

Análisis químico-cuántico del mecanismo de sustitución nucleofílica catalizado por Paladio. Estudio de energías de interacción diatómicas

Aníbal Sierraalta^{1*} y Gernot Frenking²

¹Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Química, Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela. ²Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-35032 Marburg, Germany

Recibido: 08-04-99 Aceptado: 10-09-99

Resumen

El paso del ataque nucleofílico en el mecanismo de la sustitución nucleofílica catalizada por paladio fue analizado desde el punto de vista químico-cuántico utilizando la topología de la densidad electrónica molecular y las energías de interacción diatómicas. Se encontró que el intermediario pentacoordinado de Pd(II), propuesto en el mecanismo, posee una estructura piramidal de base cuadrada. El análisis de las energías diatómicas mostró que el ligando en la posición ápice de la pirámide se encuentra más débilmente enlazado al Pd que cualquier ligando de la base de la pirámide.

Palabras clave: *Ab initio*; AIM; ataque nucleofílico; átomos en moléculas.

Quantum-chemical analysis of the mechanism of Palladium-catalyzed nucleophilic substitution. Diatomic interaction energy study

Abstract

Quantum-Mechanic calculations were carried out in order to study the step of nucleophilic attack in the mechanism of Palladium-catalyzed nucleophilic substitution. The analysis of the electronic density topology and the diatomic interaction energies were employed. It was found that the pentacoordinated Pd(II) intermediate has a square-base-pyramidal geometry. The diatomic interaction energy analysis show that the ligand in the apical position is more weakly bonded than any of the square base ligands of the pyramid.

Key words: *Ab initio*; AIM; atoms in molecules; nucleophilic attack.

Introducción

La teoría de átomos en moléculas (AIM) desarrollada por Bader y col. (1-2) ha sido ampliamente utilizada desde sus inicios. Esta teoría posee la ventaja de que las interacciones atómicas son descritas sin la necesidad de recurrir a esquemas en donde se

involucran localizaciones arbitrarias de orbitales. Conceptos químicos tales como el modelo ácido-base de Lewis, cargas netas sobre los átomos (1-2), índices de Fukui (3), órdenes de enlaces (4-5) y energías de interacción (6) han sido desarrollados dentro del marco de la teoría AIM.

* Autor para la correspondencia.

En la teoría AIM, la energía total de un sistema molecular (E_T) se puede expresar como la suma de las energías ($E(A)$) de los átomos que forman la molécula.

$$E_T = \sum_A E(A) \quad [1]$$

La energía $E(A)$ puede a su vez ser descompuesta en términos de un centro (ϵ_A) y dos centros (DI_{AB}) (6):

$$E_T = \sum_A E(A) = \sum_A \epsilon_A + \sum_A \sum_{B>A} DI_{AB} \quad [2]$$

La energía ϵ_A está relacionada con los cambios energéticos propios del átomo A cuando este se encuentra enlazado a otros átomos. El término de dos centros DI_{AB} corresponde a la energía de interacción diatómica, la cual a su vez puede ser expresada en términos de una energía cinética y una energía potencial.

$$DI_{AB} = EKE(A-B) + VP(A-B) \quad [3]$$

Siendo $EKE(A-B)$ y $VP(A-B)$ la parte de la energía cinética y potencial que contribuyen al enlace. Para capa cerrada, el término $EKE(A-B)$ viene dado por la expresión:

$$EKE(A-B) = \sum_{i,j} 2T_{ij} \cdot (A) S_{ij} \cdot (B) + \sum_{i,j} 2T_{ij} \cdot (B) S_{ij} \cdot (A) \quad [4]$$

donde la sumatoria considera los orbitales moleculares ocupados $\phi_i(\vec{r})$. $T_{ij}(A)$ y $S_{ij}(A)$ son las integrales del operador de energía cinética y de solapamiento realizadas sobre la cuenca del átomo A (Ω_A)

$$T_{ij}(A) = -\frac{1}{2} \int_{\Omega_A} dV \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_j(\vec{r}) \quad [5]$$

$$S_{ij}(A) = \int_{\Omega_A} dV \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad [6]$$

Para una molécula diatómica A-B, la energía DI_{AB} está relacionada con la energía de enlace (BE) mediante la expresión:

$$BE = E_T - \epsilon_{A0} - \epsilon_{B0} + ZPE = DI_{AB} + (\epsilon_{eA} - \epsilon_{A0}) + (\epsilon_B - \epsilon_{B0}) + ZPE \quad [7]$$

ϵ_{A0} y ϵ_{B0} corresponden a las energías de los átomos libres A y B, respectivamente. ZPE es la energía vibracional del punto-cero de la molécula.

De acuerdo a la ecuación [7] las energías DI_{AB} resultan una herramienta útil para determinar fuerzas de enlace dentro de una estructura molecular sin la necesidad de calcular los fragmentos por separado. El análisis de los valores de DI_{AB} permite por ejemplo determinar en una estructura de estado de transición, qué enlaces se están rompiendo y qué enlaces se están formando.

En este trabajo hemos utilizado las energías DI_{AB} para analizar parte del mecanismo de la sustitución nucleofílica catalizada por paladio. Ha sido publicado en la literatura [7], que este mecanismo procede a través de un ciclo catalítico que involucra la formación de especies pentacoordinadas de Pd(II) tal como se muestra en la Figura 1.

La estructura de dichas especies de Pd(II) no han podido ser caracterizadas experimentalmente. El objetivo de este trabajo es determinar las posibles estructuras de las especies pentacoordinadas de Pd(II) y analizar desde el punto de vista químico-cuántico, utilizando las energías diatómicas de interacción, el ataque nucleofílico a dicha especie.

Metodología

Los cálculos *ab initio* químico-cuánticos fueron realizados a nivel de MP2 usando la aproximación de potenciales efectivos de core (ECP). Ha sido reportado en la literatura (8) que para metales en bajo estado de oxidación la aproximación ECP junto con el método MP2 resultan adecuados tanto para el cálculo de propiedades electrónicas como para la obtención de geometrías. Para los átomos de Cl, Br, I y P se emplearon los pseudopotenciales quasirelativísticos del

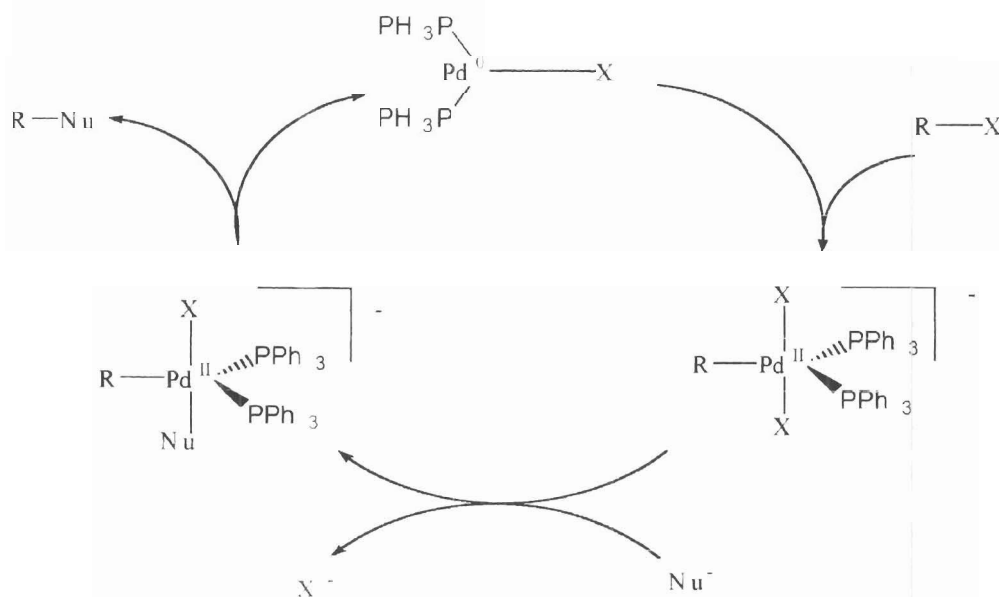


Figura 1.

grupo de Stuttgart (9). En el caso del Pd se utilizó el pseudopotencial de Stevens *et al.* (10). Para el H y C, la base completa 6-31G* fue empleada (11-12).

El análisis topológico de $\rho(\mathbf{r})$ fue realizado con el programa EXTREME (13). Las cargas atómicas fueron determinadas con una versión modificada del programa PROAIM (13). Los ordenes de enlace se calcularon usando el formalismo propuesto por Mayer *et al.* (5), y la energía cinética de la interacción diatómica por el de Sierraalta y Frenking (6). Los compuestos pentacoordinados de Pd(II) fueron modelados utilizando el arreglo molecular $[(\text{PdCH}_3(\text{PH}_3)_2\text{XY})]^{-1}$ X, Y= Cl, Br, I.

Resultados y Discusión

Los compuestos pentacoordinados de Pd tienden a formar estructuras del tipo bipirámide trigonal, sin embargo han sido reportadas en la literatura (14-17) estructuras de pirámide de base cuadrada. Los resultados de los cálculos químico-cuánticos mostraron que la bipirámide trigonal, con los ligandos PH₃ tanto en la posición axial como

ecuatorial, es inestable. Sólo las estructuras del tipo pirámide de base cuadrada resultaron estables. Para el complejo de Pd(II) dibromotris-(2-fenilisofosfindolina) se ha reportado la estructura de Rayos-X (15). Este complejo forma una pirámide de base cuadrada distorsionada con uno de los átomos de Br en el ápice y el Pd en el centro de la base de la pirámide tetragonal. Ya que fueron reportados dos conjuntos de datos para dicha estructura, en este trabajo se empleó el valor medio de dichos conjuntos a fin de realizar una comparación entre los valores experimentales y los obtenidos por medio del cálculo.

En la Tabla 1 se reportan los valores de distancia y ángulos calculados para los complejos $[(\text{Pd}(\text{PH}_3)_3\text{Br}_2)]^{-1}$ y $[(\text{PdL}_3\text{Br}_2)]^{-1}$, L= dibromotris-(2-fenilisofosfindolina). Como puede observarse, las mayores discrepancias entre los valores experimentales y calculados, se encuentran relacionadas con los ligandos Br. Sin embargo, los valores teóricos siguen las mismas tendencias que los valores experimentales, por ejemplo: $R_{\text{Pd-Br1}} > R_{\text{Pd-Br2}} > R_{\text{Pd-P}}$. La mayor diferencia se encontró en los ángulos Br1-Pd-P2 y Br2-Pd-

Tabla 1
Valores de distancias y ángulos para los complejos $[(\text{Br}_2\text{Pd}(\text{PH}_3)_3)]^{-1}$ y $^{(a)}[(\text{Br}_2\text{Pd}(\text{L})_3)]^{-1}$

$R_{\text{Pd-Br2}}$ (Å)	$R_{\text{Pd-P2}}$ (Å)	$^{(b)}R_{\text{Pd-Br1}}$ (Å)	$R_{\text{Pd-P1}}$ (Å)	Ángulo Br1-Pd-Br2
2,48 (2,54)	2,30 (2,29)	2,85 (2,92)	2,29 (2,32)	111,0 (104,7)
ángulo Br1-Pd-P2	ángulo Br1-Pd-P1	ángulo P1-Pd-P1	ángulo P1-Pd-P2	ángulo Br2-Pd-P2
80,6 (99,3)	87,8 (88,6)	167,9 (171,3)	95,2 (94,3)	168,3 (155,9)

(a) Valores experimentales (L= 2-ferilisofosfindolina) (15) entre paréntesis. (b) átomo ápice de la pirámide tetragonal.

P2 (Figura 2, Tabla 1). Este resultado muestra que tanto la metodología empleada como la sustitución de los ligandos tipo fosfinas por grupos PH_3 , son aproximaciones adecuadas para el cálculo de este tipo de estructuras; aun cuando el grupo PH_3 sólo puede ser usado para representar a las fosfinas de una manera cualitativa (18).

La Tabla 2 muestra los valores para las distancias en los complejos $[(\text{PdCH}_3(\text{PH}_3)_2\text{XY})]^{-1}$ X,Y= Cl, Br, I; siendo X el átomo del ápice (Figura 3). Para todos los casos, la distancia entre el átomo del ápice y el Pd ($R_{\text{Pd-X}}$) es mayor que la distancia entre el halógeno en *trans* al grupo metilo y el Pd ($R_{\text{Pd-Y}}$). Tanto para el ligando X como para el Y el orden en la distancia es el esperado, $R_{\text{Pd-I}} > R_{\text{Pd-Br}} > R_{\text{Pd-Cl}}$. Ya que la variación en la distancia Pd- CH_3 es pequeña, no es posible concluir la presencia de un efecto *trans*. En las estructuras estudiadas, el Pd posee un carga parcial positiva (Tabla 3) lo que refleja su estado de oxidación formal +2. La carga formal de -1 en estos complejos se encuentra fuertemente localizada en el átomo ápice y sigue el orden de electronegatividad del correspondiente halógeno, es decir, $Q_{\text{X=Cl}} > Q_{\text{X=Br}} > Q_{\text{X=I}}$. La repulsión entre esta carga fuertemente localizada en el ligando X y los electrones del Pd, trae como consecuencia que la distancia Pd-X sea mayor que la distancia Pd-Y. Este hecho es fácilmente observable al comparar las Tablas 2 y 3 con

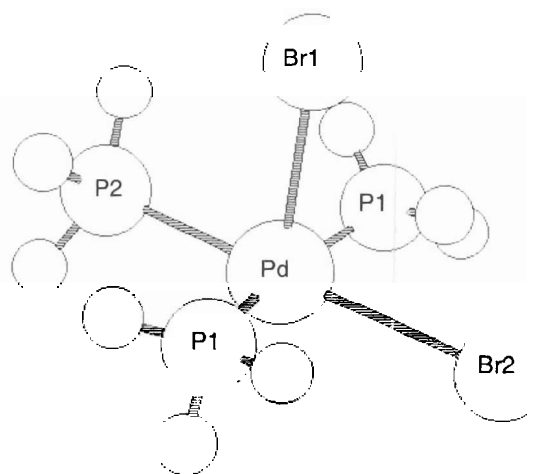


Figura 2.

la Tabla 4, en donde se han reportado las geometrías y cargas para la serie de complejos planar cuadrado $\text{PdCH}_3(\text{PH}_3)_2\text{Z}$, Z = Cl, Br y I. En estos complejos la distancia Pd-Z y la carga sobre el ligando Z disminuyen a medida que disminuye el tamaño y aumenta la electronegatividad del halógeno.

Al pasar de una estructura plano-cuadrada a una de pirámide de base cuadrada, las distancias Pd-P y Pd-C se mantienen constantes, presentándose sólo variaciones en las distancias Pd-halógeno. La carga negativa sobre el halógeno en los complejos $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{CH}_3\text{Z}$, es menor que en los complejos pentacoordinados y por lo tanto la repul-

si3n entre los electrones del Pd y los del ligando Z debe ser menor, lo cual trae como consecuencia una menor distancia Pd-hal3geno.

De acuerdo a la Tabla 5, el orden total de enlace (OTE) entre el Pd y el hal3geno en *trans* al grupo CH₃ (Pd-Y) es mayor que en el enlace Pd-X. Esto es debido principalmente a que la distancia de equilibrio R_{Pd-Y} es menor que R_{Pd-X} favoreci3ndose por lo tanto, una mejor superposici3n entre los orbitales at3micos del Pd con los del ligando Y. El hecho de que el OTE para el enlace Pd-Cl sea menor que el OTE para Pd-Br en la serie [(PdCH₃(PH₃)₂XBr)]⁻¹ X= Cl, Br, no es indicativo de que la fuerza de enlace Pd-Br sea ma-

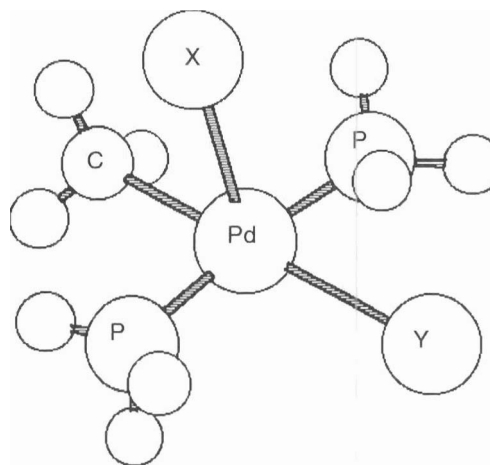


Figura 3.

Tabla 2
Valores de distancias para los complejo complejos [(PdCH₃(PH₃)₂XY)]⁻¹
X,Y= Cl, Br, I

Ligando		R _{Pd-X}	R _{Pd-Y}	R _{Pd-C}	R _{Pd-P}
X	Y	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)
Cl	Cl	2,93	2,47	2,06	2,28
Br	Cl	3,18	2,47	2,07	2,29
I	Cl	3,45	2,46	2,07	2,29
Cl	Br	2,83	2,61	2,07	2,29
Br	Br	3,14	2,60	2,07	2,29
Cl	I	2,86	2,79	2,08	2,28

Tabla 3
Valores de cargas netas en los átomos para los complejos de Pd(II)
[(PdCH₃(PH₃)₂XY)]⁻¹ X,Y= Cl, Br, I

Ligandos		Q _X	Q _Y	Q _{Pd}	Q _{CH3}
X	Y				
Cl	Cl	-0,89	-0,74	+0,24	-0,10
Br	Cl	-0,88	-0,73	+0,24	-0,11
I	Cl	-0,87	-0,73	+0,23	-0,12
Cl	Br	-0,88	-0,70	+0,22	-0,11
Br	Br	-0,87	-0,70	+0,20	-0,12
Cl	I	-0,88	-0,64	+0,18	-0,10

Tabla 4
Valores de distancias y cargas netas para los complejos PdCH₃(PH₃)₂Z, Z=Cl, Br y I

Complejo	R _{Pd-C} (Å)	R _{Pd-Z} (Å)	R _{Pd-P} (Å)	Q _{Pd}	Q _Z	Q _{CH₃}
PdCH ₃ (PH ₃) ₂ Cl	2,06	2,42	2,29	+0,20	-0,68	-0,13
PdCH ₃ (PH ₃) ₂ Br	2,07	2,55	2,29	+0,17	-0,63	-0,13
PdCH ₃ (PH ₃) ₂ I	2,10	2,71	2,29	+0,09	-0,54	-0,15

Tabla 5
Valores de los órdenes totales de enlace para los complejos [(PdCH₃(PH₃)₂XY)]⁻¹ X,
Y = Cl, Br, I

Ligando		OTE Pd-X	OTE Pd-Y	OTE Pd-CH ₃
X	Y			
Cl	Cl	0,26	0,61	1,04
Br	Cl	0,24	0,60	1,03
I	Cl	0,22	0,62	1,02
Cl	Br	0,22	0,62	1,01
Br	Br	0,26	0,63	1,02
Cl	I	0,29	0,66	0,99

Tabla 6
Valores de r(r_c) y e en el punto crítico de enlace^(a)

Ligando		ρ(r _c) ^(b)			ε		
X	Y	Pd-X	Pd-Y	Pd-C	Pd-X	Pd-Y	Pd-C
Cl	Cl	2,62	5,68	11,66	0,05	0,12	0,00
Br	Cl	2,03	5,77	11,63	0,08	0,12	0,00
I	Cl	1,64	5,84	11,59	0,11	0,12	0,00
Cl	Br	3,10	5,23	11,46	0,04	0,11	0,00
Br	Br	2,17	5,35	11,42	0,08	0,12	0,00
Cl	I	2,96	4,63	11,17	0,05	0,14	0,00

(a) valores en unidades atómicas. (b) valores x10⁻².

por que Pd-Cl, ya que no existe una relación directa entre el OTE y la fuerza del enlace (6). Para el enlace Pd-CH₃ el OTE es cercano a uno y no parece estar afectado por la naturaleza del ligando en *trans*, tal como tampoco lo están las distancias R_{Pd-CH₃}.

En la Tabla 6 se reportan los valores para la densidad electrónica molecular en el punto crítico del enlace (ρ(r_c)) y el valor de la elipticidad (ε). En todos los casos, ρ(r_c) Pd-C > ρ(r_c) Pd-Y > ρ(r_c) Pd-X. Como ha sido mostrado en la literatura (19), el valor de ρ(r_c) para un mismo tipo de enlace, correlaciona linealmente con la frecuencia vibracional de

Tabla 7
Valores de $H(\mathbf{r}_c)$ y $\xi\lambda_1/\lambda_3\xi$ en el punto crítico del enlace^(a)

Ligando			^(b) $H(\mathbf{r}_c)$			$\xi\lambda_1/\lambda_3\xi$	
X	Y	Pd-X	Pd-Y	Pd-C	Pd-X	Pd-Y	Pd-C
Cl	Cl	-0,18	-0,85	-5,01	0,15	0,16	0,37
Br	Cl	-0,07	-0,88	-4,99	0,15	0,16	0,37
I	Cl	-0,02	-0,90	-4,96	0,15	0,16	0,37
Cl	Br	-0,28	-1,07	-4,86	0,15	0,17	0,37
Br	Br	-0,11	-1,12	-4,83	0,15	0,17	0,37
Cl	I	-0,26	-0,97	-4,64	0,15	0,19	0,36

(a) valores en unidades atómicas. (b) valores $\times 10^{-2}$

dicho enlace. De acuerdo a esto, la frecuencia vibracional del enlace Pd-X, es menor que la correspondiente al enlace Pd-Y, por lo que la fuerza del enlace Pd-X ha de ser menor. Los valores de $\rho(\mathbf{r}_c)$ para los enlaces Pd-X y Pd-Y disminuyen a medida que aumenta la distancia $R_{\text{Pd-X}}$ y $R_{\text{Pd-Y}}$. Esto se puede observar claramente en los casos en que se tiene un solo tipo de ligando (X=Y). Por ejemplo, para el complejo $[(\text{PdCH}_3(\text{PH}_3)_2\text{Cl}_2)]^{-1}$ $\rho(\mathbf{r}_c)\text{Pd-Y}=5.68$, $R_{\text{Pd-Y}} = 2,47 \text{ \AA}$ mientras que $\rho(\mathbf{r}_c)\text{Pd-X}=2,62 \text{ \AA}$, $R_{\text{Pd-X}} = 2,93 \text{ \AA}$. En general, el valor de $\rho(\mathbf{r}_c)$ depende principalmente de la distancia y de los orbitales atómicos que forman el enlace. A mayor distancia $\rho(\mathbf{r}_c)$ será menor, y a medida que aumenta el número cuántico principal de los orbitales atómicos que participan en el enlace, menor será el valor de $\rho(\mathbf{r}_c)$. Ya que al aumentar este número cuántico los orbitales atómicos ocupan una mayor extensión espacial y por lo tanto, los electrones que formaran al enlace se encontrarán ocupando orbitales de mayor volumen, haciendo que la densidad electrónica en el punto crítico del enlace disminuya.

Los valores de ε muestran que la asimetría del enlace aumenta en la dirección Pd-C < Pd-X < Pd-Y. Siendo el enlace Pd-C totalmente simétrico. La mayor asimetría del enlace Pd-Y muestra una mayor participación de enlaces tipo π en el enlace Pd-Y que para el caso Pd-X (2, 20).

Los valores de $H(\mathbf{r}_c)$, presentados en la Tabla 7, señalan que todos los enlaces estudiados son del tipo covalente (21). De acuerdo a los valores obtenidos para $\xi\lambda_1/\lambda_3\xi$, existe una mayor concentración de carga en el enlace Pd-CH₃ que en los enlaces Pd-halógeno. Estos valores junto con los valores de ε y $H(\mathbf{r}_c)$ indican que el enlace Pd-C es de tipo σ , mientras que los enlaces Pd-halógeno son del tipo σ con contribución π .

En la Tabla 8 se muestran los valores para la energía cinética de enlace. De acuerdo a estos resultados, para un mismo complejo, la energía del enlace sigue el orden: Pd-CH₃ >> Pd-Y > Pd-X. En el caso de la serie de complejos $[(\text{PdCH}_3(\text{PH}_3)_2\text{XCl})]^{-1}$ X=Cl, Br y I, los valores de las energías cinéticas de enlace Pd-X siguen el orden esperado para las energías de enlace metal-halógeno (22), es decir, $\text{EKE}(\text{Pd-Cl}) > \text{EKE}(\text{Pd-Br}) > \text{EKE}(\text{Pd-I})$, igual ocurre para la serie de los complejos $[(\text{PdCH}_3(\text{PH}_3)_2\text{ClY})]^{-1}$, Y=Cl, Br y I. Los altos valores absolutos de $\text{EKE}(\text{A-B})$ son una consecuencia del hecho, de que este término está relacionado con la energía total de la molécula la cual, en términos generales es bastante elevada. De acuerdo a las ecuaciones [2] y [3], el término $\text{EKE}(\text{A-B})$ es la parte de la energía total del sistema molecular que está contenida en el enlace; por otro lado la energía de enlace no solamente incluye este término, sino también la variación en las energías atómicas (ecuación 7)

Tabla 8
Energía cinética de enlace^(a) para los complejos de Pd(II)
[(PdCH₃(PH₃)₂XY)]⁻¹ X,Y= Cl, Br, I

Ligando		EKE	EKE	EKE
X	Y	Pd-X	Pd-Y	Pd-CH ₃
Cl	Cl	0,25	0,64	1,70
Br	Cl	0,20	0,65	1,69
I	Cl	0,17	0,66	1,68
Cl	Br	0,28	0,62	1,67
Br	Br	0,21	0,63	1,66
Cl	I	0,30	0,60	1,61

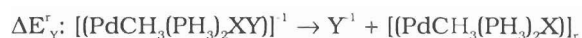
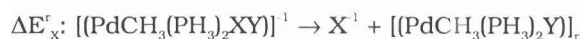
(a) Unidades atómicas.

Tabla 9
Energía de disociación de los enlaces Pd-X (ΔE^r_X) y Pd-Y (ΔE^r_Y)

Ligando		ΔE^r_X	ΔE^r_Y
X	Y	kcal/mol	kcal/mol
Cl	Cl	+13,46	+13,46
Br	Cl	+12,63	+15,53
I	Cl	+11,54	+32,78
Cl	Br	+14,06	+11,16
Br	Br	+13,15	+13,15
Cl	I	+17,27	+8,58

por lo que la correlación entre EKE(A-B) y la energía de enlace no es directa. Sin embargo, como ha sido mostrado en la literatura (6) para una serie de compuestos correlacionados los valores de EKE(A-B) siguen el mismo orden que la energías experimentales de enlace.

En la Tabla 9 se reportan los valores calculados de energías (ΔE^r) para los procesos de disociación:



En donde ΔE^r_X y ΔE^r_Y son los valores de energía asociadas al rompimiento de los enlaces Pd-X y Pd-Y, respectivamente.

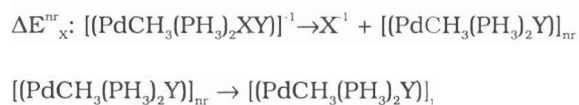
[(PdCH₃(PH₃)₂X)]_r y [(PdCH₃(PH₃)₂X)]_r corresponden a los complejos plano-cuadrados en la geometría del estado basal. Según esto, para los complejos [(PdCH₃(PH₃)₂XY)]⁻¹ X=Y=Cl, Br, los productos finales son idénticos, por lo tanto, la energía de disociación es la misma ($\Delta E^r_X = \Delta E^r_Y$).

De acuerdo a los resultados de la Tabla 9 para la serie [(PdCH₃(PH₃)₂XCl)]⁻¹, X=Cl, Br, I, es más fácil disociar al ligando X que al ligando Cl, y se sigue la secuencia esperada para los enlaces metal-halógeno. Sin embargo, en el caso de los complejos [(PdCH₃(PH₃)₂XY)]⁻¹ X=Cl, Y=Br y X=Cl, Y=I, el costo energético del rompimiento del enlace Pd-Y es menor que para el enlace Pd-X a pesar de que los valores reportados en la Tabla 8 de EKE(A-B), muestran que en todos

Tabla 10
Energía de disociación instantánea de los enlaces Pd-X (ΔE_{X}^{nr}) y Pd-Y (ΔE_{Y}^{nr})

Ligando		ΔE_{X}^{nr}	ΔE_{Y}^{nr}
X	Y	kcal/mol	kcal/mol
Cl	Cl	+15,42	+51,37
Br	Cl	+14,42	+54,50
I	Cl	+13,16	+57,88
Cl	Br	+16,18	+47,20
Br	Br	+14,94	+51,29
Cl	I	+17,69	+44,92

los casos, la EKE(Pd-X) es menor que la correspondiente al enlace Pd-Y. Esto es debido a que en el cálculo de ΔE_{X}^{nr} y ΔE_{Y}^{nr} ha sido incluida la energía de relajación molecular. Si se considera el proceso de disociación constituido por dos pasos: el primero formado por una disociación instantánea y el segundo paso por un relajamiento molecular tal como sigue:



En donde la estructura $[(PdCH_3(PH_3)_2Y)]_{nr}$ posee la misma geometría molecular que el complejo $[(PdCH_3(PH_3)_2XY)]^{-1}$ excepto por la presencia del ligando Y. Se observa (Tabla 10) que la energía necesaria para el rompimiento instantáneo del enlace Pd-X (ΔE_{X}^{nr}) es siempre menor que la correspondiente a la ruptura del enlace Pd-Y (ΔE_{Y}^{nr}). Esta energía (ΔE^{nr}) correlaciona con los valores de EKE(A-B). Como se mencionó anteriormente, estos resultados muestran que los valores de EKE(A-B) están relacionados con la fuerza del enlace dentro de la estructura molecular y no de una manera directa con la energía de disociación en sí, la cual incluye un proceso de relajación. La energía ganada en el proceso de relajación molecular, después del rompimiento del enlace puede ser lo suficientemente grande

como para que se favorezca la disociación de un enlace más fuerte que otro.

De acuerdo con los valores de EKE, $\rho(\mathbf{r}_c)$ y el análisis realizado, el enlace Pd-X es menos energético que el enlace Pd-Y. De ocurrir una salida de algún ligandos, este debería ser el ligando en la posición ápice. Por lo tanto, el nucleófilo debe realizar el ataque al centro metálico en la dirección de la base de la pirámide ocurriendo una salida simultánea del ligando ápice o ligando X. Esto generara una estructura tipo pirámide de base cuadrada con el nucleófilo en la posición ápice, tal como se muestra en la Figura 4.

Conclusiones

Un análisis riguroso de las funciones de onda, requiere de herramientas interpretativas que no dependan de definiciones arbitrarias de entidades matemáticas, sólo de la calidad de la función de onda que esta siendo analizada. La teoría mecánico-cuántica de átomos en moléculas de Bader hace posible definir propiedades atómicas y de enlace sin la injustificada identificación de las funciones base como orbitales atómicos.

El análisis riguroso de la función de onda de los complejos pentacoordinados de Pd(II) mostró que estos complejos poseen una estructura de pirámide de base cuadrada, siendo el ligando en la posición ápice el que presenta una menor energía de interac-

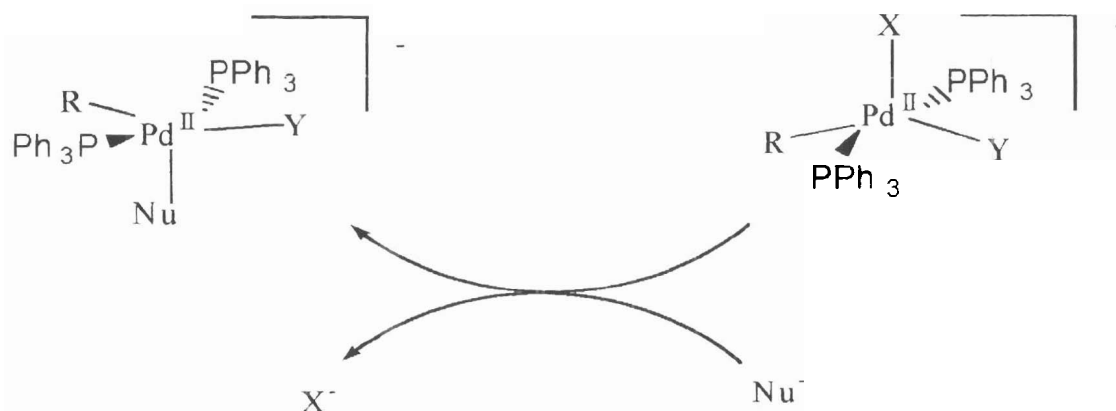


Figura 4.

ción con el Pd(II). Por otro lado, de acuerdo al análisis topológico de la densidad el enlace Pd-X presenta un menor carácter π en el enlace y una menor concentración de carga en el enlace (menor valor de $\xi_{\lambda_1}/\lambda_3\xi$) que el correspondiente enlace Pd-Y. Estas características hacen que el ligando en la posición ápice sea un mejor ligando saliente que el ligando que se encuentra en la posición *trans* al grupo metilo.

De acuerdo al análisis energético se puede concluir que las estructuras pentacoordinadas de Pd(II) son más estables (entre 17,3 a 8,6 kcal/mol) que un complejo plano-cuadrado y un átomo de halógeno separados al infinito. El proceso de relajación molecular incluido en el cálculo de las energías de disociación de los enlaces (ΔE_X^r y ΔE_Y^r) no permite determinar cuál es el ligando más labil dentro de una estructura molecular. Existe una mejor correlación entre las energías de disociación instantáneas (ΔE_X^{nr} y ΔE_Y^{nr}) y los valores de EKE. Sin embargo los valores de EKE no incluyen la energía de relajación o redistribución electrónica que está incluida en el cálculo de ΔE_X^{nr} y ΔE_Y^{nr} . Ya que para el cálculo de los valores de ΔE^{nr} es necesaria la energía electrónica total del complejo $(\text{PdCH}_3(\text{PH}_3)_2\text{Y})_{nr}$, la cual posee una distribución electrónica diferente a la del complejo $(\text{PdCH}_3(\text{PH}_3)_2\text{XY})^{-1}$.

De existir un ataque nucleofílico a una especie pentacoordinada de Pd(II) éste se

realiza en la dirección de la base la pirámide de base cuadrada con la salida del ligando en la posición del ápice.

Referencias Bibliográficas

1. BADER R.F.W. *Chem Rev* 91:893-928, 1991.
2. BADER R.F.W. *Atoms in molecules: a quantum theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
3. CIOLOWSKI J., MARTINOV M., MIXON S.T. *J Phys Chem* 97:10948-10951, 1993.
4. CIOLOWSKI J., MIXON S.T. *J Am Chem Soc* 113:4142-4145, 1991.
5. ANGYÁN J. G., LOOS M., MAYER I. *J Phys Chem* 98:5244-5248, 1994.
6. SIERRAALTA A., FRENKING G. *Theor Chim Acta* 95:1-12, 1997.
7. AMATORE C., JUTAND A., SUAREZ A. *J Am Chem Soc* 115:9531-9541, 1993.
8. FRENKING G., ANTES I., BOHME M., DAPPRICH S., EHLERS A., JONAS V., NEUHAUS A., OTTO M., STEGMANN R., VELD-KAMP A., VYBOISHCHIKOV S. *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8, VCH Publishers, New York (USA), 1996.
9. BERGNER A., DOLLG M., KUCHLE W., STOLL H., PREUB H. *Mol Phys* 80:1431-1441, 1993.
10. STEVENS W.J., KRAUSS M., BASC H., JASSEN P. *Can J Chem* 70:612-630, 1992.

11. DITCHFIELD R., HEHRE W.J., POPLÉ J.A., **J Chem Phys** 54:724-728, 1971.
12. HEHRE W.J., DITCHFIELD R., POPLÉ J.A. **J Chem Phys** 56:2257-2261, 1972.
13. BADER R.F.W comunicación personal
14. CHUI K.M., POWELL H.M. **J Chem Soc Dalton Trans** 1879-1889, 1974.
15. CHUI K.M., POWELL H.M. **J Chem Soc Dalton Trans** 2117-2122, 1974.
16. WIEGHARDT K., SCHOFFMANN E., NUBER B., WEISS J. **Inor Chem** 25:4877-4883, 1986.
17. CHAK B., McAULEY A., WHITCOMBE T.W. **Can J Chem** 72:1525-1531, 1994.
18. PACCHIONI G., BAGUS P.S. **Inor Chem** 31:4391-4398, 1992.
19. SOSCÚN H., HERNÁNDEZ J., CASTELLANO O., DÍAZ G., HINCHLIFFE A. **Int J Quantum Chem** 70:951-960, 1998.
20. BO C., POBLET J.M., BÉNARD M. **Chem Phys Lett** 169:89-96, 1990.
21. CREMER D., KRAKA E. **Angew Chem Int Ed Eng** 23:627-628, 1984.
22. HUHEEY J.E. **Inorganic Chemistry**, Harper & Row Publishers, London (UK), 1975.