Chem.Res., **1969**, 2,240
10. Cotton, F.A, Quart. Rev. **1966**, 20, 389
11. Solemne Acte acadèmic amb motiu de la investidura com a doctors Honoris causa del Sr. Nicolás Sánchez-Albornoz y Alboín i del Sr. Frank Albert Cotton, Bibliographic-Rosa LLusar. p.289-294
12. Cotton F. A. and J. T. Mague, Proc. Chem. Soc., **1964**, 233;
13. Cotton, F.A, Inorg. Chem., **1965**, 4, 334.
14. Chatt, J.; Chini, P. J. Chem. Soc. A, 1538 **1970** .

15. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 Vol. 15 1976 No. 2
16. Cotton, F.A., *Strongly mononuclear l-metal ions* 241, 1969, vol 2
17. Andriotis, A; Lathiotakis, N; Menon, M 4 June 1996 . "Magnetic properties of Ni and Fe clusters". *Chemical Physical Letters* 260 1-2 : 15-20. doi:10.1016/0009-2614(96)00850-0.
18. Emren N. Esenturk, James Fettingler and Bryan Eichhorn, *Chem. Commun.*, 2005, 247
19. Dimitrios A. Pantazis, Carlos A. Murillo and John E. McGrady, *Dalton Trans.*, 2008, 608.
20. Kim, J., et al, *Mechanisms of Ageing and Development*, 2008, 129, 322-331.
21. Torres Cebada, Tomás; *Nanoquímica y Nanotecnología: Nuevos materiales, polímeros y máquinas moleculares*, Universidad Autónoma de Madrid.
22. Pearson, *Chemistry in Britain*, 1967, 3, 103-107.
23. W.F. Liaw, D.S. Uu, et al, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 3747.
24. Farrar, D.H., Goudsmit, R., *Structure of metal cluster complexes*, University of Toronto. Ontario
25. P. Dyson and J.McIndoe, 2000, *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*, Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers, Vol. 2, cap.2.
26. R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int., Ed. Eng.*, 1982, 12, 711.
27. Imhof D., and Venanzi L. M., *Chemical Society Reviews*, 1994, 185-193.
28. a) Booth, G.; Chatt, J.; Chini, P. *Chem. Commun.*, 639 1965 . b) Braunstein, P.; Dehand, J.; Nenning J.F. *J. Organometallic Chem.*, 92, 117 1975 .
29. a) Vranka, R.D.; Dahi, L.F.; Chini, P.; Chatt, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1574 1969 . b) Albinati, A.; Carturan, G.; Musco, A., *Inorg. Chim. Acta*, 16, L3 1976 .
30. Albinati, A., *Inorg. Chim. Acta*, 22, L31 1977 .

31. Calabrese, J.C.; Dahl, L.F.; Chini, P.; Longoni, G.; Martinengo, S., *J.Chem. Soc.*, 96, 2614 **1974** .
32. Hill, C.M.; Mingos, D.M.P.; Powell, H.; Watson, M.J. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 329, 46.
33. Imhof, D.; Burckhardt, U.; Dahmen, K-H.; Rügger, H.; Gerfin, T.; Gramlich, V. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5206-5211.
34. Ramachandran, R.; Puddephat, R.J. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2256-2260.
35. Bradford, A.M.; Kristof, E.; Rashidi, M.; Tang, D.S; Payne, N.C.; Puddephatt, R.J., *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2355-2365.
36. Layton, A.J.; Nyolm, R.S.; Pneumaticakis, G.A.; Tobe, M.L. *Chem. and Ind.*, **1967** 465.
37. Lewis, J.; Johnson, B.F.G., *Pure Appl. Chem.*, 54 **1982** 97.
38. Briant, C.E.; Wardle, R.W.M.; Mingos, D.M.P., *J. Organometallic Chem.*, 267 **1984** C49-C51.
39. Clark, H.C.; Goel, A.B.; Wong, C.S., *Inorg. Chim. Acta*, 34, **1979** , 159.
40. Payne, N.C.; Ramachandran, R.; Schoettel, G.; Vittal, J.J.; Puddephat, R.J., *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4048-4053.
41. Barbier, J.P.; Bender, R.; Braunstein, P.; Fischer, J.; Richard, L., *J. Chem. Res. Synop.* **1978**, 2913.
42. Braunstein, P.; Rosé, J. in Bernal Ed. , "Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds", El Sevier: Amsterdam, **1988**, Vol. III.
43. Albinati, A.; Dahmen, K-H.; Demartin F., Forward, J.M.; Longley, C.J.; Mingos, D.M.P.; Venanzi, L.M., *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2223-2229.
44. Mingos, D.M.P.; Wardle, R.W.M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 73.
45. Ezomo, O.J.; Mingos, D.M.P.; Williams, I.D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 924.
46. Spivak, G.J.; Vittal, J.J.; Puddephatt, R.J., *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5474-5481.
47. Eichler, A., Hafner, J. *Phys. Rev. B* 59, **1999**, 5960.

48. S.Komeda, T.Moulaei, M.Chikumaz, A.Odani, R.Kipping, N.P.Farrell and L.D.Williams, *Nucleic Acids Research*, **2011**, Vol. 39, No. 1 325–336 ; Wheate, Nial J.; Walker, Shonagh; Craig, Gemma E.; Oun, Rabbab, **2010**, *Dalton Transactions* 39 (35): 8113–27
49. Dedieu, A.; Hoffmann, R., *J. of the Am. Chem. Soc.*, 100:7 **1978** .
50. Mingos, D.M.P.; Lee, T. *J. of Organometallic Chem.*, 394 **1990** 679-698.
51. Mealli, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2245.2253.
52. Evans, D.; Mingos, D.M.P., *J. Of Organomet. Chem.*, 240 **1982** 321-327.
53. Mendizábal, F.; Olea-Azar, C.; Miranda, S. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 107, 1454-1458 **2007**
54. Mendizábal, F.; Zapata-Torres, G.; Olea-Azar, C. *Chem. Phys. Letters*, 412 **2005** 477-481.
55. Mendizábal F.; Donoso, D.; Olea-Azar, C.; Mera, R. *J. of Molecular Structure. Theochem* 803 **2007** 39-44.
56. Imhof, D.; Burckhardt, U.; Dahmen, K.-H.; Joho, F.; Nesper, R. *Inorg*
57. *Gaussian03: Frish M.J. et al; Pittsburgh, PA; 2003. Turbomole: Program ab initio, Ahirichs R. et al; Chem. Phys. Letters* **1989**, 162, 165.
58. Møller, C.; Plesset, M.S.; *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
59. Barthelett, R. J., *Recent Advances in Comput. Chem.*, Word Scientific: Singapore **1997** Vol.3.
60. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Letter*, **1996**, 77, 3865.
61. Christiansen, P.; Ernler, W.; Pitzer, K., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1985**, 36, 407.
62. Andrae, M.; Heisserman, M.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H., *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77,123.
63. Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W., Stoll, H.; Preuss, H., *Mol. Phys.*, **1993**, 80, 1431.
64. Dunning, T.H., Hay, P.J., *Modern Theoretical Chemistry*, Vol.3 **1997** 1-28. 88
65. Huzinaga S. *J Chem Phys* **1965**, 42, 1293.



66. Pyykkö, P.; Mendizabal, F. *Inorg Chem* **1998**, *38*, 3018.
67. Chalasinski, G.; Gutowski, M., *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 943.
68. Parr R.G.; Donnelly, R.A.; Levy, M.; Palke, W.E. *J Chem Phys* **1978**, *68*, 3801.
69. Parr R.G.; Yang, W. **1989**, *Density Functional Theory for atoms and molecules*. Oxford Press: New York.
70. Pérez, P.; Contreras, R. *Chem Phys Letters* **1998**, *293*, 239.
71. Contreras, R.; Fuentealba, P.; Galván, M.; Pérez, P. *Chem Phys Letters* **1999**, *304*, 405.
72. Fuentealba, P.; Pérez, P.; Contreras, R. *J Chem Phys* **2000**, *113*, 2544.
73. Mendizabal, F.; Donoso, D.; Burgos, D. *Chem Phys Letters* **2011**, *514*, 374.
74. Zerner, M.C., *Structure and Reactivity NATO ASI series*, **1995**, Vol. 474.
75. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem Phys Lett* **1996**, *256*, 454.
76. <http://www.mailxmail.com/curso-introduccion-ciencia>, 11-08-11, 11:00.
77. John W.; *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Volume I: Methodology*. Edited by E. I. Solomon and A.B.P. Lever. **1999**. p 624-631.
78. Moor A, Pregosin PS, Venanzi LM **1982** *Inorg Chim Acta* *61*:135–140
79. Braunstein P, Freyburger S, Bars O **1988** *J Organomet Chem* *352*:C29–C33
80. Hao L, Xiao J, Vittal JJ, Puddephat RJ, Manojlovic-Muir L, Muir KW, Torabi AA **1996** *Inorg Chem* *35*:658–666
81. D.M.P. Mingos, *Transition Met. Chem.*, *10*, **1985**, 441.
82. Bott, S.G.; Hallam, M.; Ezomo, O.J.; Mingo, D.M.P.; Williams, I.D. *J Chem Soc Dalton Trans* **1988**, 1461
83. Puddephatt, R.J.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K.W. *Polyhedron* **1990**, *9*, 2767.
84. Green, M.; Howard, A.K.; Murray, M.; Spencer, J.L.; Stone, G.A. *J Chem Soc Dalton Trans*. **1977**, 1509.
85. Burrows, A.D.; Mingos, D.M.P. *Coord Chem Rev* **1996**, *154*, 19.

86. Stockhammer A, Dahmen K-H, Gerfin T, Venanzi LM, Gramlich V, Petter W 1991 *Helvetica Chimica Acta* 74:989–992
87. Hao, L.: Vittal, J.J.; Puddephatt, R.J. *Organometallic* 1996, 15, 3115.
88. Albinati, A.; Moor, A.; Pregosin, P.S.; Venanzi, L.M.; *J Am Chem Soc* 1982, 104, 7672.

## ANEXOS

### I. Fundamentación Teórica

#### 1. Cimientos de Química Computacional

La química computacional y el modelamiento molecular son áreas que emergieron rápidamente, ya que son útiles para modelar y simular sistemas químicos y biológicos con el fin de entender y predecir el comportamiento a nivel molecular. Además, tiene una amplia gama de aplicaciones en diferentes disciplinas como ciencias de la ingeniería, ciencias de los materiales, ingeniería química, ingeniería biomédica, entre otras [1].

Por otro lado, el rápido y vertiginoso desarrollo de la química computacional se debe, al mismo tiempo, al interés de las grandes farmacéuticas por aplicar esta tecnología en la obtención de nuevos medicamentos y fármacos; y por el acelerado desarrollo del cómputo. Desde la obtención de los primeros resultados en la modelación de moléculas basados en la utilización de cálculos computacionales, la química dejó de ser una ciencia netamente experimental, y pasó a ser una disciplina en la cual lo teórico y lo experimental pueden ir de la mano y potenciarse mutuamente [2].

El núcleo de la química computacional (QC) implica el uso de modelos físico – matemáticos para la predicción de propiedades químicas y físicas de

compuestos, teniendo como objetivo modelar la química real. Centra su atención por un lado, en la búsqueda de resultados a problemas químicos a través de métodos teóricos desarrollados permanentemente, empleando como herramientas los computadores y programas especializados. Y por otro, en la aplicación de algoritmos deducidos de la química teórica que son usados en programas de computación, enriquecidos con desarrollos generados con el modelado molecular, la mecánica molecular, la dinámica molecular, el desarrollo de interfaces gráficas, etc.; con el objetivo de describir sistemas químicos [3].

No debe confundirse la QC con la química teórica (QT), ésta última es un subcampo de la fisicoquímica que utiliza métodos físico – matemáticos para el estudio de la química. Incluye los desarrollos de la química cuántica, la mecánica cuántica y la mecánica estadística en los modelos tendientes a explicar la realidad física del fenómeno de la reactividad. La QT es capaz de estimar una colección de propiedades como la distribución de geometrías, momentos dipolares, espectros electrónicos, entre otros. La QT y QC ofrecen un número de modelos abstractos definidos a través, de ecuaciones complejas basadas en la mecánica clásica y cuántica. Sin duda alguna, la química teórica y la química computacional se relacionan entre sí de manera intrínseca. La QT permite el desarrollo de modelos para describir cualquier sistema químico independiente de su complejidad, mientras que la QC pretende brindar tanto las técnicas operacionales para resolver los formalismos de los modelos teóricos

como comprobar su validez mediante la comparación simultánea con los datos experimentales [2].

La QC puede abordar desde sistemas pequeños (átomos, radicales libres, iones) hasta macromoléculas tan grandes como una proteína, pasando por sistemas de nanopartículas, fullerenos, sistemas aromáticos, clúster, etc. Esto se hace posible gracias a diversas aproximaciones y simplificaciones de los modelos teóricos correspondientes, las cuales dependen de los recursos de cómputo disponibles y del nivel de teoría utilizado [2].

John Pople\*, considerado padre de la QC, introdujo el concepto de química modelo, que consiste en un modelo teórico independiente y aplicable de manera uniforme para predecir las propiedades de sistemas químicos, desarrollando el programa computacional para efectuar cálculos *ab initio*, conocido popularmente como Gaussian 70 [4].

La teoría de la estructura electrónica abordada a través de métodos *ab initio* se enfoca en la predicción de las propiedades de los sistemas atómicos y moleculares, basándose en las leyes de la mecánica cuántica.

\*John Pople (1925-2004) galardonado con el Premio Nobel de Química en 1998, por el desarrollo del programa computacional para efectuar cálculos *ab initio*.

### 1.1. Método Hartree – Fock

La mecánica cuántica considera una serie de postulados base con los cuales se obtiene la información del sistema en estudio.

#### 1.1.1 Postulados de la mecánica cuántica [5]

A) Postulado 1: El estado de un sistema dinámico de N partículas está descrito

por una función de onda:  $\psi(q_1, q_2, \dots, q_{2N}, t)$ . La cantidad  $\psi^* \psi = |\psi|^2$  (ec.1)

indica la probabilidad de encontrar las partículas en un tiempo determinado.

Esta función está sujeta a las siguientes restricciones:

1. Debe ser continua en todo el espacio.
2. Debe ser univaluada.
3.  $|\psi|^2$  debe ser integrable.
4. Debe estar normalizada.

B) Postulado 2: A cada propiedad le corresponde un operador "lineal" hermítico. Las propiedades físicas del sistema pueden ser interferidas a partir de las propiedades matemáticas asociadas a su operador.

$$\hat{A} [c_1 f_1 + c_2 f_2] = c_1 \hat{A} f_1 + c_2 \hat{A} f_2 \quad (\text{ec.2})$$

Donde  $\hat{A}$  es el operador hermítico,  $f$  es la función.

C) Postulado 3: Sea  $\hat{A}$  un operador correspondiente a un observable

$$\hat{A} \psi_n = a_n \psi_n \quad (\text{ec.3})$$

Donde  $\psi_n$  es la función propia del operador,  $a_n$  es el valor propio.

Por ejemplo, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n, \text{ estado estacionario.} \quad (\text{ec.4})$$

D) Postulado 4: Si el sistema descrito no es función propia del operador  $\hat{A}$ , el valor medio de un operador que representa a un observable, está dado por:

$$\langle A \rangle = \frac{\int \psi_S^* A \psi_S d\tau}{\int \psi_S^* \psi_S d\tau} \quad (\text{ec.5})$$

$\langle A \rangle$  es el promedio o valor esperado de la cantidad asociada al operador  $\hat{A}$ .

E) Postulado 5: La evolución del estado  $\psi(q,t)$  en el tiempo está dado por la ecuación:

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi, \quad (\text{ec.6})$$

donde  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano para el sistema.

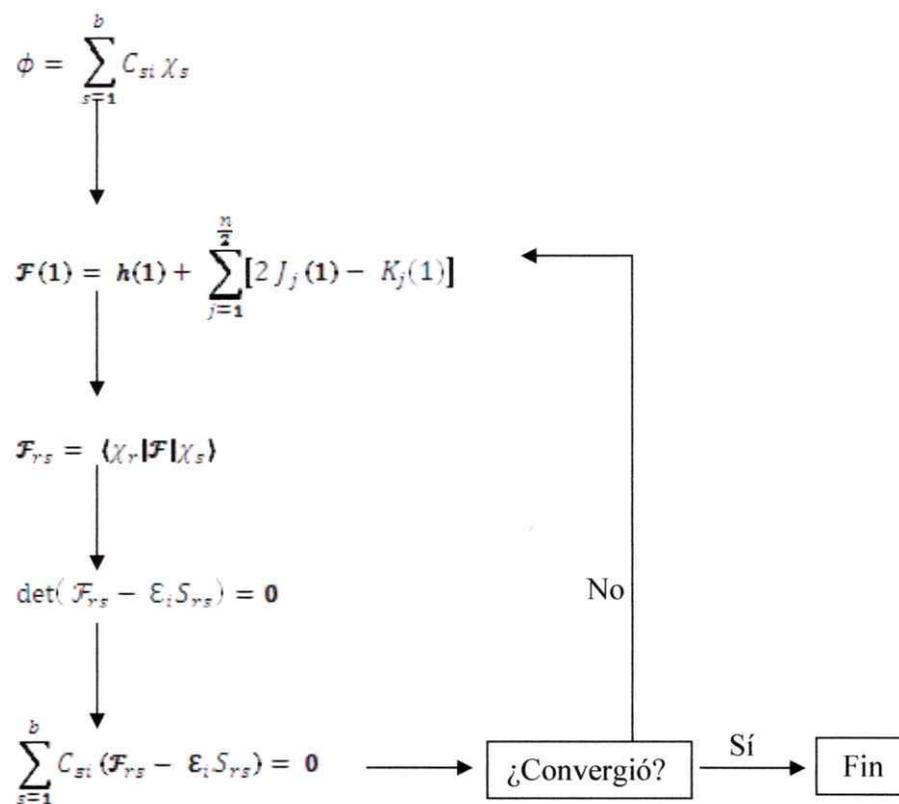
### 1.1.2 Aproximación de Hartree - Fock

Las ecuaciones de Hartree -Fock (HF) se obtienen al sustituir un determinante de Slater en la ecuación de Schrödinger, seguidas por algunas transformaciones algebraicas [6]. En estas ecuaciones el hamiltoniano es sustituido por el operador de Fock (ec.7) y pueden ser vistas como una alternativa a la de Schrödinger. La función de onda es constituida a partir de un conjunto de espín - orbitales, minimizando la energía respecto de cada espín - orbital de partida; tenemos las ecuaciones de Hartree - Fock, en la cual cada espín - orbital es:

$$\mathcal{F}\psi = E\psi \quad (\text{ec.7})$$

Las ecuaciones de HF son no-lineales y deben ser resueltas de manera iterativa. En 1952, Roothan [7] introdujo un conjunto de funciones base, formando la ecuación diferencial en un set de ecuaciones algebraicas y

solucionándolas por técnica matriz. El procedimiento (esquema 1) para resolver estas ecuaciones es el método de campo auto-consistente (SCF).



Esquema 1.  
Diagrama método SCF

### 1.1.3 Funciones de Base

Un set de bases es una descripción matemática de un sistema de orbitales, el cual es usado en una aproximación de un cálculo teórico o modelamiento [1]. Por lo que, permite obtener una representación lineal de los orbitales de un sistema químico.

Las bases pequeñas permiten cálculos rápidos, pero no son precisas. Una base completa significa el uso de un número infinito de funciones de base. Por esto, la elección de la base de cálculo es muy importante ya que influye directamente en la precisión del cálculo.

Los orbitales atómicos tipo Slater (STO) (ec. 8) y los de tipo gaussiano (GTO) (ec. 9) son los dos tipos de bases más utilizados [1,2].

$$\Phi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (\text{ec.8})$$

$$\Phi_{\xi,i,j,k}(x, y, z) = N x^i y^j z^k e^{-\xi r^2} \quad (\text{ec.9})$$

Cuando hay muchos centros atómicos los orbitales Slater son lentos en resolver las integrales bi-electrónicas. Para los gaussianos es necesario un número grande de estos orbitales para producir resultados comparables a los de Slater.

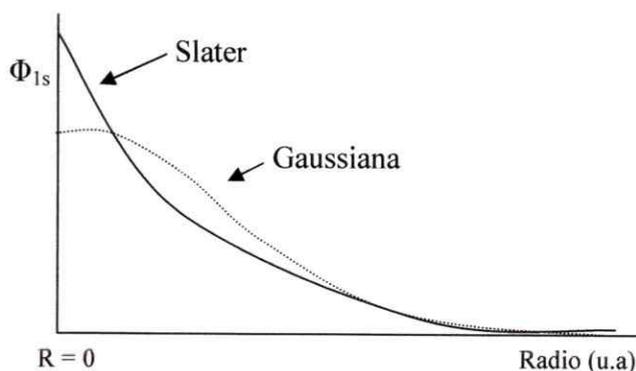


Figura 1  
Diferencia entre un orbital de Slater y una gaussiana.

## a. Clasificación de algunos tipos de Bases [8]

Base mínima (SZ)	Contiene una función STO para cada capa interna y una para cada orbital atómico en la capa de valencia.
Base Extendida	Contiene cualquier número mayor que dos funciones para cada orbital atómico.
Doble zeta (DZ)	Contiene dos funciones STO (con diferentes exponentes, $\zeta$ ) para cada capa interna y una para cada orbital atómico en la capa de valencia.
Valencia desdoblada (SV, <i>split valence</i> )	Contiene 1 STO para cada capa interna y 2 para cada orbital atómico en la capa de valencia.
DZ + Polarización (DZP)	Añade un conjunto de funciones 3d en la descripción de los átomos de la 1ª y 2ª filas de la Tabla Periódica y un conjunto de funciones 2p a cada átomo de H.
Difusas	Conjunto extra, con $\zeta$ muy pequeña.
STO-NG	Son base mínima con N gaussianas en combinaciones fijas para cada una de las funciones de la base.
3-21G, 6-31G	Son DZV con tres o seis funciones primitivas en cada una de las funciones SZ que describen el <i>core</i> de los átomos y dos o tres primitivas en la primera de las dos contraídas en la DZ de valencia.
3-21G*, 6-31G(d)	Igual que la anterior, pero incluyendo funciones de polarización en los átomos de la 1ª fila (pero no en los hidrógenos), cuando el asterisco está sin paréntesis o aparece (d).
3-21G(*), 6-31G*	El asterisco entre paréntesis indica que se usan funciones de polarización desde el Na hacia arriba.

## 1.2. Métodos Post Hartree Fock

Los electrones presentes en un sistema son influenciados por los electrones restantes del mismo sistema [1], interacción que es descuidada en el método HF, ya que toma en cuenta las interacciones entre los electrones solo de manera promedio. La interacción entre electrones en un sistema cuántico es conocida como correlación electrónica, cuando se incluye dentro del cálculo se habla de métodos post Hartree – Fock. La energía asociada a esta correlación se denomina energía de correlación y se define como:

$$E_{\text{exacta}} = E_{\text{Hartree-Fock}} + E_{\text{correlación}} \quad (\text{ec.10})$$

Algunos métodos usados para calcular la energía de correlación son:

### 1.2.1 Interacción de configuración (CI)

Se basa en la combinación lineal de varios determinantes de Slater con sus respectivos coeficientes variables. La función de onda puede ser escrita:

$$\psi_{CI} = a_0 \phi_{SCF} + \sum_{\text{Simples}} a_S \phi_S + \sum_{\text{Dobles}} a_D \phi_D + \dots = \sum_{i=0} a_i \phi_i \quad (\text{ec.11})$$

### 1.2.2 Métodos Perturbadores

La base de este método es la división del hamiltoniano exacto en dos, un hamiltoniano en orden cero,  $H_0$ , más una perturbación,  $\lambda v$ , donde  $\lambda$  es una constante.

$$H_{\text{exacto}} = H_0 + \lambda v \quad (\text{ec.12})$$

El hamiltoniano  $H_0$  se obtiene utilizando el método HF, cuando el operador  $H_0$  es el de Fock, el método recibe el nombre de teoría de las perturbaciones de Møller-Plesset (MPPT).

### 1.2.3 Cúmulos acoplados (CC)

Tienen una base similar a los métodos CI, ya que utilizan una función de onda expandida en términos de las excitaciones de los electrones de los orbitales de HF ocupados a los orbitales vacíos [1].

$$\psi_{CC} = \psi_0 + \sum_{\substack{i,a \\ j,b}} t_{i,j}^{a,b} \psi_{i,j}^{a,b} + \sum_{\substack{i,a \\ j,b \\ k,c \\ l,d}} t_{i,j,k,l}^{a,b,c,d} \psi_{i,j,k,l}^{a,b,c,d} + \dots \quad (\text{ec.13})$$

↓

Función de  
onda del  
estado basal

↓

Excitación  
doble

↓

Excitación  
cuádruple

### 1.3 Aspectos esenciales Teoría Funcional Densidad

Pierre Hohenberg y Walter Kohn establecen que: "Las moléculas en su estado fundamental no degenerados, la energía del estado fundamental, la función de onda y resto de las propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica del estado,  $\rho_0$  [10].

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (\text{ec. 14})$$

donde  $E_0$  es funcional de la densidad electrónica.

El funcional  $E_0[\rho_0]$ , era desconocido, pero en 1965 Kohn y Sham desarrollaron un método práctico para calcular  $\rho$  y  $E_0$  a partir de  $\rho$  [11]. Para poder resolver completamente las ecuaciones, se necesita determinar la densidad electrónica del estado basal, tomando como referencia:

$$\rho_0 = \rho_s \quad (\text{ec. 15})$$

La densidad electrónica para un sistema de  $n$  partículas que se expresa como un determinante de Slater de espín orbitales, se obtiene por la relación:

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{ks}|^2 \quad (\text{ec. 16})$$

Valorando los términos y reescribiendo las ecuaciones [2], es posible determinar  $E_0$  a partir de la densidad siempre y cuando se puedan encontrar los orbitales de Kohn–Sham,  $\theta_i^{ks}$ , y se conozca el funcional  $E_{xc}$ .

Los orbitales de Kohn–Sham se obtienen siguiendo el teorema de Hohenberg y Kohn que propone que se puede encontrar la energía del estado basal variacionalmente, es decir:

$$\mathbf{h}^{ks}(\mathbf{1}) \theta_i^{ks}(\mathbf{1}) = \varepsilon_i^{ks} \theta_i^{ks}(\mathbf{1}) \quad (\text{ec.17})$$

De donde se obtiene el potencial  $V_{xc}$ , llamado potencial de intercambio y correlación, que es la derivada del funcional de intercambio y correlación  $E_{xc}$ ,

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{ec.18})$$

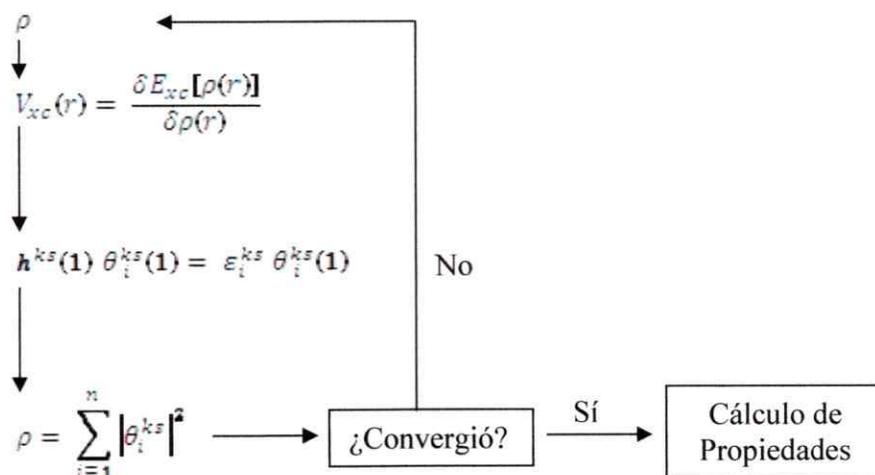
Para obtener el funcional  $E_{xc}[\rho]$ , se han desarrollado varios métodos para encontrar aproximadamente este funcional.

### 1.3.1 Cálculos con funcionales de la densidad [2]

Los cálculos se inician con una densidad de partida, de la cual se estima  $V_{xc}(r)$  inicial; usado en las ecuaciones de Kohn–Sham obteniéndose los orbitales  $\theta_i^{ks}$  con la ecuación:

$$\sum_{s=1}^b C_{si} (\mathbf{h}_{rs}^{ks} - \varepsilon_i^{ks} S_{rs}) = 0, \quad \text{con } r = 1, 2, \dots, b \quad (\text{ec.19})$$

Estos orbitales son usados para conseguir una densidad electrónica. El cálculo continúa hasta que no exista una diferencia en la densidad y en los orbitales ks; las iteraciones terminan cuando el cálculo converge. Cuando se conoce  $\rho$  y el funcional aproximado  $E_{xc}$ , se puede calcular la energía.



Esquema 2  
Cálculo con teoría de funcionales de la densidad (DFT)

### 1.3.2 Métodos DFT [1]

La DFT produciría el estado basal exacto y la energía de densidad electrónica si el funcional de intercambio – correlación se conociera. En la práctica el funcional es desconocido pero se puede aproximar. En general, los métodos DFT se pueden clasificar en puros e híbridos.

#### a. Método DFT puros:

- BLYP
- PW91
- HCTH-402
- Becke97GGA-1
- Entre otros

#### b. Método DFT híbridos:

- B3PW91
- PBE0
- Becke97
- Becke98
- Entre otros

### 1.3.3 DFT conceptual

En DFT la energía puede ser expresada en términos del número de electrones,  $N$ , y el potencial externo  $V(r)$ , entonces

$$E[\rho(r)] \equiv E[N, V(r)] \quad (\text{ec.20})$$

Las derivadas de  $E[N, V(r)]$  respecto a  $N$  y  $V(r)$  producen un conjunto de cantidades globales y locales que permiten cuantificar el concepto de reactividad y selectividad de sitio [12]. El potencial químico electrónico,  $\mu$  (ec. 21), y la dureza molecular,  $\eta$  (ec. 22) son definidos como:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_V \quad (\text{ec.21})$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_V \quad (\text{ec.22})$$

Experimentalmente la curva  $E \equiv E[N]$  (ec.23) solo puede dibujarse para valores enteros de  $N$ , el potencial químico es la pendiente de la curva (fig. 2).

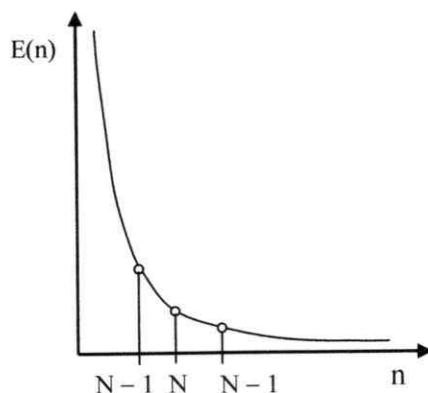


Figura 2

Gráfica de la energía de una determinada molécula respecto a su n° de electrones

En el potencial químico electrónico los electrones fluyen desde el sistema con mayor potencial químico electrónico al sistema con menor potencial químico electrónico para llegar en el equilibrio a una situación de potencial químico constante en cualquier parte del sistema [13]. La dureza molecular es una medida de la resistencia de una molécula a cambiar de configuración electrónica. Asociados a la dureza existen dos principios de reactividad química: el principio HSAB (hard soft – acid base) [14] y el principio de máxima dureza [15]. En muchas aplicaciones numéricas,  $\mu$  y  $\eta$  son calculados con el potencial de ionización,  $I$  (ec. 24) y la electroafinidad,  $A$  (ec. 25), las que son extensamente usadas, y están basadas sobre la aproximación de diferencias finitas de tres puntos y el teorema de Koopmans [12].

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(I + A) \approx \frac{1}{2}(\varepsilon_L + \varepsilon_H) \quad (\text{ec.24})$$

$$\eta \approx \frac{1}{2}(I - A) \approx \frac{1}{2}(\varepsilon_L - \varepsilon_H) \quad (\text{ec.25})$$

Donde  $\varepsilon_H$  y  $\varepsilon_L$  son las energías de los orbitales moleculares (HOMO y LUMO) más alto ocupado y más bajo desocupado respectivamente.

El índice de electrofilicidad,  $\omega$ , representa la energía de estabilización del sistema cuando es saturado por electrones que provienen de los alrededores.

Puede ser determinado a partir de  $\mu$  y  $\eta$  como:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{ec.26})$$

Los descriptores locales, como la Función de Fukui [16] y blandura local [17] son propiedades que explican la selectividad de una región de una molécula. Se pueden escribir las funciones de Fukui usando las técnicas de análisis poblacional [18], la cuantificación de la función es posible a través de un esquema de condensación sobre una región atómica.

$$f_k^+ = \int_k [\rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r})] = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (\text{ec.27})$$

$$f_k^- = \int_k [\rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r})] = q_k(N) - q_k(N-1) \quad (\text{ec.28})$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [f_k^+ + f_k^-] = \frac{1}{2} [q_k(N+1) - q_k(N-1)] \quad (\text{ec.29})$$

Donde  $f^+$  mide la reactividad para un ataque nucleofílico;  $f^-$  mide la reactividad para un ataque electrofílico y  $f^0$  describe un ataque por un radical y se obtiene como el promedio aritmético de  $f^+$  y  $f^-$ ;  $q_k(N)$  denota la población electrónica del átomo k del sistema de referencia.

#### 1.4 Aplicaciones en Química Computacional

Existen muchos programas para cálculos de estructuras electrónicas moleculares: Gaussian, GAMESS, Jaguar, SPARTAN, etc. Estos programas permiten realizar una amplia variedad de cálculos usando virtualmente cualquier método disponible de la mecánica cuántica. Los cálculos HF ab initio, los métodos MP y el método DFT, son ampliamente utilizados en química, no solo por químicos teóricos sino por químicos experimentales que los utilizan para predecir e interpretar resultados [10].

En química computacional, se obtiene información con significado químico, a partir de la función de onda electrónica, como por ejemplo: las cargas atómicas, potenciales electrostáticos, índices de reactividad.

Con los paquetes Gaussian se pueden hacer distintos tipos de cálculos entre ellos:

- Efectos de solvente
- Propiedades Moleculares
- Frecuencias vibracionales y modos normales
- Intensidades infrarrojas (HF, DFT y MP2)
- Potenciales electrostáticos (Help, CHelpG, Merz-Kollman-Singh)
- Análisis orbitales naturales
- Análisis del enlace en orbitales naturales (NBO)
- Densidades de espín

## 2. Aspectos Relevantes Espectroscopia

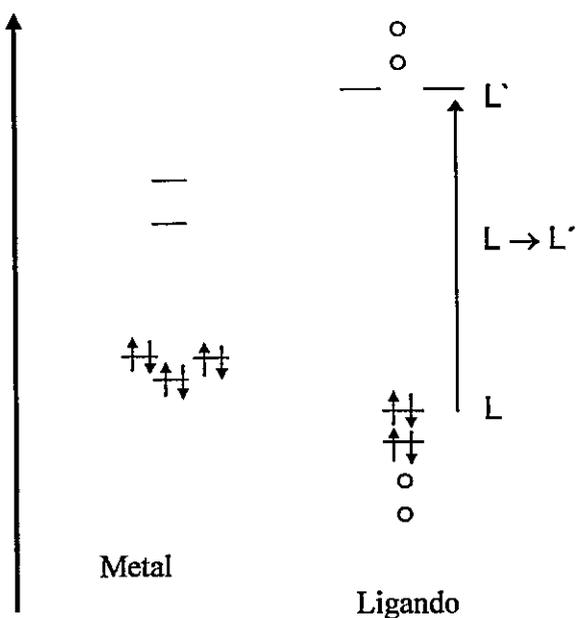
En 1671, Isaac Newton, expone su hipótesis de la composición de la luz blanca [19], mediante su experimento de doble refracción hace pasar luz blanca a través de un prisma con caras no paralelas, observando que la luz se descompone en el espectro del rojo al violeta. En estos estudios de la región visible del espectro electromagnético, la espectroscopia tiene sus orígenes. La espectroscopia, como disciplina, se inicia con el estudio del espectro de la luz solar que realizó Josef Fraunhofer, en la primera mitad del siglo XIX. Existen diferentes tipos de espectroscopia, por ejemplo: espectroscopia de resonancia magnética nuclear, vibracional (infrarroja) y vibracional-rotacional, espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta y de rayos X, entre otras.

La principal fuente de información experimental acerca de los estados de energía permitidos en los átomos y en las moléculas es la espectroscopia. En mecánica cuántica, se estiman las energías y las funciones de estado asociados con los niveles cuantizados [20], a través de métodos *ab initio*, o métodos empíricos y semiempíricos. Para validar el resultado de los cálculos teóricos, entre otras herramientas, se utiliza la espectroscopia.

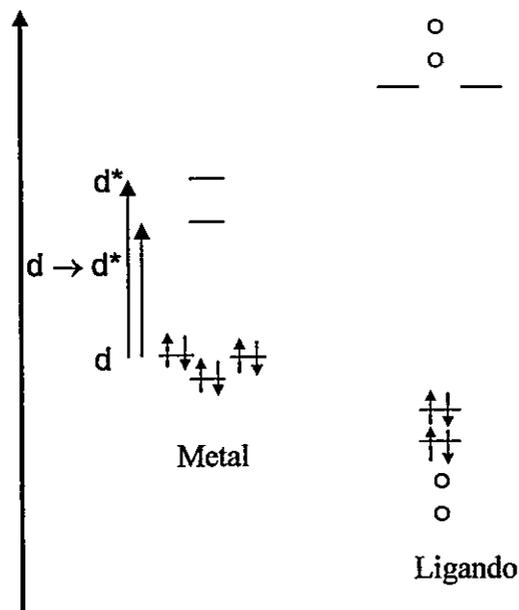
Existen muchos tipos de espectroscopia, pero todos ellos tienen en común el hecho de que la radiación electromagnética interactúa con la materia.

En la espectroscopia electrónica se observan las transiciones entre los estados electrónicos permitidos de los átomos y las moléculas. Estas transiciones electrónicas son las que dan origen a los espectros atómicos de líneas. Estas transiciones ocurren en un amplio rango de energías que comprenden las regiones visible, ultravioleta y ultravioleta al alto vacío. En general, la espectroscopia de los complejos de metales de transición se puede clasificar como [21]:

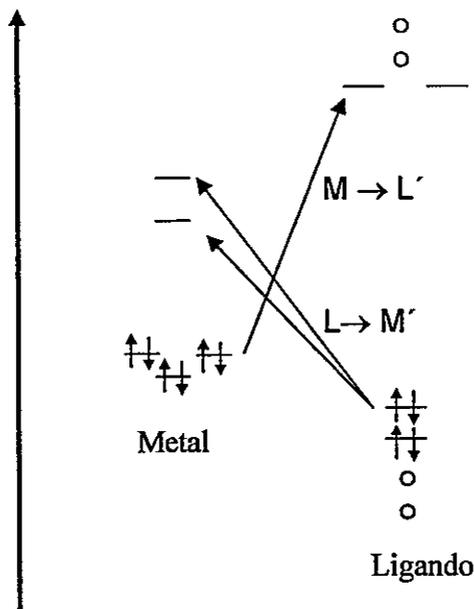
1- Espectroscopia de Ligandos:  $L \rightarrow L'$ .



Esquema 3  
Transición Ligando - Ligando

2- Espectroscopia  $d \rightarrow d^*$ 

Esquema 4  
Transición metal – metal

3- Espectroscopia de transferencia de carga: metal a ligando y ligando a metal (MLCT):  $M \rightarrow L^*$  y  $L \rightarrow M^*$ .

Esquema 5  
Transición metal – ligando y ligando - metal

4- Acoplamiento de intercambio:  $ML \rightarrow ML^*$ .

5- Transiciones spin-orbital.

El cálculo exacto de la espectroscopia de los sistemas formados con metales de transición requiere un tratamiento preciso de las transiciones electrónicas de los ligandos y los centros metálicos. Por tal motivo, un estudio espectroscópico requiere de un tratamiento exhaustivo de los cinco puntos mencionados anteriormente. Existen tres métodos para calcular el espectro electrónico molecular: Método Delta, Método CI y Método Directo [22].

- Método Delta: Este método puede ser aplicado a los estados más bajos, sólo el espacio especificado y la simetría de spin de la función de onda de prueba son limitados.
- Método CI: Varias raíces forman los límites superiores a los estados excitados, esto implica que la diferencia de energía entre los estados es limitada.
- Método Directo: Este método resuelve la excitación energética directamente a través del espacio de Liouville.

**Referencia Anexos**

1. Ramachandran et al, computational chemistry and molecular modeling, principles and applications, Ed. Springer, 2008.
2. Cuevas, G., Cortés Fernando, Introducción a la Química Computacional, 2003, Fondo Cultura Económico, México.
3. Jensen, F., Introduction to computational chemistry, 2ª edición, 2007, John Wiley & Sons, Ltd.
4. Publisher's note: Sir John Pople, 1925-2004, Journal of Computational Chemistry, 2004, 25 (9)
5. Cruz, Chamizo y Garritz, Estructura atómica, un enfoque químico, 1986, Addison – Wiley Iberoamericano.
6. McQuaire, Quantum Chemistry, 1983, University Science Books.
7. Roothaan C.C.J., Reviews of Modern Physics, 1951, 23: 69-89
8. <http://www.wmsl.pnl.gov/forms/basisform.html#ss> [pdf - 2010]
9. Hohenberg, P., Kohn W., Phys Rev., 1964, 136, B864.
10. Kohn, W., Sham, L.J., Phys. Chem., 1965, 140, 1133.
11. Levine, I., Quantum Chemistry, 1998, Prentice Hall.
12. Mondaca J.L, Salgado, G., Quim. Nova, 2008, Vol. 31, No. 5, 1255-1258.
13. Miguel Solà, 2001, Anales de la Real Academia Española de Química, Segunda Etapa.
14. Pearson Ralph, Journal of the american chemical society, 1963, volume 85, number 22.
15. Pearson Ralph, Acc. Chem. Res. 1993, 26, 25-255
16. Parr, R. G.; Yang, W.; J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4049.
17. Parr, R. G.; Yang, W.; Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1985, 82, 67
18. Mortier W. J.; Yang, W.; J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 5708
19. <http://www.lawebdefisica.com/trabajos/bionewton>, [08-08-2011, 22:00].

20. M.W. Hanna.; *Mecánica Cuántica Para Químicos*, Fondo Educativo interamericano, México 1985, p.83.
21. John W.; *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Volume I: Methodology*. Edited by E. I. Solomon and A.B.P. Lever. 1999. p 624-631.
22. Zerner, M.C., *Structure and Reactivity NATO ASI series*, 1995, Vol. 474.