



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EVALUACIÓN TEÓRICA DE LA AROMATICIDAD EN  
METALOCICLOPENTADIENOS**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**ALMA LETICIA PÉREZ CASTAÑEDA**

**DIRECTOR DE TESIS**

**DR. JOSÉ ENRIQUE BARQUERA LOZADA**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

<b>PRESIDENTE:</b>	<b>Profesor:</b>	<b>LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA</b>
<b>VOCAL:</b>	<b>Profesor:</b>	<b>JUAN RAUL ALVAREZ IDABOY</b>
<b>SECRETARIO:</b>	<b>Profesor:</b>	<b>JOSÉ ENRIQUE BARQUERA LOZADA</b>
<b>1er. SUPLENTE:</b>	<b>Profesor:</b>	<b>ALAN ULISES MENDIETA MARTINEZ</b>
<b>2° SUPLENTE:</b>	<b>Profesor:</b>	<b>LAURA DOMINGUEZ DUEÑAS</b>

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM (IQ-UNAM)  
SALÓN DE ESTUDIANTES EDIFICIO D  
DEPARTAMENTO DE FISICOQUÍMICA  
CD. UNIVERSITARIA, CIRCUITO EXTERIOR, INSURGENTES SUR, DELEGACIÓN COYOACÁN,  
CDMX.

**ASESOR DEL TEMA: DR. JOSÉ ENRIQUE BARQUERA LOZADA**

**SUSTENTANTE: ALMA LETICIA PÉREZ CASTAÑEDA**

# Agradecimientos

Agradezco:

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Química.
- El financiamiento a DGAPA, proyecto IA201316.
- El tiempo de cómputo a la DGTIC, proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-304.

Alma Leticia Pérez Castañeda.  
Ciudad de México, Agosto 2018.

# Resumen

En este trabajo se estudia la aromaticidad de metalociclopentadienos a partir de la evaluación teórica de tres parámetros, el **geométrico** mediante las distancias de enlace, el **energético** a partir de reacciones isodésmicas y el de **densidad de corriente electrónica** a través de la direccionalidad de corriente de anillo y el flujo neto de corriente en una superficie. Este estudio se centra principalmente en cinco sistemas del tipo metalociclopentadieno, en los que uno de los átomos para cada sistema es metálico; los metales que comprenden esta investigación son: el par Ti(IV), Zr(IV) ambos de la familia 4 y que también se encuentran dentro de la clasificación de *metales de transición temprana* y por el otro lado, el par Ni(II), Pd(II), de la familia 10, clasificados como de *transición tardía*. Aunado a lo anterior, se eligió un metal que tuviera una naturaleza intermedia a los dos pares mencionados, por lo cual se emplea Fe(VI), de la familia 8. Además de los cálculos computacionales realizados para los metalociclos de interés, en este trabajo se somete a la misma metodología un sistema referencial aromático de naturaleza orgánica, el *ciclopentadienilo*. En cuanto al nivel de teoría se hace uso de DFT, empleando el funcional M06-2X y dos tipos de conjuntos base Def2TZVP y Sapporo-TZP-2012. Los softwares empleados fueron *Gaussian 09*, *AIMALL* y *Paraview*.

Las comparaciones de resultados tanto cualitativos como cuantitativos, arrojan consistencias entre los criterios empleados, además de una de las tres posibles clasificaciones de aromaticidad establecidas en la literatura para cada uno de los sistemas: aromático, antiaromático o no aromático. Para el caso de los metalociclos con un átomo de Ti(IV) o de Zr(IV) bajo los tres criterios resultan ser no aromáticos y en cuanto al par Ni(II) y Pd(II) se determina que sus respectivos metalociclos resultan antiaromáticos, finalmente en el caso del metalociclo de Fe(VI) se determina que presenta cierta aromaticidad, la cual es baja en comparación con la referencia.

# Índice

1. Introducción .....	1
1.1 Metalociclopentadienos.....	1
1.1.1 Descripción química de los metalociclopentadienos.....	1
1.1.2 La importancia y las aplicaciones de los metalociclopentadienos .....	2
1.2 La Aromaticidad y el Benceno .....	3
1.2.1 Criterios de aromaticidad. La antiaromaticidad y la no aromaticidad .....	8
2. Objetivos.....	18
3. Marco Teórico.....	19
3.1 La Química Computacional.....	19
3.1.1 Método de cálculo (método teórico).....	21
3.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT) .....	23
3.2.1 Los cálculos DFT .....	28
3.2.2 Funcionales de la densidad del grupo de Minnesota .....	29
3.2.3 Conjunto de funciones base .....	30
3.3 Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM).....	32
3.3.1 Propiedades topológicas de la densidad electrónica. ....	33
3.3.2 El gradiente de la densidad electrónica y sus implicaciones estructurales. .....	38
3.4 La Química computacional para el estudio de compuestos con metales de transición.....	40
3.4.1 La precisión de la Química Cuántica para el cálculo de los compuestos con metales de transición. ....	41
3.4.2 Programas de Química Cuántica, funcionales de la densidad, ECP's y conjuntos base para TM .....	42
3.4.3 Cálculo de RMN para compuestos de MT .....	44
4. Metodología.....	45
5. Resultados y discusión.....	46
5.1 Criterio geométrico: Distancia de enlaces.....	46
5.2 Criterio energético: $\Delta G$ , mediante reacciones isodésmicas. ....	51
5.3 Criterio de densidades de corriente electrónica .....	55
6. Conclusiones.....	75
7. Referencias .....	77

---

## *Abreviaturas utilizadas en este trabajo*

---

CL	Combinación lineal
CPD	Ciclopentadienilo
DCE	Densidad de Corriente Electrónica
DFT	Teoría de los funcionales de la densidad (por sus siglas en inglés: <i>Density Functional Theory</i> )
EEA	Energía de estabilización aromática
EEl	Energía de estabilización por isomerización
ER	Energía de resonancia
GGA	Aproximación al gradiente generalizado (por sus siglas en inglés: Gradient Generalized Aproximation)
HF	Hartree-Fock
MC	Metalociclo/s
MT	Metal/es de transición
OA	Orbitales atómicos
OM	Orbitales moleculares
OTG	Orbitales tipo Gaussiano
OTS	Orbitales tipo Slater
PC	Punto crítico
	PCN                      Punto crítico de núcleo.
	PCE                      Punto crítico de enlace.
	PCA                      Punto crítico de anillo.
	PCJ                      Punto crítico de jaula.
QTAIM	Teoría cuántica de átomos en moléculas (por sus siglas en inglés: <i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i> ).
QC	Química Computacional
Ref.	Referencia
RMN	Resonancia magnética nuclear
ua	Unidades atómicas

# 1. Introducción

## 1.1 Metalociclopentadienos

El interés en los metalociclopentadienos parte de la síntesis exitosa del primer ferrociclopentadieno en 1958, a partir de este suceso la química de los metalociclopentadienos se abre a la investigación en la síntesis, caracterización y estudio de las diversas propiedades químicas de estos compuestos<sup>1</sup>. En las últimas seis décadas los metalociclopentadienos han sido estudiados de manera importante debido a su reactividad selectiva y características fisicoquímicas<sup>2</sup>.

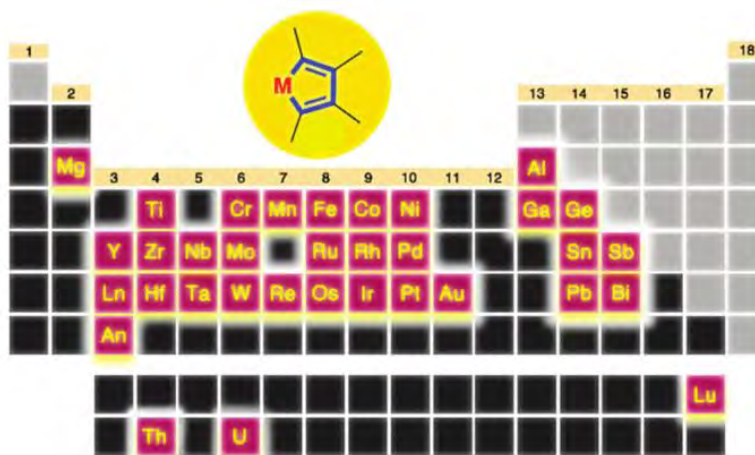
### 1.1.1 Descripción química de los metalociclopentadienos

Los metalociclopentadienos que poseen dos enlaces M-C(sp<sup>2</sup>), pueden adoptar la estructura M(C1=C2-C3=C4), además son considerados una importante clase de metalociclos (MC) de cinco miembros comportándose como intermediarios reactivos en transformaciones tanto estequiométricas como catalíticas en la formación de moléculas orgánicas y como precursores útiles de compuestos que contienen elementos de los grupos representativos<sup>1,3</sup>.

Hasta ahora diferentes metalociclopentadienilos han sido preparados y estudiados en cuanto a estructura y reactividad, cubriendo metales de los bloques s, p, d y f.



Puede apreciarse su distribución en la tabla periódica de la siguiente figura<sup>1</sup> (Figura 1):



**Figura 1.** Distribución de los MT en metalociclopentadienos que han sido sintetizados, los ciclos con elementos que aparecen en color negro no han sido obtenidos y en color gris los que no corresponden a metales de transición<sup>1</sup>.

En cuanto a la reactividad de los metalociclopentadienos se sabe que esta depende significativamente de lo siguiente<sup>1</sup>:

- La polaridad del enlace M-C(sp<sup>2</sup>).
- La electronegatividad del metal.
- El ambiente de coordinación de los centros metálicos.

Además de las características mencionadas, la reactividad dependerá de propiedades propias de cada tipo de sistema. Actualmente este tema de investigación se encuentra en auge<sup>1,2</sup>.

### 1.1.2 La importancia y las aplicaciones de los metalociclopentadienos

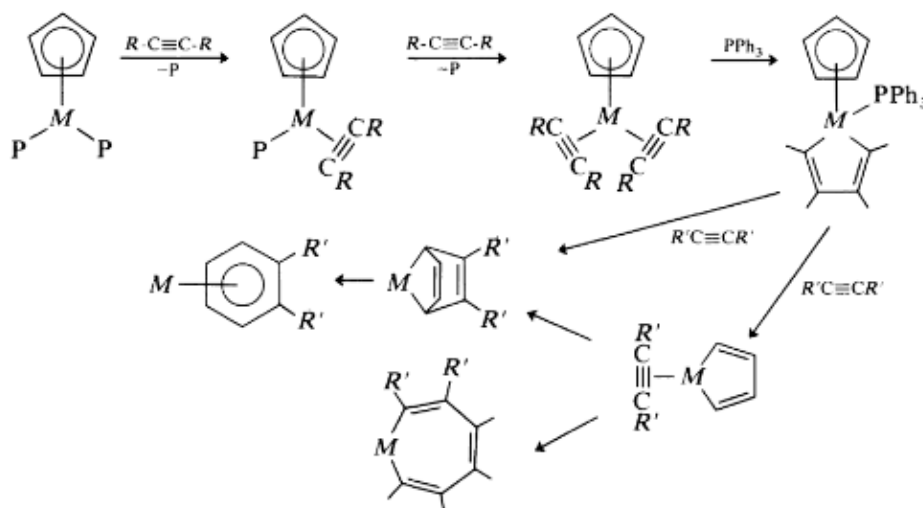
Los metalociclopentadienos han recibido atención importante en áreas de la química como son: organometálica, coordinación, polímeros y en síntesis orgánica debido a su alta reactividad y selectividad<sup>1,2,4</sup>. Entre las *aplicaciones* de los metalociclopentadienos podemos mencionar<sup>1,4</sup>:

- La catálisis para fines de síntesis. Suelen ser intermediarios reactivos.
- Transformaciones estequiométricas.
- Formación de enlaces específicos. Se dice que forman enlaces C-C de alta especificidad.

Dentro de la *aplicación catalítica*<sup>1,4</sup>, los metalociclos han sido reconocidos como intermediarios organometálicos de importancia en reacciones de:

- Oligomerización
- Trimerización
- Polimerización
- Metátesis de olefinas y alquinos.

A continuación (Figura 2), se muestra un ejemplo de la participación de un metalociclopentadieno como intermediario reactivo en un proceso de trimerización de acetileno<sup>5</sup>:



**Figura 2.** Trimerización de acetileno<sup>5</sup>.

Los metales que pueden llevar a cabo el mecanismo de trimerización visualizado en la figura 2, son Co, Ni, Ir y principalmente Pd.

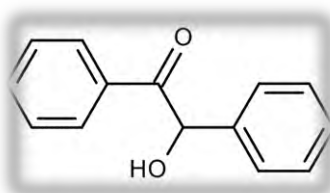
## 1.2 La Aromaticidad y el Benceno

El concepto de **aromaticidad**, como una propiedad característica de diversas sustancias, se ha transformado a lo largo del desarrollo de la Química<sup>6</sup>. Se trata de una propiedad química que no es directamente medible. En un inicio este término fue aplicado a compuestos de aromas característicos como la benzoína (Figura 3) o el tolueno, identificados químicamente por su baja relación de contenido de hidrógeno con respecto a carbono, o bien, por su reactividad particular.



**Figura 3.** Goma de benzoína<sup>7</sup>. Bálsamo de aroma agradable que se obtiene de la resina del árbol *Styrax benzoin*, endémico de Java, Sumatra y Berneo.

De la mano con el desarrollo de las teorías químicas, las técnicas de síntesis y las técnicas de análisis, el término de aromaticidad se hizo útil para la descripción de una amplia cantidad de sustancias con *reactividad específica, estabilidad termodinámica y otras propiedades* características. Dichas propiedades se encontraron de manera reiterada y coincidente en múltiples sustancias en las que existe una unidad estructural en común: el anillo bencénico. Como ejemplo de ello se tiene a la benzoína (extraída del árbol *Styrax benzoin*, Figura 3), en la que estructuralmente posee dos anillos bencénicos.

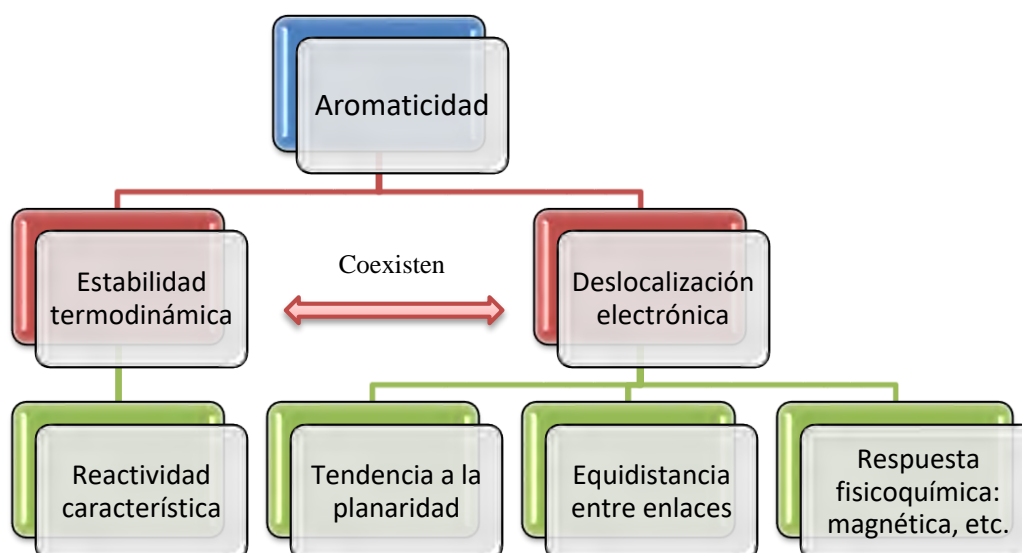


**Figura 4.** Representación estructural de la benzoína.

Es el *benceno* en el que dichas propiedades se observan de forma ejemplar e indivisible, por lo que fue designado como la principal referencia de aromaticidad. Definiendo los rasgos particulares en el benceno, se ha acrecentado el número de criterios comparativos y descriptivos <sup>8</sup>.

El **benceno** (descubierto por Michael Faraday en 1825)<sup>9</sup>, es considerado el principal compuesto aromático. A partir de estudios teóricos y experimentales, además de gran intuición química, se han establecido las características que lo proveen de una *estabilidad termodinámica destacable*.

Es posible mencionar y ordenar de forma jerárquica las características que definen a la aromaticidad en las moléculas y que por supuesto corresponden a las del benceno, la molécula representativa de esta propiedad química<sup>8,10,11</sup> (Figura 3).



**Figura 5.** Esquema de las propiedades que caracterizan a la aromaticidad.

Como se puede observar (Figura 5), la aromaticidad tiene dos características indispensables: una energía de estabilización asociada y deslocalización electrónica uniforme sobre y por debajo de la estructura que resulta plana.

De estas dos principales características: a la **estabilidad termodinámica** se le puede atribuir la **reactividad** característica de estos sistemas, la cual conlleva en el caso del benceno, por ejemplo, a reacciones de sustitución sobre las de adición<sup>8</sup>. Y en cuanto a la **deslocalización electrónica** sobre y debajo del anillo, se le atribuye la **geometría** plana (existen la excepción en los sistemas homoaromáticos)<sup>6,12</sup>, así como la **equidistancia de enlaces** (excepción para los sistemas heteroaromáticos en función de los heteroátomos involucrados)<sup>13,14</sup>; finalmente, también se le atribuyen a la deslocalización electrónica, las respuestas magnéticas, como ejemplo pueden mencionarse: los desplazamientos químicos y las densidades de corriente electrónica<sup>15</sup>; estas últimas de relevancia principal para fines de este trabajo.

Como es posible apreciar muchas de las características de la aromaticidad (Figura 5), están relacionadas con la deslocalización electrónica, convirtiendo a esta en una de las manifestaciones más importantes de aromaticidad<sup>16</sup>.

De acuerdo con la definición establecida por la IUPAC en 1994:

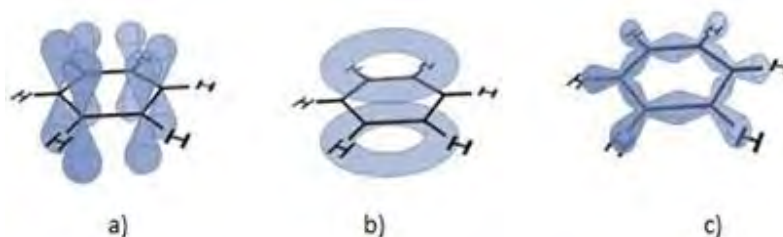
“La deslocalización electrónica es un concepto mecano-cuántico empleado principalmente en Química Orgánica para describir los enlaces  $\pi$  en sistemas conjugados. Estos enlaces no están localizados entre dos átomos, sino que en lugar de ello cada unión presenta un carácter parcial de doble enlace”.

Es posible encontrar una segunda definición de la IUPAC<sup>17</sup>, la cual define este fenómeno como:

“La redistribución de la densidad de los electrones de valencia a lo largo de una entidad molecular en comparación con un modelo localizado”.

Es posible explicar la deslocalización electrónica a partir de la teoría de orbitales moleculares mediante la interacción de los seis orbitales  $2p_z$  “puros” provenientes de cada uno de los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  que conforman al anillo de benceno (como ejemplo), es decir, se establece que existe un orbital  $p_z$  por cada átomo de carbono, el cual no se hibrida y presenta una geometría perpendicular al plano del anillo (Figura 6a), por medio de estos orbitales los electrones tienen gran libertad, deslocalizándose uniformemente sobre y debajo de la estructura anular del benceno (Figura 6b), adquiriéndose así un orden de enlace entre carbonos de 1.5, pues aunque se esperan tres enlaces dobles y tres enlaces sencillos, la estructura resulta con los seis enlaces equivalentes y equidistantes<sup>9</sup>.

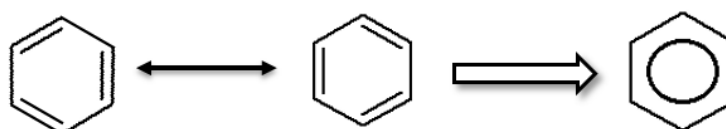
Abundando en la descripción de los enlaces que conforman la estructura del benceno tenemos que los enlaces entre carbonos son del tipo  $\sigma$ ,  $Csp^2-Csp^2$ , además de que cada uno de los carbonos se encuentra enlazado con un átomo de hidrógeno mediante un enlace  $\sigma$ ,  $Csp^2-H1s$ <sup>1,18</sup>, (Figura 6c).



**Figura 6.** a) Representación de los orbitales  $p_z$  de C sin hibridar b) Deslocalización de los electrones  $p_z$  en las “nubes  $\pi$ ” c) Hibridación  $sp^2$  de C con los orbitales s de H para la formar enlaces tipo  $\sigma$ .

Además de las observaciones especificadas de la figura 6, se ilustra la planaridad de la estructura así como las distancias equivalentes entre átomos de carbono<sup>11,18,19</sup>.

Entre la representaciones más reconocida para los químicos se encuentra la del anillo hexagonal en la que se ilustra al híbrido de resonancia en una sola figura con la que se representa la deslocalización  $\pi$  mediante un círculo dentro de la estructura hexagonal<sup>8</sup>.



**Figura 7.** Estructuras del benceno que representan al híbrido de resonancia y su representación como un solo anillo.

Es debido a las diversas características discutidas que la aromaticidad es una propiedad polémica para la comunidad científica, pues no es directamente un observable físico y al no tener significado físico o parámetro inequívocos se ha convertido en un concepto altamente debatido, denominado por algunos autores como uno de los unicornios de la química<sup>10,20</sup>. Su naturaleza y características son definidas y explorada por físicos y químicos hasta la actualidad con una gran cantidad de herramientas, teorías y criterios experimentales<sup>11</sup>.

La importancia del estudio de la aromaticidad y su evaluación cualitativa y cuantitativa es indiscutible, pues forma parte de la base del desarrollo de la

investigación de nuevas tecnologías, ciencias de los materiales con propiedades biológicas, avances en cuanto selectividad y catálisis de reacciones, etcétera; todo lo cual forma parte del desarrollo de la vida moderna<sup>2,11</sup>.

Como resultado de los diversos estudios hechos sobre aromaticidad se han desarrollado diferentes criterios y metodologías que evalúan los parámetros o índices de aromaticidad, sin embargo, se dice que estas determinaciones no son definitivas debido a que un sistema de interés puede cumplir con ciertas características, pero no con otras o bien, con todas<sup>11,13,21</sup>. No obstante, como ya se señaló, actualmente se acepta que uno de los rasgos más reveladores de la aromaticidad es el de la *deslocalización electrónica sobre y debajo del anillo*, pues se ha encontrado que esta deslocalización en el benceno viene de la mano con la *energía de estabilidad* tan destacable de estos sistemas<sup>8</sup> por lo que muchos de estos criterios de evaluación se basan en esta propiedad, evaluándola mediante diversos métodos.

### 1.2.1 Criterios de aromaticidad. La antiaromaticidad y la no aromaticidad

Ahora bien, es preciso reconocer de manera específica los índices más usuales en compuestos aromáticos, los cuales si corresponden a observables físicos, es decir, son medibles y es posible hacer comparaciones entre sus valores. Dichos índices provienen de las características mencionadas (Figura 5) y su aplicación es determinante debido a que en sistemas cíclicos no orgánicos y en anillos fusionados, la aromaticidad es una propiedad difícil de predecir, pues la complejidad de las interacciones y el solapamiento de orbitales así como sus propiedades fisicoquímicas, reactividad, etcétera, no son intuitivas.

A lo largo del desarrollo de estos parámetros, se ha encontrado que en diversos sistemas de interés no sólo no se presentan las propiedades típicas de la aromaticidad, sino que en algunos casos se presentan propiedades opuestas o muy diferentes a lo que es considerado aromático. A dicha condición opuesta en propiedades se le ha denominado **antiaromaticidad**<sup>22</sup>.

Fue el Químico Ronald Breslow quien propuso el término de antiaromaticidad en 1967. Esto fue planteado a partir de la desestabilización de estructuras por resonancia además del incumplimiento de la regla de Huckel ( $4n+2$  electrones  $\pi$ ), en su lugar a estos sistemas se les asocian  $4n$  electrones  $\pi$ <sup>6,23</sup>. Dichas reglas sólo son aplicables a hidrocarburos cíclicos<sup>17</sup>  $(CH)_m$  por lo que este criterio no es directamente aplicable a heterociclos.

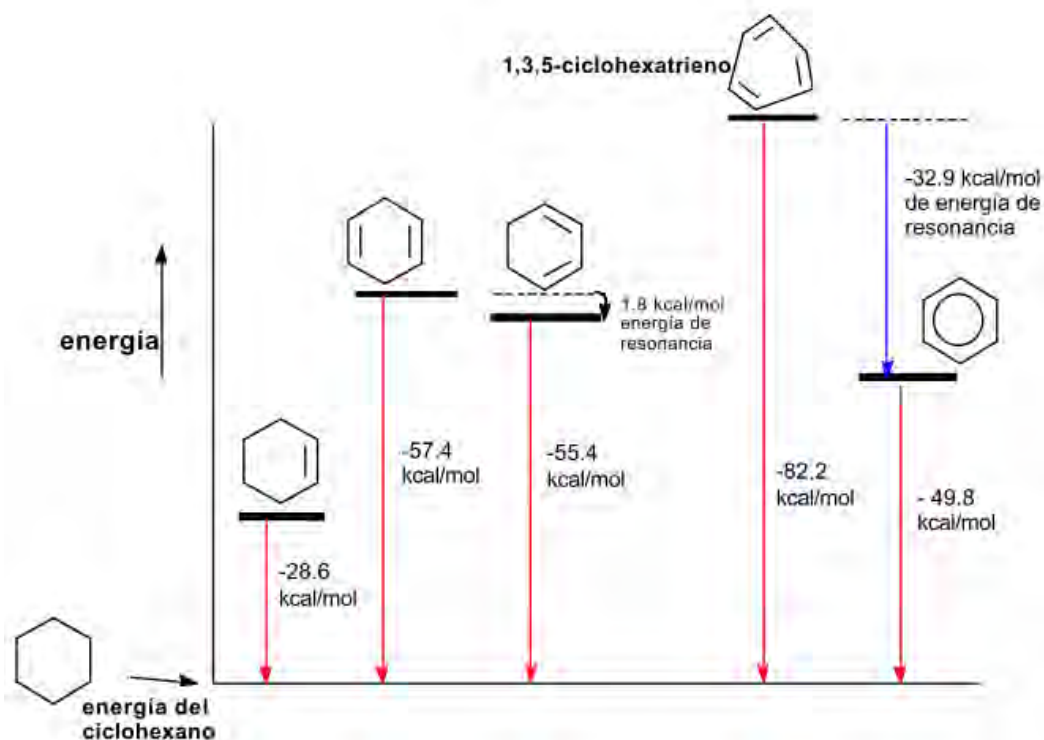
Por otro lado, también existe la posibilidad de que algún sistema de interés no se defina como aromáticos o antiaromáticos pues al no presentar ninguna o suficientes características que lo definan como tal, simplemente se clasifica como **no aromático**.

A continuación se abunda en cada uno de estos parámetros, ejemplos y/o particularidades que se deben cumplir para que se clasifique a cualquier tipo de sistema cíclico (metalocíclico o puramente orgánico), como alguna de las tres maneras mencionadas: aromático, antiaromático o no aromático.

- Criterios energéticos.

Estos criterios se basan en determinar la estabilidad relativa asociada a los compuestos aromáticos con respecto a un sistema de referencia. Dicha estabilidad asociada es conocida con el nombre de *energía de estabilización aromática* (EEA), la cual constituye una prueba cuantitativa de aromaticidad. Experimentalmente este valor se puede estimar mediante la comparación de los calores de combustión o de hidrogenación, como se puede apreciar (Figura 8), en este esquema se muestra la comparación energética entre algunas estructuras hexacíclicas con un número creciente de insaturaciones, hasta llegar al caso del benceno, para el cual la energía predicha para sus tres enlaces conjugados es de 32.9 Kcal/mol mayor de lo que se ha encontrado experimentalmente<sup>8,11</sup>.





**Figura 8.** Representación de los calores de hidrogenación determinados experimentalmente para el ciclohexeno, el 1,4-ciclohexadieno, el 1,3- ciclohexadieno, el benceno y para el hipotético 1,3,5-ciclohexatrieno.

Es posible observar (Figura 8) la energía asociada a la resonancia típica de un dieno conjugado, la cual es de 1.8 Kcal/mol, por lo que el valor de la estructura hipotética 1,3,5-ciclohexatrieno se calcula como:

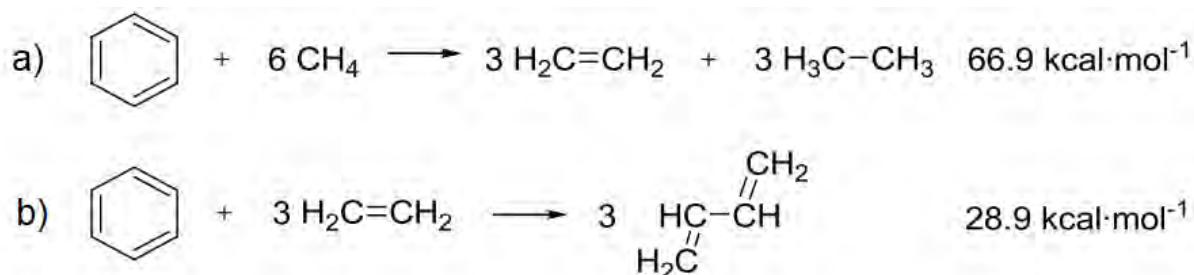
$$\Delta H^{\circ} = -(3 \times 28.6 - 2 \times 1.8) \text{Kcal} / \text{mol} = -82.2 \text{Kcal} / \text{mol}$$

*Ecuación 1*

Además de los calores de hidrogenación o de combustión, se han ideado diferentes reacciones que pueden ser teóricamente estudiadas, que permiten calcular la energía de estabilización aromática (EEA), como lo son las reacciones *isodésmicas* y *homodésmicas*.

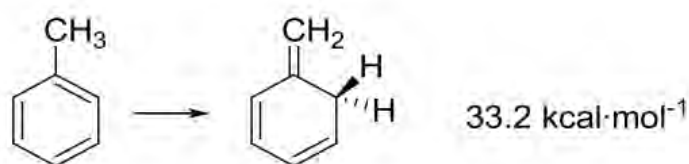
Una reacción isodésmica es aquella en la que se conserva el mismo número y tipo de enlaces formales (sencillos, dobles o triples) en ambos lados de la reacción (Figura 9a). Por otro lado, en una reacción homodésmica se debe cumplir además que el número de cada tipo de enlaces C – C (Csp<sup>2</sup> - Csp<sup>3</sup>, Csp<sup>2</sup> = Csp<sup>2</sup>, etc.) y el número de hidrógenos unidos a cada tipo de átomos de carbono (Csp<sup>3</sup>, Csp<sup>2</sup>, etc.) sea el mismo en reactivos y en productos (Figura 9b). En estas reacciones el

objetivo es limitar los cambios energéticos únicamente a aquellos que estén relacionados con la movilidad electrónica, minimizando las contribuciones energéticas debidas a otros efectos como la tensión de los anillos, cambios de hibridación, efectos estereoelectrónicos, etcétera<sup>8,11,24</sup>.



**Figura 9.** a) Reacción isodésmica b) Reacción homodésmica

Siguiendo este razonamiento se ha ideado un método que consiste en calcular la energía de estabilización por *isomerización (EEI)* por medio de una reacción de tipo isodésmica, para ello se requiere el cálculo de una única molécula de referencia y el de uno o más isómeros no aromáticos derivados del compuesto aromático (Figura 10). Este método en específico será empleado como criterio de estabilidad de los compuestos de interés en este trabajo, pues es de gran utilidad en la evaluación de sistemas con perturbaciones debidas a tensión de anillo y la presencia de heteroátomos<sup>25</sup>.



**Figura 10.** Reacción para estimar la EEI del benceno.

Este método es conocido como *método de isomerización*, basado en la diferencia energética total calculada entre las dos especies: un derivado de metilo de sistema aromático y su isómero de metileno no aromático<sup>24</sup>.

- Criterios Magnéticos

Linus Pauling explicó que la principal razón, por la cual, los sistemas aromáticos, en el estado fundamental son de baja entalpía, es por la fácil deslocalización del sistema de electrones  $\pi$ . A partir de esta premisa y del estudio de la respuesta magnética particular en estos sistemas, ha sido posible encontrar e idear patrones de comportamiento tanto cuantitativos como cualitativos. En base a esto, es posible determinar si un sistema puede considerarse aromático, antiaromático o no aromático, además de evaluar su grado de aromaticidad mediante comparaciones.

Para hacer uso de las propiedades magnéticas como indicadores de aromaticidad, es necesario conocer la siguiente definición<sup>6,26</sup>:

*Aromaticidad es la propiedad potencial de ciertos compuestos, que da lugar a una circulación electrónica diatrópica bajo el efecto de un campo magnético externo  $B_0$ .*

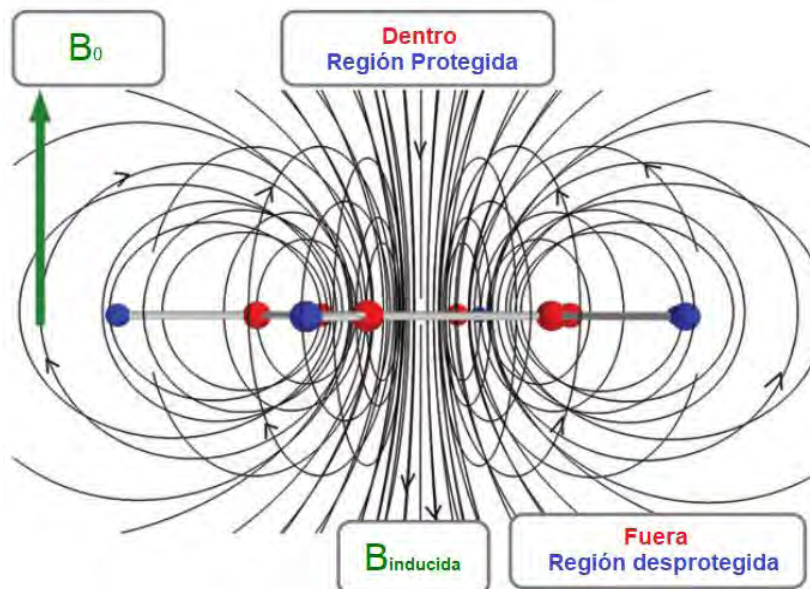
Los efectos de la corriente electrónica que se generan en muchos de los sistemas de interés bajo un campo magnético externo ( $B_0$ ), arrojan diferentes características teóricamente determinables, como son:

- Susceptibilidad diamagnética.
- Direccionalidad de la corriente electrónica.
- Topología y densidad de la corriente electrónica.
- Desplazamientos químicos de protón en RMN.
- Desplazamientos químicos independientes del núcleo, conocidos como NICS (Nucleous independent chemical shift, por sus siglas en inglés).

Cabe señalar que algunos de estos parámetros magnéticos pueden ser obtenidos tanto de manera teórica como experimental, como lo son: la medida de susceptibilidad y los desplazamientos químicos.

Para ilustrar el fenómeno de corriente electrónica de anillo se emplea como referencia al benceno. Al incidir una corriente magnética externa denominada  $B_0$ , de forma perpendicular al plano del anillo se induce a que los electrones  $\pi$  deslocalizados roten sobre el anillo con direccionalidad a favor de las manecillas del

reloj, lo que se conoce como corriente electrónica *diatrópica*. Esta corriente electrónica, a su vez genera una nueva corriente magnética (inducida), la cual se opone, en direccionalidad, a la corriente magnética externa  $B_0$  (Figura 11)<sup>27</sup>.



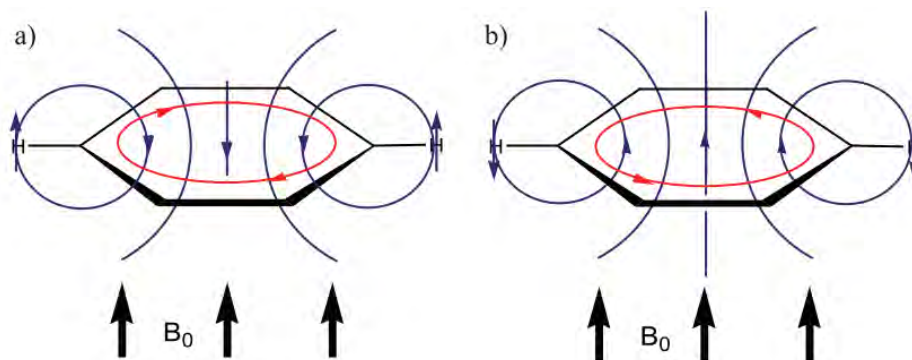
**Figura 11.** Esquema de las líneas del campo magnético inducido para el benceno y el efecto dentro y fuera del anillo.

Abundando en la comprensión de este fenómeno electromagnético, los principales índices magnéticos estudiados para fines de este, son:

- Direccionalidad de corriente electrónica
- Topología y flujo superficial de corriente electrónica

*Direccionalidad de corriente electrónica:*

Es preciso mencionar que para un sistema antiaromático ocurre que la direccionalidad de corriente electrónica se manifiesta en contra de las manecillas del reloj, lo que se conoce como corriente electrónica *paratrópica*, debido a esto, la corriente magnética inducida no se opone a  $B_0$  sino que intensifica su efecto. En la siguiente imagen (Figura 12), pueden apreciarse el esquema de ambas direccionalidades, diatrópica y paratrópica, las cuales se manifiestan en estructuras aromáticas y antiaromáticas, respectivamente.



**Figura 12.** Campo magnético externo ( $B_0$ ) induciendo una corriente de anillo **(a)** diatrópica y **(b)** paratrópica.

Uno de efectos detectables a la respuesta magnética es la desprotección de los hidrógenos unidos a carbono para el caso de los sistemas aromáticos, observándose un desplazamiento a campo bajo en las señales de RMN de  $^1\text{H}$ . Como es de esperarse, ocurre lo opuesto para ciclos antiaromáticos, con señales de  $^1\text{H}$  desplazadas a campo alto. En el caso de sistemas no aromáticos no se observa alguno de estos desplazamientos característicos para los átomos de H.<sup>13</sup>

#### *Topología y densidad de la corriente electrónica*

El estudio topológico de la densidad de corriente electrónica ha sido de gran interés para los científicos Bader & Keith<sup>28</sup>, Lazzaretti y Gomes, quienes han estudiado propiedades atómicas y moleculares bajo la influencia de campos magnéticos externos. La densidad de corriente inducida por un campo magnético externo ha sido empleada para evaluar aromaticidad pero además para reafirmar la deslocalización electrónica de estos sistemas.

La densidad de corriente electrónica  $J^{(1)}(r)$ , inducida por un campo magnético uniforme y estático ( $B_0$ ) puede ser expresado en términos de la función de onda del estado fundamental de primer orden  $\psi^{(0)}$  y su correspondiente corrección a primer orden  $\psi^{(1)}$ .<sup>29</sup>

$$J^{(1)}(r) = -(en/m) \int d\tau \left\{ \psi^{(0)*} p \psi^{(1)} + \psi^{(1)*} p \psi^{(0)} \right\} - (e^2/mc) A(r) \rho^{(0)}(r)$$

*Ecuación 2*

Donde

$\rho^{(0)}(r)$  Densidad electrónica sin perturbar

$\rho$  Operador de momento lineal

$A(r)$  Vector de potencial (describe al campo magnético,  $B_0$ )

La integración se lleva a cabo sobre los espines de todos los electrones y las coordenadas espaciales de todos los electrones excepto de uno.

La topología de la densidad de corriente de primer orden  $J^{(1)}(r)$ , la cual es inducida por un campo magnético aplicado se analiza y clasifica en términos de las propiedades de sus puntos críticos (véase en el apartado de este trabajo: Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, QTAIM). Dicha distribución de densidad de corriente corresponde a un campo vectorial tridimensional<sup>28</sup>.

Es importante mencionar que la integración numérica de la densidad de corriente electrónica combinada con técnicas topológicas de visualización que guíen los estudios, son una poderosa herramienta para determinar el carácter aromáticas en estructuras moleculares complicadas, así como la antiaromaticidad o bien, la no aromaticidad<sup>27</sup>.

La densidad de corriente electrónica se define como la magnitud que mide el movimiento promedio de cargas eléctricas y matemáticamente se expresa como:

$$\vec{J} = \frac{1}{\Delta v} \sum_{qi \in \Delta v} q_i \vec{v}_i$$

*Ecuación 3*

Donde:

$\Delta v$  Elemento de volumen

$q_i$  Carga i-ésima

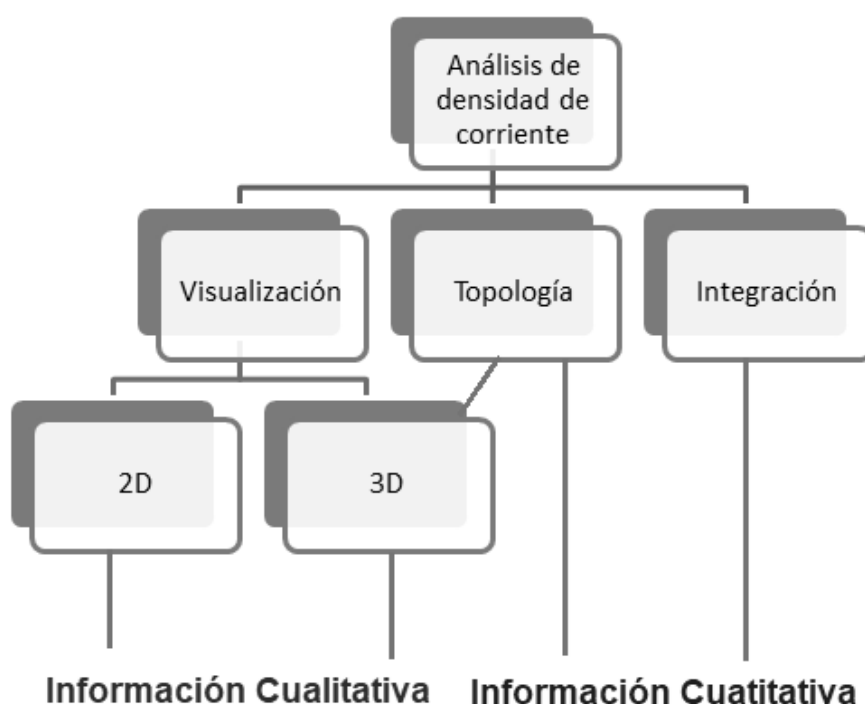
$\vec{v}_i$  Velocidad

Es a partir de un punto  $r$  que se calcula el promedio del producto de las cargas por la velocidad en un elemento de volumen  $\Delta v$ , el cual aunque sea ínfimo contiene millones de unidades de carga<sup>30</sup>. Las unidades de este índice de corriente son:

$$C \cdot (m / s) / m^3 = A / m^2$$

A partir de estas unidades se llevan a cabo las conversiones necesarias para reportar los resultados de este trabajo en unidades atómicas fundamentales o bien, se trabaja directamente con *u.a.* para reportar los resultados de acuerdo a la convención encontrada en la literatura.

A continuación se muestra esquemáticamente las maneras de analizar la densidad de corriente electrónica, nótese que los enfoques son complementarios.



**Figura 13.** Esquema de las diferentes formas de estudiar la densidad de corriente electrónica.

- Criterios geométricos

Entre los criterios geométricos más empleados de aromaticidad se encuentran la equidistancia de enlaces y la planaridad de los sistemas cíclicos. Es de esperar que para una estructura molecular aromática, las distancias de enlace sean prácticamente las mismas, así como que la desviación de la planaridad sea mínima. Estos parámetros geométricos pueden determinarse tanto experimental como teóricamente. Para fines de este trabajo se evalúa teóricamente la equidistancia de enlaces entre carbonos  $sp^2$ . Como ya se mencionó la equidistancia en todo el

heterociclo no es posible debido a la diferencia de tamaño entre uno o más átomos que conforman al ciclo. A pesar de esto, se espera uniformidad entre los enlaces de carbono, pues ello puede estar asociada a deslocalización electrónica.

Además de la equidistancia de enlaces existen algunos otros parámetros que se basan en relaciones geométricas para los ciclos de interés, como ejemplo se puede mencionar el método de Julg, que evalúa la desviación cuadrática media de las longitudes obteniendo un valor fraccionario de 0 a 1 que resulta comparable entre sistemas y que es consistente con criterios energéticos para sistemas orgánicos<sup>6,13</sup>. A pesar de que existan distintas formas de evaluar la geometría estructural de sistemas aromáticos, en este trabajo se emplean las comparaciones de distancia de enlace entre carbonos, para los sistemas de interés.

Finalmente es preciso mencionar que además de estos tres criterios desarrollados, existen otros, como ejemplo, los criterios químicos, los cuales se basan en la reactividad de los compuestos aromáticos, o bien, los criterios espectroscópicos, los cuales arrojan respuestas características para dichos sistemas y quedan al margen del estudio aquí efectuado.

Hasta ahora no existe una ecuación matemática que pueda relacionar los criterios de aromaticidad de manera formal, por lo que la determinación de si una sustancia es aromática o no, dependerá de la propiedad o característica medible experimental o computacionalmente, así como de la consistencia entre los criterios tomados en cuenta para definirlo<sup>10,11</sup>.



## 2. Objetivos

- Evaluar y comparar la naturaleza aromática de cinco sistemas pentacíclicos, en los que uno de los átomos corresponde a un metal de transición, se manejaron dos pares de metales y un metal intermedio, los pares son Ti(IV) con Zr(IV) y Ni(II) con Pd(II), además el sistema, que se espera que tenga propiedades intermedias entre los pares mencionados, que es el Fe(VI). Para estos fines se evalúa también al sistema orgánico pentacíclico: ciclopentadienilo, definido en la literatura como aromático y considerado la referencia en este trabajo.
- Determinar con base a los tres criterios mencionados si cada sistema es aromático, antiaromático o no aromático y comparar los resultados entre los sistemas metalocíclicos, así como con el análogo orgánico referencial, el ciclopentadienilo.
- Evaluar si las determinaciones son consistentes entre sí, además de si resulta viable y de utilidad la manera en que se estudiaron los sistemas de interés.

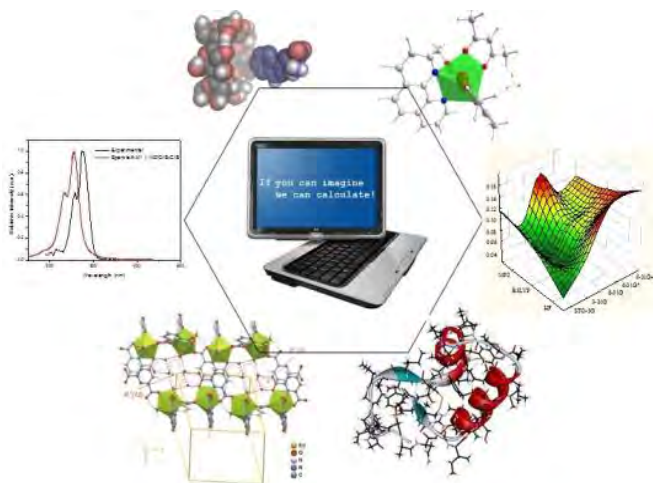
# 3. Marco Teórico

## 3.1 La Química Computacional

Fue a finales de los años setenta, cuando apareció una nueva disciplina científica, orientada al estudio y diseño de moléculas asistido por computadora: *la Química Computacional*. Esta disciplina se desarrolla en consecuencia de la ya en esos años emprendida *revolución informática*. La Química Computacional ha replanteado la química al punto de cambiar el paradigma de que, para obtener conocimientos químicos es necesario llevar a cabo experimentación en un laboratorio con reactivos y matraces<sup>31-33</sup>. Hoy en día, el estudio y la predicción teórica de propiedades químicas asistida por computadora, se realiza previa, posterior y/o de la mano con la experimentación.

Aun cuando el término *Química Computacional* es muy empleado, el límite de su significado no está definido por convención y puede variar de acuerdo al autor. Cabe señalar que en algunas ocasiones la disciplina *química computacional* se llega a confundir con la *química teórica*, lo cual resulta incorrecto<sup>33,34</sup>. Para referirse a la *química computacional*, en el *International Journal of Quantum Chemistry* (1989), se precisa que la *química teórica* permite el desarrollo de modelos para describir cualquier sistema químico, haciendo uso de los desarrollos de la química cuántica, la mecánica cuántica y la mecánica estadística, mientras que la química computacional pretende brindar tanto las técnicas operacionales para resolver los formalismos de los modelos teóricos, como probar su validez mediante la comparación con los datos experimentales.

Haciendo hincapié en la diferencia entre *química teórica* y *química computacional* se establece que la primera está asociada con la búsqueda de mejores teorías para describir cantidades determinadas experimentalmente, haciendo uso de los desarrollos de la química cuántica, la mecánica cuántica y la mecánica estadística. Lo anterior es aplicado en modelos tendientes a explicar la realidad física; estos desarrollos pueden ser transformados en algoritmos susceptibles de programarse,



**Figura 14.** Diversos tipos de visualización de estructuras y gráficos obtenidos mediante métodos de la química computacional.

así que la *química teórica* es proveedora de los métodos aplicables en *química computacional*, la cual se enriquece además, del desarrollo de interfaces gráficas, softwares de visualización de datos (Figura 14), etcétera<sup>33,35</sup>.

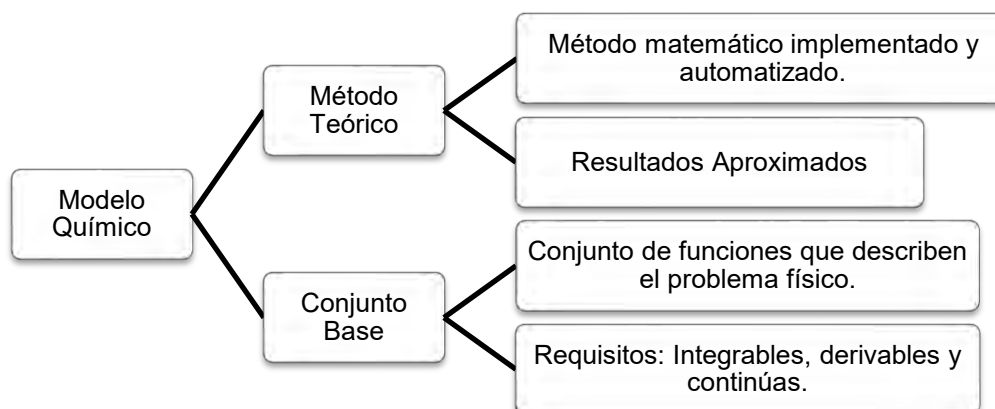
Una definición de Química Computacional propuesta, es la siguiente: *la disciplina que comprende todos aquellos aspectos de la investigación en química que se benefician con la aplicación de las computadoras*. Esta definición incluye desde el empleo del cómputo para controlar un espectrofotómetro de infrarrojo, hasta el manejo de bases de datos de información química, pasando por las aplicaciones que impactan la descripción de la estructura molecular<sup>33,36</sup>.

Dado un conjunto de núcleos y el número de electrones de cada molécula, la aplicación de los conceptos generados por la *química teórica*, permiten el cálculo de propiedades mediante la *química computacional*, por mencionar algunos:

- Arreglos geométricos correspondientes tanto a moléculas estables como a moléculas en estado de transición.
- Propiedades espectroscópicas, como corrimientos químicos, constantes de acoplamiento, frecuencias vibracionales, etcétera.
- Propiedades termoquímicas.
- La rapidez con que un reactivo se transforma en producto (propiedades cinéticas), etcétera.

John Pople, denominado el padre de la química computacional, creó junto con su equipo de investigación, el programa para realizar cálculos *ab initio*, Gaussian 70 (el primero de la serie, en 1970) e introdujo el concepto de *modelo químico*, el cual consta de la combinación de un *método teórico* y un *conjunto de base*<sup>33</sup>. A

continuación se esquematiza, de forma muy general, las partes que conforman el modelo químico (Figura 15).

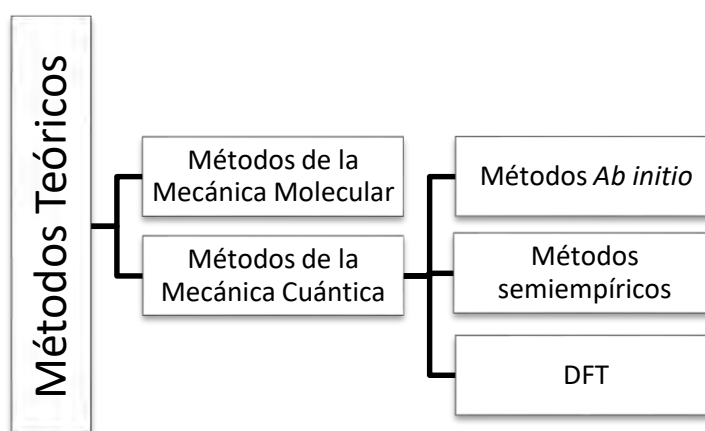


**Figura 15.** Esquema de la conformación del Modelo Químico computacional.

Se estima que una tercera parte del *supercómputo* mundial se consume en el cálculo de estructura electrónica de moléculas. La cantidad de conocimiento generado en esta disciplina es vastísimo, por lo que se requieren individuos preparados especialmente para aplicarlo y desarrollarlo<sup>34,36</sup>.

### 3.1.1 Método de cálculo (método teórico)

La química computacional abarca un amplio rango de métodos matemáticos que pueden dividirse en dos grandes categorías, las cuales se esquematizan a continuación (Figura 16).



**Figura 16.** Esquema de los métodos de cálculo en la Química Computacional.

De manera general, la principal división de los métodos se debe a la manera en que estos modelan la naturaleza física de los átomos:

- a) *La mecánica molecular*: Aplica las leyes de la física clásica a los átomos considerándolos esferas rígidas y no considera explícitamente a los electrones.
- b) *La mecánica cuántica*: Basada en la física cuántica, implementación de la ecuación de Schrödinger, a partir de la cual se describe al sistema químico mediante un tratamiento que parte de la estructura electrónica. A su vez se subdivide en tres clases, según el tratamiento realizado (figura 16).

Estos métodos son los más desarrollados y empleados en la QC; existen diversas derivaciones, correcciones y colaboraciones en con la finalidad de mejorar su eficiencia, pero los fundamentos son los mismos. Las principales características de la subdivisión de los métodos cuánticos, se resumen a continuación<sup>31,32</sup>:

Métodos *Ab-initio*: resuelven de forma aproximado la ecuación de Schrödinger para obtener la energía y función de onda electrónica del sistema de interés. Se denominan *Ab-initio*, lo que significa “desde el principio”, debido a que los cálculos que llevan a cabo solo consideran la información de constantes físicas fundamentales.

Métodos Semiempíricos: resuelven de manera aproximada la ecuación de Schrödinger con la diferencia de que sólo consideran los electrones de valencia, con lo que se reduce el número de integrales a resolver. En algunas variantes, estos métodos se parametrizan y ajustan a valores experimentales para reproducir valores teóricos (provenientes de *Ab-initio*) o bien, experimentales.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT): no intenta aproximarse a la resolución de la función de onda molecular como los dos métodos anteriores, en su lugar, calcula la densidad de probabilidad electrónica del sistema y la energía electrónica molecular a partir de ella. La ventaja principal es su eficiencia pues resulta más rápido que los métodos *ab initio* y conlleva un menor costo computacional. Debido a que este es el método de cálculo que se emplea en este trabajo, se dedica un apartado que abunda en la descripción de DFT.

### 3.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una teoría aplicada a sistemas electrónicos que se centra en la densidad electrónica ( $\rho$ ), y que permite calcular la energía del estado basal de una molécula con  $n$  electrones mediante un procedimiento iterativo<sup>33,36</sup>.

Esta teoría se basa en el teorema de Hohenberg-Kohn de 1964, el cual afirma que la energía del estado fundamental de un sistema puede determinarse si se conoce su densidad electrónica, es decir, la energía del estado basal  $E_0$  es funcional de la densidad electrónica, lo que convierte a la densidad en una variable fundamental.

$$E_0 = E_0[\rho_0]$$

*Ecuación 4*

Esto ha permitido el desarrollo de técnicas de resolución de sistemas químicos (moléculas) con un gran número de electrones.

La denominación de “funcional” se debe a que en matemáticas se le llama así a la función de otra función, lo que en este caso se cumple pues la energía de la molécula está en función de la densidad electrónica, lo que se expresa como  $E(\rho)$  y a su vez la densidad electrónica está en función de la posición, lo que se expresa como  $\rho(r)$ .

La energía del estado fundamental de un sistema de  $n$  electrones, como funcional de la densidad, se representa con la siguiente ecuación, dónde se puede observar que todos los términos dependen de la densidad electrónica:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho)$$

*Ecuación 5*

Dónde  $T(\rho)$  representa la energía cinética total de los electrones,  $E_{en}(\rho)$  la energía potencial asociada a la interacción núcleo-electrón y  $E_{ee}(\rho)$  la energía potencial asociada a la repulsión electrón-electrón.

A pesar de este desarrollo, el teorema no especifica la forma exacta del funcional o bien, como construirlo, lo que permitió aplicar este formalismo a la química cuántica fueron las consideraciones de Kohn y Sham al idear un sistema de  $2N$  electrones sin interacciones y descritos por orbitales  $\Psi_i$ , de manera que la densidad electrónica de este sistema ficticio,  $\rho_s(r)$ , coincida con la densidad electrónica del sistema real,  $\rho(r)$  en el que si existen estas interacciones.

$$\rho_s(r) = 2 \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 = \rho(r)$$

*Ecuación 6*

Bajo este sistema de referencia, descrito por la letra S, los electrones experimentan el mismo potencial externo  $v_r(r_i)$  y debido a que las partículas no interactúan es posible separar el efecto de cada una. Gracias a esto, es posible obtener una función de onda del sistema referencial en el estado basal  $\Psi_{s,o}$ , que puede escribirse como un determinante de Slater de orbitales de espín, llamados ahora, de Kohn-Sham  $u_i^{KS}$ , en donde la parte espacial  $\theta_i^{KS}$  de cada orbital de espín es una función propia del hamiltoniano  $h_i^{KS}$  que depende sólo de un electrón. De esta manera se tiene que:

$$\Psi_{s,o} = |u_1, u_2, \dots, u_n|$$

*Ecuación 7*

Dónde  $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$

Mientras que  $\sigma_i$  es la función de espín ( $\alpha, \beta$ ). Con lo que es posible expresar la ecuación de valores propios siguiente:

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}$$

*Ecuación 8*

Dónde  $\varepsilon_i^{KS}$  es la energía del orbital de Kohn-Sham.

Con lo que a partir del sistema referencial se puede definir la diferencia entre el sistema referencial o ficticio con el sistema real, de la siguiente manera:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$$

*Ecuación 9*

Donde  $\Delta T$ , es la diferencia entre la energía cinética de los electrones de la molécula real y la del sistema de referencia (electrones no interactuantes), con densidad electrónica igual a la de la molécula real.

Mediante la consideración de la energía cinética del sistema no interactuante es necesario sumar la contribución energética debida a la interacción electrónica, con la diferencia de que pueden separarse y estudiarse los términos involucrados, de la siguiente manera:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{en}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho)$$

*Ecuación 10*

Donde  $J(\rho)$  es la energía de interacción clásica electrón-electrón conocida como de Coulomb, en cuanto a  $E_{xc}$  es el término energético llamado de correlación e intercambio. El término de correlación e intercambio puede expresarse como:

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + E_{ee}(\rho) - J(\rho)$$

*Ecuación 11*

Aquí podemos observar que  $E_{xc}(\rho)$  contempla la energía cinética que no toma en cuenta  $T_s(\rho)$  por asumir un sistema de partículas independientes, además considera la energía de interacción de contribución no clásica electrón-electrón.

Es aquí donde podemos visualizar la dificultad fundamental de DFT que consta de encontrar expresiones adecuadas para  $E_{xc}(\rho)$ , asumiendo que se conocen dichas funciones lo siguiente es determinar el conjunto de orbitales  $\Psi_i$  que minimicen la energía cumpliendo el requerimiento de ser ortogonales entre sí.

Si pudiera conocerse de forma exacta el funcional de intercambio y correlación,  $E_{xc}(\rho)$ , al solucionar las ecuaciones de Kohn y Sham, obtendríamos la energía exacta del estado fundamental del sistema de interés, sin embargo sólo es posible llevar a cabo aproximaciones debido a que  $E_{xc}(\rho)$  no es el exacto.



A lo largo del desarrollo de esta teoría se han desarrollado diferentes tipos de funcionales que difieren en cuanto a las aproximaciones que utilizan para estimar  $E_{xc}(\rho)$ . Dentro de estas aproximaciones podemos encontrar tres divisiones.

- Aproximación de la densidad local.

Conocida como *LDA* (*por sus siglas en inglés*), es aquella en la que a partir de las demostraciones de Hohenberg y Kohn sobre la manera en la que la densidad cambia tan lentamente con respecto a la posición, la  $E_{xc}(\rho)$  está dada por la siguiente expresión:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr$$

*Ecuación 12*

En este caso la integral se hace sobre todo el espacio y  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  es la energía de intercambio y correlación para un electrón de un gas homogéneo de electrones de densidad  $\rho$ , distribuido de manera uniforme, el cual es un sistema hipotético de volumen infinito, con un número infinito de electrones no interactuantes y eléctricamente neutro.

Si se considera la derivada del funcional  $E_{xc}^{LDA}$  tenemos:

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}$$

*Ecuación 13*

Dentro de esta aproximación el término  $E_{xc}(\rho)$  se separa en dos contribuciones, de la siguiente manera:

$$E_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

*Ecuación 14*

Donde:

$\varepsilon_x(\rho)$  término de intercambio

$\varepsilon_c(\rho)$  término de correlación

Mediante esta separación puede determinarse el término  $E_x(\rho)$  mediante la siguiente relación de Dirac:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho(r))^{\frac{1}{3}}$$

Ecuación 15

En cuanto al término  $\varepsilon_c(\rho)$  esta correlación ha sido calculada numéricamente, en la función  $\varepsilon_c^{VWN}$  basándose en métodos Monte Carlo ( $E_C^{LDA}$ ).

A partir de  $\varepsilon_x(\rho)$  y  $\varepsilon_c(\rho)$  definidos es posible encontrar  $E_{XC}$  mediante las Ecuación 1 de esta sección y posteriormente obtener  $V_{XC}$ .

- Aproximación Local de la Densidad de Espín

Conocido como *LSDA*, por sus siglas en inglés, este modelo considera de forma explícita la existencia del espín, lo que logra mediante la descripción de los dos tipos de electrones que ocupan un orbital mediante funciones diferentes que son  $\theta_{i\alpha}^{KS}$  y  $\theta_{i\beta}^{KS}$ , considerando espín  $\alpha$  y espín  $\beta$ , respectivamente. Con esto es posible separar la densidad electrónica según el espín. Siguiendo esta idea  $E_{XC}$  se convierte en un funcional que depende de las dos densidades, lo que puede expresarse como:

$$E_{XC} = E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$$

Ecuación 16

Al sustituir con este funcional la ecuación del potencial (Ecuación 16) considerando a los electrones de espín  $\alpha$ , se obtiene:

$$V_{XC}^\alpha = \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha}$$

Ecuación 17

Finalmente los cálculos que proceden se realizan de la misma manera que en la aproximación LDA para cada tipo de espín.

- Aproximación del Gradiente Generalizado.

Debido a que la aproximación del modelo de gas uniforme que se emplea en la aproximación de la densidad local resulta ser una consideración simplista para sistemas moleculares, se ha tenido que considerar que las energías de correlación e intercambio no solo dependan de la densidad  $\rho$ , sino del módulo del módulo del gradiente de la densidad, expresado como  $|\nabla\rho|$ .

La incorporación de este tipo de correcciones mediante gradiente da lugar a los métodos de gradiente generalizado o métodos GGA (por sus siglas en inglés).

De manera general estas aproximaciones parten del funcional LDA, añadiendo términos de corrección mediante el gradiente de la densidad. Entre los funcionales más empleados se pueden destacar el propuesto por Becke (*B*) en 1998, para el caso de intercambio. En el caso de funcionales de correlación puede mencionarse el de Perdew y Wang de 1991 (*PW91*) o bien, el de Lee, Yang y Parr (*LYP*)

Existen métodos que se han ideado mediante la combinación de funcionales, como lo son BPW91, en él se combina el funcional de intercambio de Becke con el de correlación PW91.

### 3.2.1 Los cálculos DFT

Estos se inician con una densidad de prueba, generalmente encontrada a partir de la superposición de las densidades independientes de los átomos que conforman la geometría molecular. De esta densidad inicial se estima  $V_{xc}(r)$  inicial, este valor se usa en las ecuaciones de Kohn y Sham, con lo que es posible obtener los orbitales  $\theta^{KS}$  conocidos como los orbitales de Kohn y Sham.

Una vez obtenidos estos orbitales, estos son usados para obtener una densidad electrónica y a partir de esta el ciclo vuelve a iniciar. Dicho ciclo se repite una y otra vez hasta que no exista una diferencia en la densidad ( $\rho$ ) y en los orbitales de Kohn y Sham. Finalmente una vez que el cálculo converge es posible calcular la energía debido a que ya se conoce la densidad electrónica ( $\rho$ ) y el funcional aproximado de intercambio y correlación,  $E_{xc}$ <sup>33,35</sup>.

El principal inconveniente de DFT es que no existe una forma sistemática de mejorar los resultados, la calidad de un funcional en última instancia sólo puede determinarse comparando con resultados experimentales o con cálculos obtenidos con métodos de la función de onda de alto nivel<sup>33,35</sup>.

### 3.2.2 Funcionales de la densidad del grupo de Minnesota

La serie de los funcionales M06 fueron desarrollados por Truhlar y Zhao, están orientados a estudios de termoquímica y cinética, interacciones no covalentes estados excitados y metales de transición principalmente. Este grupo consta de cuatro funcionales: M06, M06-2x, M06-HF y M06-L. De este conjunto, los tres primeros funcionales entran en la clasificación de funcionales híbridos meta-GGA, los cuales constan de un tipo de aproximación que hace uso del gradiente de la densidad y además incorporan la densidad de la energía cinética y/o el laplaciano de la densidad<sup>37</sup> (Ecuación 18).

$$E_{XC}^{meta-GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho) dr$$

*Ecuación 18*

Estos funcionales también conocidos como hiper-GGA, entran en la clasificación de híbridos por añadir la parte de densidad exacta de intercambio proveniente del método de HF<sup>38</sup>. Los porcentajes de intercambio provenientes de HF, son 0,27,54 y 100 para los funcionales M06-L, M06, M06-2x y M06-HF, respectivamente.

Los funcionales M06 y M06-2X toman en cuenta la densidad de espín  $\rho_{\alpha,\beta}$  y el gradiente reducido de espín. Además de esto, el funcional de correlación se compone de dos funciones que corresponden a los casos de espines opuestos y espines paralelos.

Aunque el funcional M06-2x no esté parametrizado para MT, este ha sido aplicado a cálculos de dicha naturaleza, pues tiene consideraciones electrónicas que pueden tratar de una manera adecuada a los sistemas organometálicos.

Los funcionales híbridos son los que mezclan las aproximaciones de intercambio y correlación corregidas por el gradiente de la densidad mediante expresiones que consideran diferentes parámetros como lo son la energía de intercambio de Hartree-Fock, con el fin de que los resultados coincidan con datos experimentales.

Tanto los funcionales corregidos por el gradiente como los híbridos proporcionan buenos resultados en las geometrías al equilibrio, frecuencias vibracionales, momentos dipolares y también energía de atomización, siempre y cuando, se haga

una elección adecuado de acuerdo a la propiedad de interés. Todo esto puede obtenerse a un costo computacional significativamente menor que el de los métodos conocidos como post-Hartree-Fock<sup>33,36</sup>.

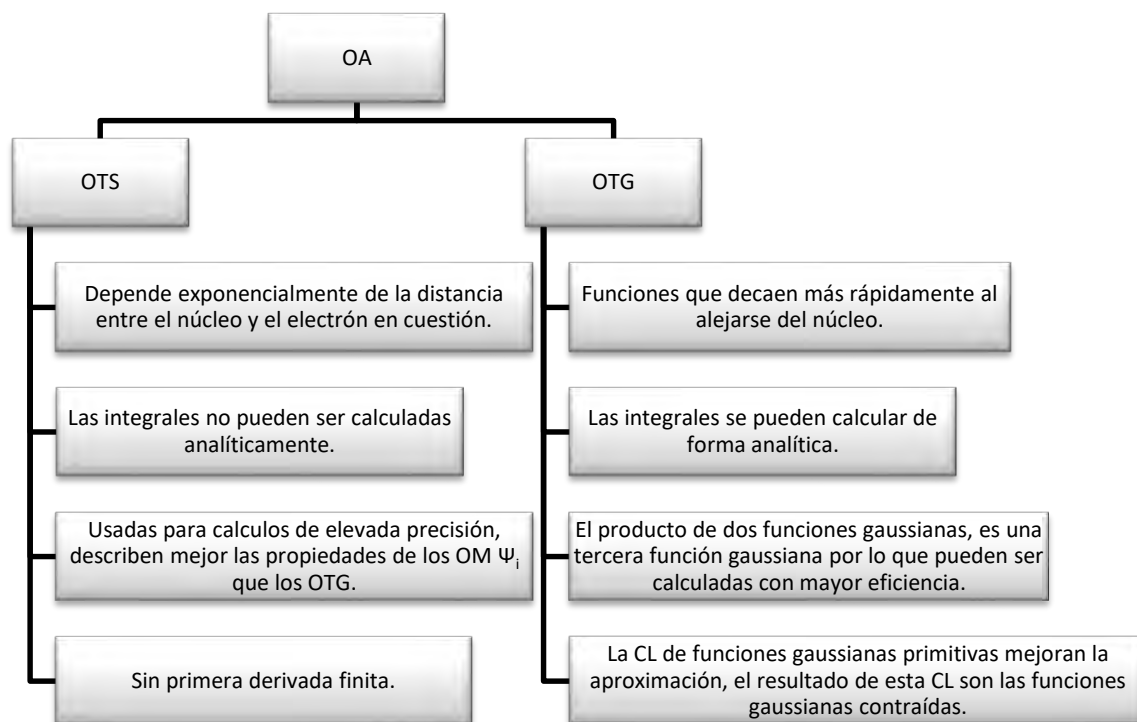
### **3.2.3 Conjunto de funciones base**

Conjunto de funciones que permiten obtener una representación de los orbitales de un sistema químico y forman parte del modelo químico. La base elegida determina, junto con el método, la precisión de los cálculos.

Para el espacio vectorial que contiene a los orbitales moleculares, una base completa significa el uso de un número infinito de funciones, por lo que las bases pequeñas implican una representación pobre de la realidad física, estas son útiles para cálculos rápidos y de poca demanda de recursos de cómputo. Existe el compromiso de emplear el menor número de funciones base para lograr una representación realista del sistema de interés, lo que lleva al mínimo posible el costo computacional.

Existen dos tipos de conjuntos de funciones base principales, aun cuando no son soluciones a la ecuación de Schrödinger sino aproximaciones a su resolución, su empleo es fundamental<sup>33</sup>. Se tienen los orbitales tipo Slater (OTS) y los de tipo Gaussiano (OTG).

A continuación se esquematizan las principales características de los dos tipos de OA (Figura 17).



**Figura 17.** Características de los orbitales tipo Slater (OTS) y los tipo Gaussiano (OTG), los cuales conforman los dos conjuntos de funciones bases más empleadas en los métodos de cálculo de la mecánica cuántica.

El conjunto base puede ser mejorado aumentando el número de funciones que describen al sistema, en lugar de emplear la base mínima, en la cual solo se tiene un orbital para describir cada electrón de valencia, es posible emplear el doble e incluso hasta el quíntuple de estas funciones, todo ello con la finalidad de mejorar la descripción de la distribución electrónica de los enlaces e interacciones que conforman al sistema.

Para fines de este trabajo se emplean funciones triple  $\zeta$  (TZ), con ello se triplica el número de funciones que representan la base mínima de los orbitales de valencia. Dichas funciones son de principal importancia en este trabajo, debido a que es el tipo de conjunto empleado para realizar los cálculos de los sistemas de interés.

La polarización de los orbitales se lleva a cabo a través de la incorporación de un conjunto de funciones base que representan orbitales con mayor momento angular que las funciones que representan la base mínima. Esta polarización es otra mejora posible que puede hacerse al conjunto de funciones base pues se describe mejor la

distribución electrónica a lo largo del enlace con respecto a la distribución electrónica que rodea a los átomos.

Las bases difusas son aquellas que permiten a los orbitales ocupar un mayor espacio, favorecen la descripción de la función de onda al describir a los electrones más alejados del núcleo.

La última de las correcciones aplicables a las funciones base son los potenciales efectivos de core, estos son los que representan a los electrones internos (de core) a partir del ajuste de funciones gaussianas (de 2 a 7) y se tratan de manera explícita únicamente los electrones de valencia. Este tratamiento reduce el costo computacional, además del problema de una mala descripción de los orbitales debido a las contribuciones repulsivas entre los electrones internos y por último facilita la incorporación de los efectos relativistas.

### **3.3 Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM)**

Conocida como TQAIM, por sus siglas en inglés, es la teoría desarrollada por Richard F. W. Bader y colaboradores la cual es aplicada a sistemas electrónicos moleculares o bien a sistemas condensados. Su desarrollo se basa en leyes y teoremas propios de la mecánica cuántica y tiene el objetivo de describir de manera detallada conceptos de la química, como lo son átomo, enlace y/o molécula, a través de un estudio topológico de un observable mecanocuántico, *la densidad electrónica*  $\rho(r)$ , también llamada densidad de carga (este último término debido a que la densidad electrónica también involucra la contribución nuclear), empleándolos como sinónimos.

Densidad electrónica: Para una molécula, probabilidad de distribución que describe de manera promedio la forma en la que la carga electrónica se distribuye en el espacio real, dentro del campo atractivo ejercido por los núcleos. A partir de ella es posible determinar propiedades físicas y química de los sistemas electrónicos, como lo señalan los estudios de Hohenberg y Kohn.

De manera más rigurosa la densidad electrónica es el cuadrado de la función de onda integrada sobre N-1 coordenadas.

$$\rho(r_1) = \int |\Psi(r_2, r_3, \dots, r_N)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_N$$

*Ecuación 19*

En este trabajo se hace uso de la TQAIM para estudiar a los sistemas de interés, pues mediante el estudio topológico de  $\rho(r)$  podemos obtener información de las interacciones interatómicas presentes, haciendo posible visualizar, entender y definir algunas de las particularidades de estos sistemas.

Para realizar el estudio topológico mediante la TQAIM, se requiere del campo escalar  $\rho(r)$  obtenido mediante los cálculos de estructura electrónica (como en el caso del presente trabajo)  $\Psi_{el}$ , o bien, obtenido experimentalmente por difracción de rayos X.

Se sabe que el producto de  $\rho(\mathbf{r})$  y  $d\mathbf{r}$  equivale a la probabilidad de encontrar a un electrón en cierto volumen  $d\mathbf{r}$  centrado en  $\mathbf{r}$ . La  $\rho(\mathbf{r})$  puede obtenerse del cuadrado de la función de onda  $\Psi_{el}$  la cual indica la probabilidad de encontrar al electrón 1 en el volumen  $dr_1$  centrado en  $r_1$ , describiendo de esta misma manera a todos los electrones del sistema. Además, debido a que los electrones son indistinguibles, la probabilidad de encontrar a un electrón en un volumen determinado, por ejemplo  $dr_x$  centrado en  $r_x$  es la misma para todos.

Lo descrito en el párrafo anterior puede expresarse como:

$$\rho(r_x) = N \int (n-1) \int_{s_1, \dots, s_N} |\Psi_{el}(x_1, \dots, x_N)|^2 ds_1 \dots ds_N dr_2 \dots dr_N$$

*Ecuación 20*

Por lo que se puede decir que la integración de la densidad electrónica en todo el espacio es equivalente al número de electrones N del sistema en cuestión.

### **3.3.1 Propiedades topológicas de la densidad electrónica.**

La densidad electrónica es una función de tres coordenadas espaciales por lo que es posible estudiarla a través de términos de su topología, a partir de los máximos,



mínimos o puntos de silla. La teoría de átomos en moléculas, parte de esta premisa pues es una manera topológicamente rigurosa para dividir el volumen molecular en subespacios atómicos, lo cual permite la separación de las propiedades moleculares en contribuciones atómicas.

En la mayoría de los casos ocurre que la máxima densidad electrónica se localiza en los núcleos o muy cerca de ellos, lo cual es razonable debido a que estos son la principal fuente de cargas positivas. Es así como los núcleos funcionan como *atractores* de la densidad electrónica. En cada punto del espacio el gradiente de la densidad electrónica aparece en dirección del atractor local más fuerte.

Esta manera de dividir el espacio tridimensional comienza con un punto dado en el espacio y se continúa en una serie de puntos dados por pasos infinitesimales que en la mayoría de los casos siguen la dirección del gradiente hasta que el atractor es encontrado. La colección de dichos puntos forma la *base* atómica asociada a los núcleos (atractores) presentes.

Considerando a la densidad electrónica, los atractores fungen como mínimos locales y la base es definida por los puntos, los cuales terminan en un mínimo local que se caracteriza por una minimización descendente más estrechada que el resto. En cuanto a la dirección contraria o más alejada de otro núcleo, el gradiente se comporta de manera asintótica a cero y con esto la base atómica se prolonga al infinito en dicha dirección.

En general, los puntos en los que el gradiente de un campo escalar  $f$  es igual a cero ( $\nabla f=0$ ), son llamados puntos críticos. Considerando a la densidad electrónica como un campo escalar tridimensional, el vector gradiente de la densidad,  $\nabla \rho(r)$ , puede definirse como:

$$\nabla \rho = \frac{\partial \rho}{\partial x} i + \frac{\partial \rho}{\partial y} j + \frac{\partial \rho}{\partial z} k$$

*Ecuación 21*

El vector gradiente siempre es perpendicular a una isosuperficie de densidad y apunta hacia la dirección en la que el campo escalar crece más rápidamente. Estos

puntos críticos están presentes en diferentes zonas interatómicas. Para la clasificación topológica de los puntos críticos es preciso calcular la matriz Hessiana o de segundas derivadas de la densidad, cuya expresión es:

$$\nabla\nabla\rho = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}$$

*Ecuación 22*

Esta matriz se puede diagonalizar mediante una transformación ortogonal, lo cual es equivalente a la rotación de los ejes cartesianos, obteniendo de esta manera un nuevo sistema coordenado.

A partir de dicha diagonalización se obtienen los valores propios de la matriz Hessiana:  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  y  $\lambda_3$ , los cuales representan la curvatura de  $\rho(r)$  con respecto a los ejes principales y son mutuamente ortogonales. De acuerdo a la matriz de segundas derivadas, las curvaturas negativas corresponden a los máximos, mientras que las curvaturas positivas corresponden a los mínimos. Sin embargo los puntos críticos se clasifican de acuerdo a dos parámetros:  $\omega$  y  $\sigma$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

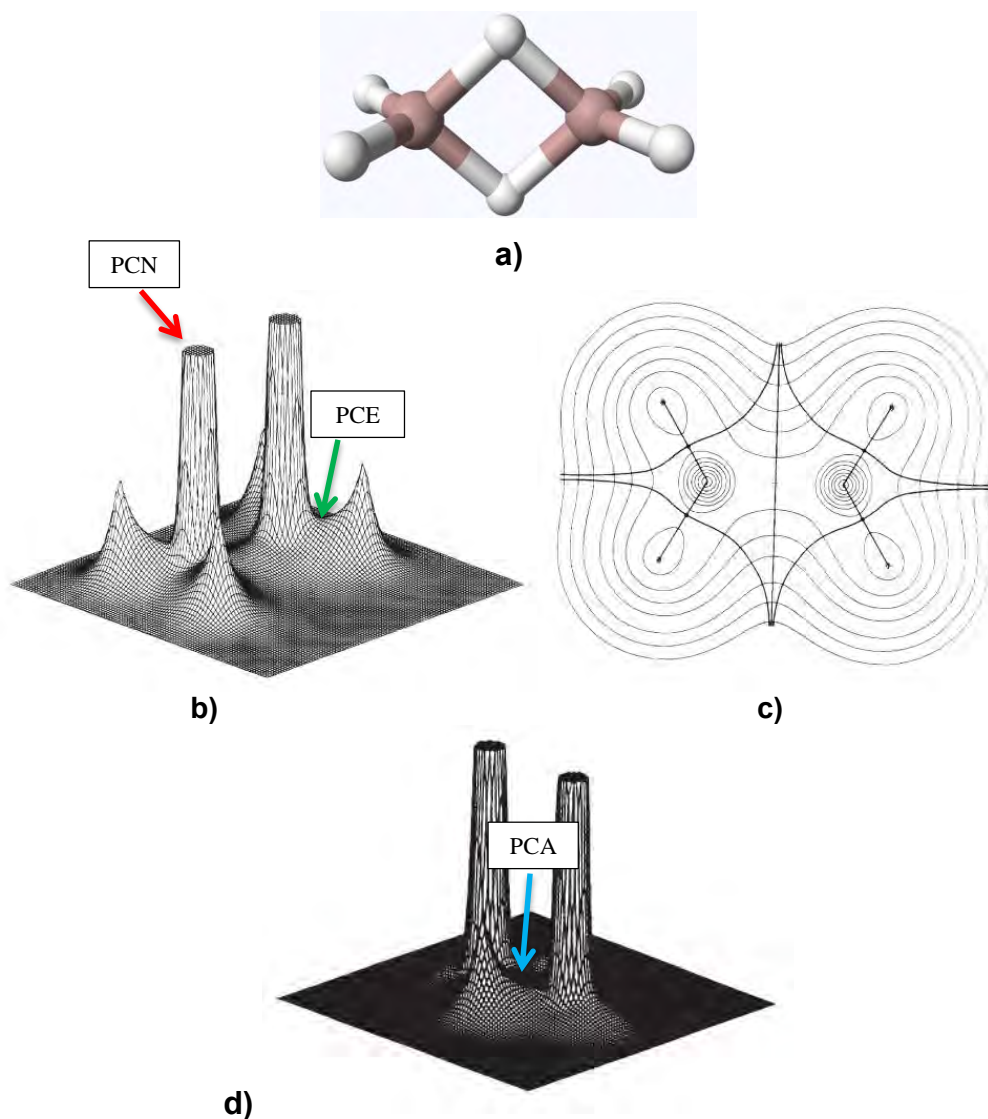
*Ecuación 23*

En el caso de  $\omega$ , este es el valor denominado rango y corresponde al número de curvaturas de  $\rho(r)$  diferentes de cero o no nulas para cada punto. Para el caso de  $\sigma$ , este valor es llamado la firma y se refiere a la suma algebraica de los signos de las curvaturas. En este último caso, cada una de las curvaturas contribuye al término  $\sigma$  con +1 o -1, dependiendo si la curvatura es positiva o negativa. Es de esta manera en que los puntos críticos no degenerados (aquellos con  $\omega=3$ ), pueden clasificarse topológicamente mediante este par de valores ( $\omega$ ,  $\sigma$ ).

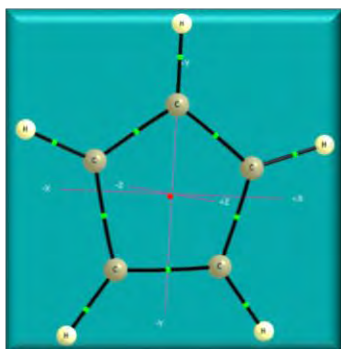
Tipo de punto crítico (con abreviatura)	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	Descripción de curvaturas	$(\omega, \sigma)$	Descripción
Nuclear (PCN)	-	-	-	Tres curvaturas negativas.	(3,-3)	$\rho$ es un máximo (local) en todas las direcciones y coincide habitualmente con la posición de un núcleo.
Enlace (PCE)	-	-	+	Dos curvaturas negativas.	(3,-1)	$\rho$ es un máximo en dos direcciones (un plano) y un mínimo en la dirección restante. Por lo regular aparece entre dos núcleos.
Anillo (PCA)	-	+	+	Dos curvaturas positivas.	(3,+1)	$\rho$ es un máximo en una dirección y un mínimo en dos. Aparece en estructuras cíclicas. Ej. Ciclopentadienilo.
Jaula (PCJ)	+	+	+	Tres curvaturas positivas.	(3,+3)	$\rho$ es un mínimo (local) en todas las direcciones. Se observa en estructuras tridimensionales cerradas.

**Tabla 2.** Resumen de la clasificación de los distintos puntos críticos de la densidad electrónica ( $\rho$ ).

Como se pudo observar de la tabla 2, el nombre de los puntos críticos hace referencia al elemento de estructura molecular. A continuación se muestran los mapas de relieve y de contorno de la densidad electrónica del diborano en el plano de los átomos de hidrogeno terminales.



**Figura 18.** a) Representación de barras y esferas de la molécula del diborano. b) Mapa de relieve de la densidad electrónica. La flecha roja indica el punto crítico nuclear y la verde el punto crítico de enlace. c) Mapa de contorno de la densidad electrónica, ambos mapas sobre el plano de los átomos de hidrógeno terminales. d) Mapa de relieve de la densidad sobre el plano de los átomos de hidrógenos puente. La flecha azul indica el punto crítico de anillo.



Los puntos críticos pueden representarse mediante diferentes softwares. En este caso los puntos críticos del ciclopentadienilo (bajo el modelo de esferas) son visualizados a través del software AIMALL, el cual dibuja la estructura de las moléculas a partir de los puntos críticos localizados (Figura 19).

**Figura 19.** Los PCE se encuentran aproximadamente a la mitad del camino de enlace (líneas color negro), en color verde y el PCA se ubica en el centro del ciclo, en color rojo.

El número de puntos críticos de una molécula guarda una relación conocida como regla de Poincaré-Hopf, cuya expresión es:

$$n_{PCE} - n_{PCE} + n_{PCA} - n_{PCJ} = 1$$

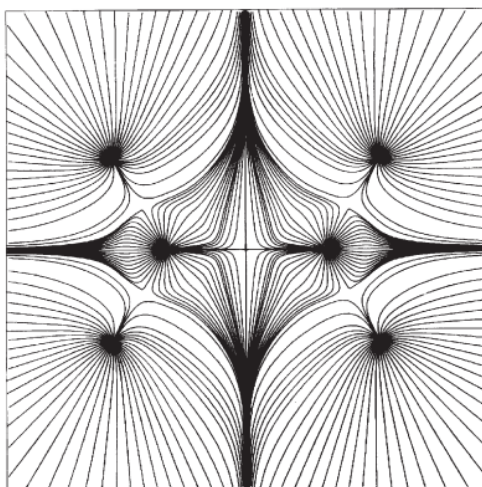
*Ecuación 24*

Donde ***n*** es el número de puntos críticos de cada uno de los cuatro tipos.

### 3.3.2 El gradiente de la densidad electrónica y sus implicaciones estructurales.

El gradiente de la densidad  $\nabla\rho(r)$  puede representarse mediante trayectorias. Las trayectorias son conocidas también como líneas de flujo.

Las líneas de flujo comienzan en un punto arbitrario  $r_0$ , en el cual se calcula el vector gradiente de la densidad, a partir de este punto se continúa con un desplazamiento infinitesimal  $\delta r$  en la dirección del gradiente  $\nabla\rho(r)$  anteriormente encontrado, lo cual localiza el siguiente punto  $r_1$ . Es mediante repeticiones sucesivas de lo anteriormente descrito como se determinan las trayectorias trazadas. A continuación se muestra un ejemplo de las líneas trazadas de flujo de gradiente de la densidad para el caso de diborano, como en los ejemplos anteriores.



**Figura 20.** Trayectorias del gradiente de la densidad electrónica de la molécula del diborano, en el plano de los hidrógenos terminales. Los puntos negros son los puntos críticos nucleares, de los cuales se proyectan las trayectorias del gradiente.

Como se puede apreciar en la (Figura 20), las trayectorias del gradiente delimitan diferentes regiones nucleares, a estas divisiones del espacio tridimensional se les denominan *cuencas* atómicas y se simbolizan como  $\Omega$ , las cuales se extienden matemáticamente al infinito. Se puede decir que las trayectorias finalizan en los puntos críticos nucleares, que comúnmente concuerdan con los núcleos atómicos.

De acuerdo a estas propiedades topológicas de la densidad electrónica, es como la teoría cuántica de átomos en moléculas (TQAIM), permite definir al átomo, los cuales se separan a partir de superficies interatómicas (SIA).

Átomo: Un átomo, libre o enlazado, se define como la unión de un *atractor* y su cuenca asociada.

Una SIA (superficie interatómica) está formada por muchos caminos de gradiente que surgen en el infinito y terminan en un punto crítico de enlace, líneas gruesas que pueden visualizarse en la figura 20. A partir del concepto de SIA se tiene que en todos los puntos de esta superficie, el gradiente de la densidad es ortogonal al vector normal de la superficie.

$$\nabla\rho(r) \bullet \vec{n}(r) = 0$$

*Ecuación 25*

Esta característica tan particular de las SIA es conocida como “*condición de cero flujo*”, debido que son regiones en las que las líneas de gradiente se encuentran, dibujando así a las SIA por lo que el flujo en estas superficies es cero. A partir de una SIA entre dos núcleos existirá un punto crítico de enlace.

A partir de la definición de SIA, se puede decir que, la intersección de las líneas de gradiente con la superficie interatómica (SIA) tiene siempre un punto crítico de enlace (PCE) asociado. Con lo anterior podemos es posible definir el concepto de enlace químico bajo la teoría cuántica de átomos en moléculas (TQAIM)

**Enlace químico**: Aquél que se produce entre átomos (anteriormente definido), al existir una línea de interacción atómica entre ellos.

La visualización pictórica de los núcleos, los enlaces a partir de las líneas de interacción y los puntos críticos de la densidad, en conjunto es llamado *gráfico molecular*.

El borde entre dos dimensiones de las tres que están contenidas en la base atómica, es bidimensional, es decir una superficie. Como otra característica importante, debido a que el volumen molecular se encuentra dividido, la densidad electrónica puede ser obtenida para cada átomo del sistema, haciendo posible obtener las cargas atómicas netas.

### **3.4 La Química computacional para el estudio de compuestos con metales de transición**

Como sabemos las herramientas y métodos de la química computacionales están disponibles para los sistemas orgánicos, sin embargo en el área de la organometálica la situación es un tanto diferente, pues a pesar de que estas herramientas son aplicables a compuestos organometálicos, los resultados no siempre tienen la misma precisión, pues muchos parámetros propios de estos sistemas no son debidamente considerados y por lo tanto la descripción, en muchas ocasiones, no es suficiente. Esto quiere decir que la predicción de las propiedades de estos sistemas puede verse reducida<sup>2</sup>.

Debido a lo anterior, los métodos computacionales que se emplean para el estudio de sistemas organometálicos se han hecho más rigurosos en cuanto al número de funciones base que describen el sistema electrónico de los átomos metálicos, así como la adaptación de diferentes tipos de análisis que permitan brindar información fiable de dichos sistemas<sup>2,33</sup>.

Para la descripción de estos sistemas es necesaria la descripción de los orbitales del átomo u átomos metálicos presentes. La descripción de los orbitales metálicos ha representado un atraso en la representación de estos sistemas, en comparación con el de la química orgánica pues es necesario implementar una gran cantidad de funciones de onda electrónicas, así como considerar los fenómenos físicos que ocurren a ese nivel principalmente los debidos a las interacciones electrónicas<sup>2,33,36</sup>.

Se sabe que los métodos basados en DFT han sido probados para sistemas organometálicos con una excelente relación costo-desempeño. Para el estudio de estos sistemas es necesario combinar el método a emplear con un conjunto base flexible<sup>2,33,35</sup>.

### **3.4.1 La precisión de la Química Cuántica para el cálculo de los compuestos con metales de transición.**

El gran avance de los métodos de la química cuántica empleados para los compuestos de metales de transición (**MT**), es debido a la implementación del potencial efectivo del núcleo *cuasi-relativista* (ECP, por sus siglas en inglés), particularmente con gradiente corregido (no local), de la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), lo cual se ha convertido en una herramienta teórica estándar en la Química Computacional.

El trabajo pionero en el desarrollo del método y la aplicación de los métodos DFT en el campo de los metales de transición, ha sido traído por Ziegler, lo que ha permitido el estudio de este tipo de sistemas por investigadores no especializados en esta área, con resultados de buena exactitud.

Los ECP's han sido optimizados para metales de transición desde 1996 y estos parámetros son empleados en cálculos DFT, los cuales han sido optimizados a su vez mediante DFT o bien, mediante cálculos tipo Hartree-Fock.

Como acuerdo común dentro de la comunidad de química teórica, el método DFT con gradiente corregido, ha mostrado en la mayoría de los casos, ser superior a los métodos ab-initio básicos, como HF y MP2, mientras que el costo computacional es menor, es por esto que para este trabajo emplearemos métodos DFT. Cabe mencionar que para el caso de cálculos de energía exacta en sistemas con MT los métodos DFT suelen ser inferiores que el método ab-initio CCSD(T), considerado de alto nivel de cálculo, dicha exigencia no resulta de interés para este estudio.

También es preciso mencionar que los resultados superiores mediante el uso de métodos DFT, es válido para los estados electrónicos diamagnéticos bajos, es decir,



bajo configuraciones de capa cerrada, como lo son los sistemas de interés. Esto debido a que los métodos de cálculo para especies de capa abierta aún no están bien establecidos.

La gran cantidad de cálculos químico cuánticos de compuestos TM publicados en los últimos quince años hace posible estimar la precisión y exactitud de los métodos DFT, que son ahora considerados estándar.

### **3.4.2 Programas de Química Cuántica, funcionales de la densidad, ECP's y conjuntos base para TM**

De entre los diferentes programas de química cuántica disponibles para el cálculo de pseudopotenciales, en este trabajo se emplea Gaussian, entre otros podemos mencionar, GAMESS, Turbomole o CADPAC, a modo de referencia.

La cuestión central en todo cálculo DFT consiste en la elección de los funcionales de intercambio y correlación para expresar la energía.

Muchas investigaciones se han desarrollado para examinar que tan confiables son las diferentes expresiones matemáticas desarrolladas para funcionales de intercambio y correlación, muchos de ellos con la finalidad de estudiar compuestos MT.

La elección apropiada para la combinación de los funcionales de intercambio y correlación comenzó a complicarse en los años noventa, cuando los diferentes funcionales fueron combinados y la expresión de energía resultante fue obtenida de un ajuste de valores bien establecidos experimentalmente.

La segunda elección crucial para el cálculo químico cuántico DFT es el *conjunto base*, por lo que es importante considerar el tipo de orbitales de los compuestos MT, que son principalmente s y d.

Los requerimientos mínimos para llevar a cabo cálculos útiles son; tener al menos calidad doble z para los orbitales de valencia (n)s y (n-1)d. En cuanto al estatus para

el orbital vacío  $n(p)$  más bajo es controversial, sin embargo, se sabe que el conjunto base debe tener al menos una función que describa el orbital  $n(p)$  vacío para los MT.

La polarización tipo F mediante funciones mejora la exactitud, particularmente en el cálculos de energías, pero al parecer esta es menos importante para los TM, en comparación con la polarización d, en el caso de los elementos del grupo principal.

Como ya se ha mencionado, muchos de los cálculos DFT son llevados a cabo con aproximaciones a un "núcleo congelado" para los electrones más internos, o bien los electrones del core son reemplazados por pseudopotenciales, mayoritariamente en la forma de **ECP** (potencial efectivo del núcleo, por sus siglas en inglés). Es generalmente reconocido que los electrones externos  $(n-1)s^2$  y  $(n-1)p^6$  no deberían ser reemplazados por ECP y deben considerarse en el cálculo.

Un aspecto teórico importante para el cálculo de compuestos MT, consiste en los efectos relativistas. Es sabido que los efectos relativistas deben ser considerados en los cálculos para así obtener geometrías y energías confiables para los compuestos MT de la segunda y tercera fila, es decir, los del quinto y sexto periodo. Se sabe que los elementos de la primera fila de los MT están poco influenciados por los efectos relativistas, excepto para el caso de cobre.

La mayoría de los métodos implementados en DFT con relatividad en todos los electrones, están basados en diferentes aproximaciones relativistas escalares, estos son una aproximación a un componente de cuatro componentes de la ecuación de Dirac.

En la mayoría de resultados estudiados hasta ahora, se está lejos de sugerir que los métodos relativistas escalares de todos los electrones (*all-electrons*) sean superiores a los métodos cuasi-relativistas ECP, excepto para el caso de parámetros de RMN.

### 3.4.3 Cálculo de RMN para compuestos de MT

En los últimos años ha habido un gran progreso en el desarrollo de la Química Cuántica en cuanto a métodos de cálculo de diversas propiedades mediante RMN. Tal desarrollo en cuanto al cálculo de parámetros RMN de los sistemas con TM ha traído métodos para el cálculo de desplazamiento químico basados en DFT.

Existen variantes del enfoque DFT aplicado a TM, como lo son el desacoplado con IGLO (*individual gauge for localized orbitals*) reportado en trabajos de Schreckenbach y Ziegler, y el enfoque GIAO (*gauge including atomic orbitals*), del autor Malkin, por lo que los métodos más comúnmente empleados son DFT-GIAO y DFT-IGLO.

Aunque desde ambos enfoques pueden obtenerse buenos resultados, el enfoque DFT-GIAO parece más robusto que el de DFT-IGLO, aunque es atrevido asegurar esto, ya que depende de la naturaleza de los MT involucrados, su tamaño y de los parámetros que se eligen al momento de definir el modelo computacional, como lo son la elección del funcional, la del conjunto base y si el método de cálculo incluye efectos relativistas o no.

Es importante reconocer que los cálculos de TM de desplazamientos no pueden llevarse a cabo con ECP's para el metal pues los orbitales de valencia no tienen un comportamiento nodal correcto cerca del núcleo. Es por esto que los desplazamientos químicos deben ser obtenidos con un conjunto base que contenga a todos los electrones.

## 4. Metodología

1. Se obtuvieron las geometrías optimizadas de la totalidad de los sistemas de interés, así como las frecuencias vibracionales mediante el método de cálculo m062x y el conjunto base Def2TZVP. Las estructuras fueron hechas con el editor molecular *Avogadro* y los cálculos se corrieron en el software de Gaussian09.
2. Para el cálculo de las estructuras no sustituidas se hizo un segundo tipo de cálculo en el que se empleó el mismo método (m062x), esta vez con la base Sapporo-TZP-2012, la cual considera los electrones internos (de core).
3. Se llevaron a cabo los cálculo de RMN (función de onda perturbada, enfoque GIAO) para las estructuras no sustituidas, considerando la geometría ya optimizada con Def2TZVP (paso 1). El cálculo de RMN se efectuó con el mismo método (m062x) y la base empleada fue Sapporo-TZP-2012 (que considera electrones de core).
4. Obtención de las estructuras y de los mapas de densidad de corriente mediante el software AIMALL a partir de los resultados del cálculo de RMN. Determinación de la intensidad de densidad de corriente (J) sobre los dos tipos de enlace C-C para cada sistema con el software *Paraview*.
5. Se llevaron a cabo los mapas de densidad de corriente electrónica a partir de la sección por planos, visualización de la direccionalidad de la corriente de densidad electrónica en tres diferentes planos: sobre el plano que forman los átomos de los respectivos ciclos, a 0.5 Bhor y a 1.0 Bhor sobre el primer plano. Esto se llevó a cabo para cada sistema del paso 3 y para la referencia orgánica CPD mediante el software AIMALL.

# 5. Resultados y discusión

Los resultados se dividen de acuerdo a los criterios empleados:

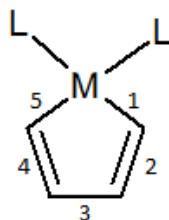
- i) Criterio geométrico: Longitud de enlaces.
- ii) Criterio energético:  $\Delta G$  de reacción isodésmica, *método de isomerización*.
- iii) Criterio de respuesta magnética: Direccionalidad de corriente electrónica, visualización cualitativa y cuantitativa de flujo de corriente en superficie.

## 5.1 Criterio geométrico: Longitud de enlaces.

Para este estudio se consideran dos modelos computacionales, en los cuales se emplea el mismo funcional y se modifica la base, los modelos fueron: funcional m062x con la base Def2TZVP y en el segundo caso, la base fue Sapporo-TZP-2012, la cual es una base no precargada en Gaussian por lo que se obtuvo del sitio web [sapporo.center.ims.ac.jp/Sapporo](http://sapporo.center.ims.ac.jp/Sapporo). Esta última base contiene las funciones que describen a los electrones de core a diferencia de la primera, que solo simula la presencia de dichos electrones a través de un pseudopotencial, como se abunda en el marco teórico de este trabajo.

Modelo Computacional: funcional m062x con base Def2TZVP.

Como ya se mencionó (en antecedentes), los heterociclos, en este caso metálicos, no presentan equidistancia entre todos los enlaces que lo conforman, debido a la evidente diferencia de tamaño del heteroátomo, así como la naturaleza y geometría de los orbitales que participan en los enlaces y las posibles interacciones. A pesar de ello, es de esperar que los enlaces carbono-carbono que no están unidos al heteroátomo si presentan longitudes cercanas, que darían indicio de deslocalización electrónica en el anillo. A continuación se muestra una tabla con las longitudes de enlace obtenidas (Tabla 1), además se muestra la comparación de estas longitudes con las de la estructura del ciclopentadienilo (CPD), que funge como la referencia aromática. La numeración de enlaces corresponde a la de la figura de referencia (Figura 21).



**Figura 21.** Referencia de numeración de enlaces.

Enlace 1 = Enlace 5

Enlace 2 = Enlace 4

Enlace	Enlace / L(Å)	Ti	Zr	Fe	Ni	Pd	CPD Ref.
1	M-C1	2.117	2.242	2.044	1.961	1.994	1.407
2	C1-C2	1.343	1.346	1.341	1.339	1.339	1.407
3	C2-C3	1.470	1.484	1.462	1.479	1.469	1.407

**Tabla 1.** Longitudes de enlaces (L) en unidades Å de los metalociclos de interés y la referencia orgánica (CPD), obtenidas con la base: *Def2TZVP*.

Es necesario apreciar que los enlaces 1 con 5 y 2 con 4 son equivalentes por lo que no se indican en la tabla.

Como referencia en cuanto a las longitudes de enlace, se consideran las diferencias que existen entre los tres tipos de enlaces C-C, reportados en la literatura<sup>40,41</sup>.

- Distancias experimentales de enlace entre átomos de carbono:

$Csp^3-Csp^3$  : 1.540 Å

$Csp^2-Csp^2$  : 1.330 Å

$Csp-Csp$  : 1.203 Å

- Distancias experimentales de enlaces conjugados:

Benceno y CPD : 1.40 Å

Se sabe que los enlaces conjugados poseen propiedades intermedias entre los  $sp^3$  y los  $sp^2$ , lo que se ve reflejado en la longitud intermedia que presentan. Tomando en cuenta lo anterior, es posible apreciar en los resultados que los enlaces 2 y 3, que son los enlaces entre carbonos, se ubican dentro del intervalo de esta diferencia, no son precisamente de 1.40 Å de longitud como los de referencia, pero

si se encuentran dentro de la diferencia de longitud de enlaces  $sp^2$  con  $sp^3$ , lo que puede indicar una naturaleza de enlace intermedia como ocurre en los sistemas cíclicos conjugados.

A partir de los resultados de longitud de enlace, también es posible observar que las longitudes entre el enlace 2 y el enlace 3 no son las mismas (para cada sistema), para saber qué tanto difieren es posible obtener el valor absoluto de las diferencias.

Como ya se mencionó, sería de esperar que estas distancias no se modificaran significativamente si existiera deslocalización electrónica en el anillo. En todos los casos el enlace 3 resulta más alargado que el 2. Se resumen los valores de esta desviación de la equidistancia, a continuación:

$\Delta D \#E$ (Å)	Ti	Zr	Fe	Ni	Pd	CPD Ref.
3-2	0.127	0.138	0.121	0.140	0.130	0

**Tabla 2.** Diferencia absoluta de longitudes de enlace entre los enlaces 3 y 2. Obtenidas a partir de la optimización de geometría mediante el uso de la base: Def2TZVP.

La diferencia de distancia de enlace  $sp^2-sp^2$  con  $sp^3-sp^3$  para sistemas orgánicos, es de 0.21 Å. Como se puede observar, las diferencias de distancia para los sistemas de interés son menores a 0.21, difiriendo entre 0.070 - 0.089 Å, este intervalo se acerca a la décima parte de una unidad de Å, lo cual, si se compara con la diferencia de longitud de enlace entre los enlaces C-C, se puede hablar de un cambio evidente en la naturaleza del enlace, comparable con el acortamiento de un enlace doble a un triple para un sistema orgánico, diferencia que es de ~0.13 Å. Es decir, la modificación de ~0.1 Å de las distancias de enlace entre los dos tipos de carbonos de un mismo sistema es lo suficientemente significativa para afirmar que los carbonos no son equivalentes, no presentarán por tanto la misma fuerza de enlace y no puede atribuírseles, por tanto, deslocalización electrónica, la cual es característica en sistemas aromáticos.

Finalmente resulta de curiosidad química, comparar las distancias entre carbonos con las distancias de los enlaces C-M, pues ello ofrece información que podría llegar

a ser útil en otras áreas de investigación. Como ya se mencionó, los enlaces C-M de los metalociclos de interés, presentan una evidente desviación de la equidistancia por tratarse de átomos de naturaleza totalmente distinta (diferente: tamaño, interacción en el sistema, etc.). En todos los casos el enlace C-M resulta ser el de mayor longitud, a continuación la tabla (Tabla 3), que expresa estas diferencias de longitud.

Considerando que:  $E1 = E5$

$\Delta D \#E$ (Å)	Ti	Zr	Fe	Ni	Pd	CPD Ref.
<b>1-2</b>	0.774	0.896	0.703	0.622	0.655	0
<b>1-3</b>	0.647	0.758	0.582	0.482	0.525	0

**Tabla 3.** Diferencia de longitud de enlace (C-M), funcional m06-2x y base: Def2TZVP.

Como puede observarse, las mayores diferencias (las que provienen de 1-2), van de 0.622 - 0.896 Å, lo que indica que son al menos 5 veces mayores que las diferencias de longitud entre los átomos de carbono. A pesar de que estas últimas comparaciones (distancias de M-C), resultan de menor trascendencia para este estudio, dicha comparación es de interés químico, así como de posible utilidad para propuestas mecanísticas de reacción.

Modelo Computacional: método m062x con base Sapporo-TZP-2012.

A continuación se muestra el mismo procedimiento de la evaluación anterior, realizada en esta ocasión, con los resultados obtenidos empleando la base Sapporo-TZP-2012.

Considere nuevamente la Figura 21 como referencia en la numeración de los enlaces:

#Enlace	Enlace L(Å)/MC	Ti	Zr	Fe	Ni	Pd	CPD Ref.
<b>1</b>	M-C1	2.117	2.240	2.044	1.963	2,032	1.408
<b>2</b>	C1-C2	1.342	1.346	1.341	1.338	1,352	1.408
<b>3</b>	C2-C3	1.469	1.484	1.462	1.479	1,438	1.408

**Tabla 4.** Distancia de enlaces de los diferentes metalociclos y la referencia orgánica (CPD), optimizadas con la base: Sapporo-TZP-2012.



En esta segunda tabla es posible apreciar variaciones de centésimas de angstrom pero, como es de esperar, la tendencia entre distancias es la misma. A continuación se observa la tabla con las máximas diferencias de enlace.

$\Delta D \#E$ (Å)	Ti	Zr	Fe	Ni	Pd	CPD Ref.
3-2	0.127	0.138	0.121	0.141	0.086	0

**Tabla 5.** Diferencia absoluta de longitudes de enlace entre los enlaces. Obtenidas a partir de la optimización de geometría mediante el uso de la base: Sapporo-TZP-2012.

Es posible notar que al comparar las diferencias en longitudes de enlace entre las dos bases empleadas, estas resultan ser las mismas en los casos de las estructuras con Ti, Zr, Fe y Ni, sin embargo, para el caso de Pd la diferencia de longitud arrojada por las dos diferentes bases, fue de  $\Delta = 0.044$  Å, lo que es importante si se considera que para el resto de las estructuras no se presentan diferencias. Esto puede deberse a la representación electrónica más completa, que es considerada en la optimización con la base Sapporo-TZP-2012.

Siguiendo la línea comparativa, en la siguiente tabla se obtienen las diferencias de longitud del enlace C-M y los enlaces entre carbonos (Tabla 6).

$\Delta D \#E$ (Å)	Ti	Zr	Fe	Ni	Pd	CPD Ref.
1-2	0.775	0.894	0.703	0.625	0.68	0
1-3	0.648	0.756	0.582	0.484	0.594	0

**Tabla 6.** Diferencia de longitud de enlace mayor (M-C), con los enlaces entre átomos de carbono. Empleo de la base: Sapporo-TZP-2012.

Es mediante estas comparaciones de distancias de enlaces que se corrobora que a través de ambos métodos es posible obtener resultados confiables de geometría para los MC con los metales Ti(IV), Zr(IV), Fe(VI) y Ni(II). Por otro lado, la diferencia más destacable se observa en la apreciable diferencia de longitud arrojada por la base más completa, *Sapporo-TZP-2012* para el MC de Pd(II), con la cual la variación de longitud entre los átomos de carbono, con respecto a los resultados de la base *Def2TZVP*, fue de  $0.044$  Å, lo cual debe considerarse para futuras optimizaciones de estructuras metalocíclicas con el átomo de Pd y los posteriores a

este en la tabla periódica, pues la descripción electrónica resulta de mayor importancia para estos sistemas.

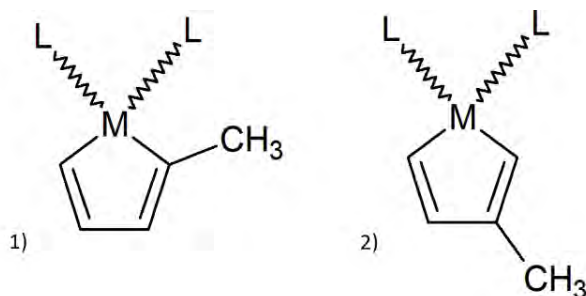
## 5.2 Criterio energético: $\Delta G$ , mediante reacciones isodésmicas.

Para este análisis energético es preciso considerar la teoría de reacciones isodésmicas mediante el *método de isomerización*, abordado en la *introducción* de este trabajo.

Se plantean dos tipos de estructuras sustituidas para cada tipo de MC. Se propone un sustituyente metilo en dos posibles posiciones:

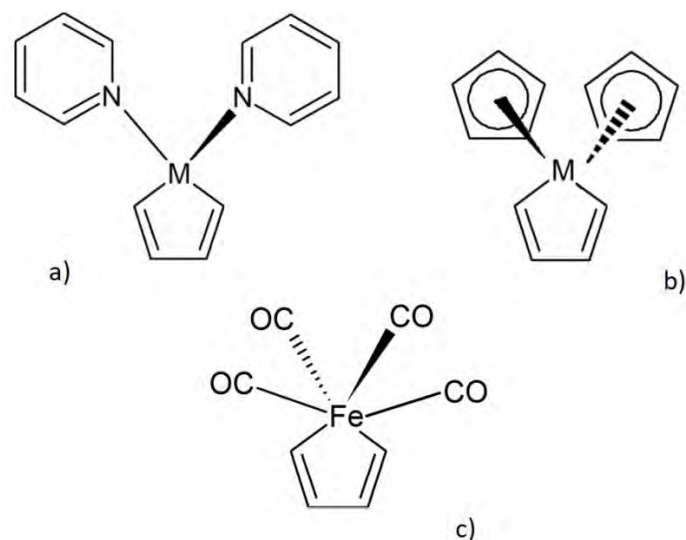
- A una posición del átomo metálico
- A dos posiciones del átomo metálico.

A continuación se muestran las estructuras generales (Figura 22).



**Figura 22.** Modelos de metalociclopentadienos sustituidos en dos posibles posiciones. 1) A una posición del metal 2) A dos posiciones del metal

En la siguiente figura (Figura 23), se observan de manera esquemática las geometrías obtenidas de los sistemas base de los pares Níquel con Paladio, Titanio con Zirconio y el MC de Hierro, las cuales son las estructuras base o de partida, es decir sin el sustituyente metilo.

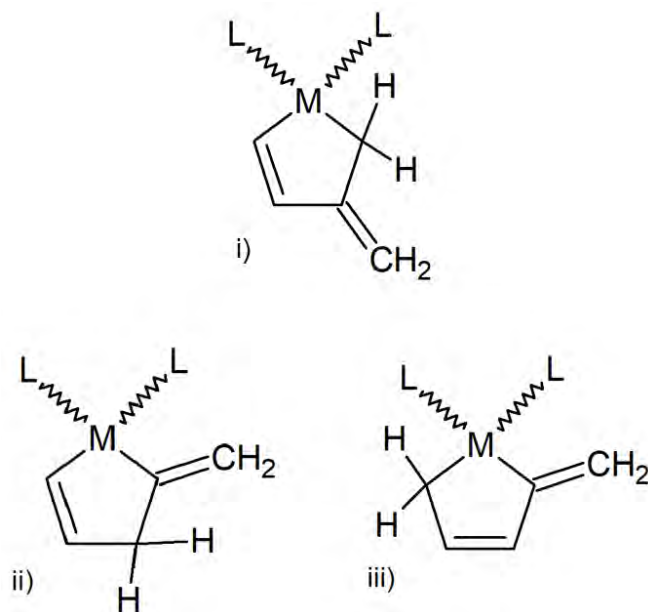


**Figura 23.** Geometrías base a) Geometría de metalociclos de Ni y Pd. b) Geometría de metalociclos de Ti y Zr. c) Geometría del metalociclo de Fe.

Se plantearon los isómeros de los metalociclos sustituidos en los que se conserva el mismo número de átomos y de enlaces, con la finalidad de obtener la energía asociada a cada sistema y así obtener sus diferencias energéticas, es decir, el  $\Delta G$  de reacción teórico. De esta manera es posible determinar si existe una energía de estabilización asociada y atribuible a la aromaticidad en las respectivas estructuras sustituidas de partida. Los isómeros planteados son:

- Un isómero para la estructura con el sustituyente a dos posiciones del metal
- Dos isómeros para la estructura con el sustituyente a una posición del metal.

A continuación se observan dichos isómeros (Figura 24).



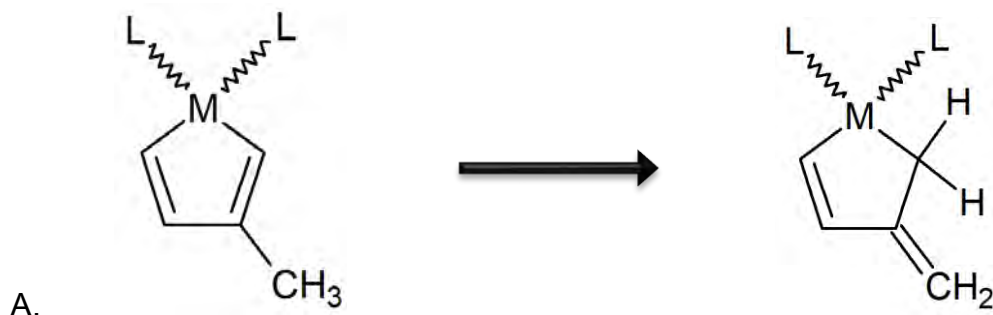
**Figura 24.** Isómeros estructurales: i) Isómero provenientes del sustituyente a dos posiciones del átomo metálico. ii) y iii) Isómeros a una posición del átomo metálico.

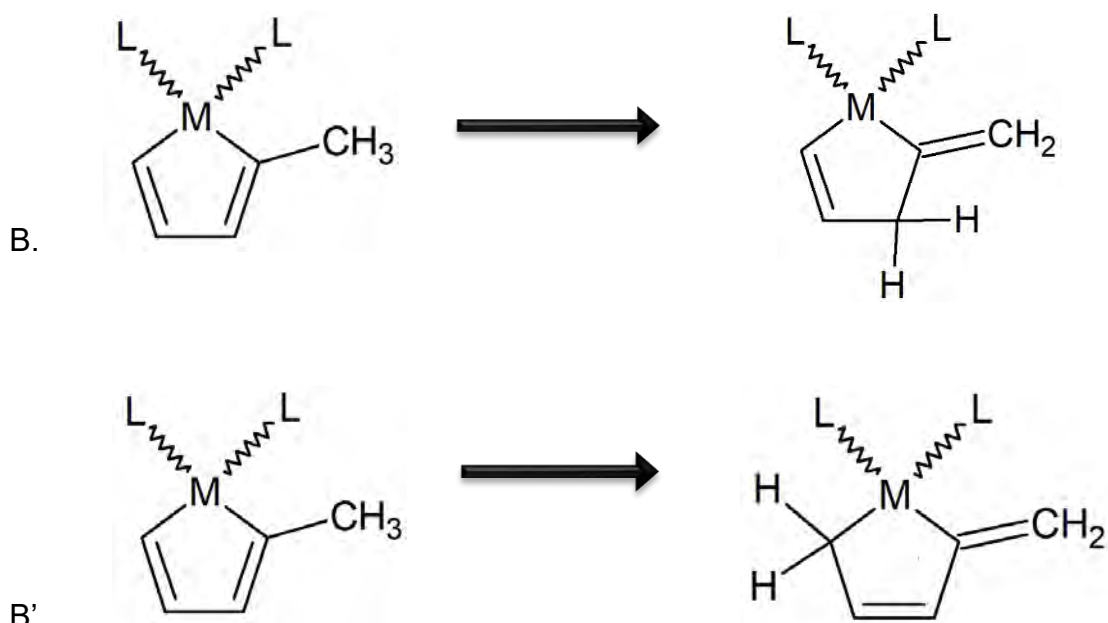
En cuanto al conteo del número de átomos y enlaces que debe guardarse en las estructuras metalocíclicas (se considera sólo al ciclo de interés y no a los sustituyentes del átomo metálico), tanto iniciales como los de sus respectivos confórmeros estructurales, se tiene:

Tipo de átomo	Conteo
Carbonos	5
Hidrógenos	6
Átomo metálico	1
Enlaces	14

**Tabla 7.** Conteo de unidades estructurales y enlaces de los metalociclos con un sustituyente metilo, así como para los confórmeros.

A continuación se plantea de manera esquemática las reacciones isodésmicas generales que se tomaron en cuenta para el análisis.





**Figura 25.** Reacciones isodésmicas llevadas a cabo para cada uno de los metalociclos A) Reacción del ciclo sustituido a dos posiciones de distancia del metal. B) Reacción del ciclo sustituido a una posición del metal. B') Reacción 2 del ciclo sustituido a una posición del metal.

La evaluación termoquímica se lleva a cabo mediante el cálculo del  $\Delta G$  de reacción, a partir de la diferencia del  $\Delta G$  de formación de reactivos y productos. Con la finalidad de que la diferencia resulte positiva para los sistemas que resulten estables, las reacciones se evaluaron de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{\text{isómero}} - \Delta G_{\text{conjugado}} = \Delta G_{\text{isodésmica}}$$

Ecuación 26

Los resultados para cada una de las reacciones se observan en la siguiente tabla:

$\Delta G(\text{Kcal/mol})$	Reacción	Reacción	Reacción
Metalociclos	A	B	B'
Ti	4.367	5.604	5.604
Zr	2.980	6.604	3.221
Fe	4,793	5,970	0,091
Ni	-5,090	-2.914	-7.252
Pd	-4.100	-2.062	-6.364
CPD (Ref.)	27.067		

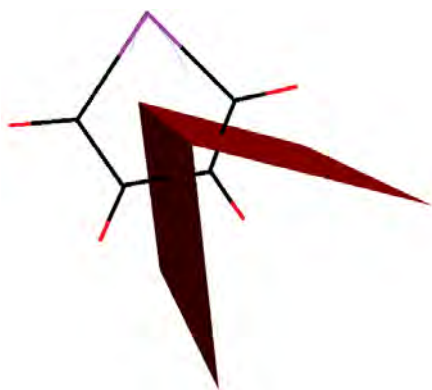
**Tabla 8.** Resultados de  $\Delta G$  de los tres tipos de reacciones isodésmicas para cada uno de los metalociclos.

Como se observa, bajo la comparación con la referencia orgánica CPD, los MC de Ti, Zr y Fe tienen una energía de estabilización al presentar un delta positivo de energía, mientras que los de Ni y Pd, presentan valores negativos lo que indica que estas estructuras no sólo no presentan energía de estabilización sino que están energéticamente desfavorecidas.

Se aprecia que la energía de estabilización asociada a CPD es cerca de cuatro veces mayor que para los MC más estables (los de Fe, Ti y Zr), con lo que en general la estabilidad de los MC estudiados, es importantemente menor al compararla con la referencia orgánica CPD. Por lo tanto los MC de Fe, Ti y Zr, resultan tener una energía de estabilización baja, lo cual no se espera en sistemas aromáticos. Finalmente en los MC de Ni y Pd no se encuentra una energía de estabilización asociada sino un desfavorecimiento energético que puede sugerir cierto grado de antiromaticidad, en estos sistemas.

### 5.3 Criterios de densidades de corriente electrónica

En este análisis se observan dos tipos de resultados (divididos como A y B): A, los mapas de densidad de corriente, los cuales incluyen la direccionalidad de la

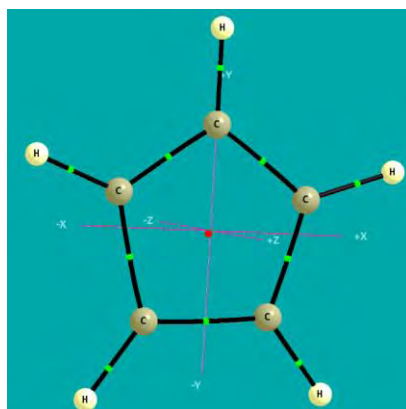


corriente electrónica de anillo, además de un gradiente de colores que muestra de forma cualitativa la intensidad de la densidad de corriente para cada caso (Figura 32), y por otro lado B, el valor de la integral de flujo superficial de corriente electrónica ( $J$ ), evaluada en planos perpendiculares al plano de los núcleos (Figura 26).

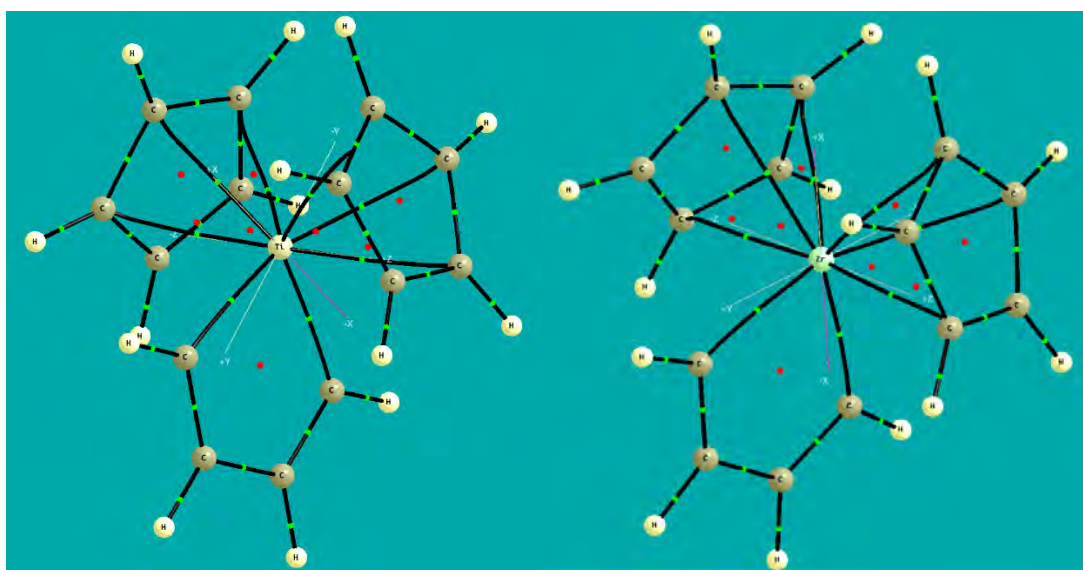
**Figura 26.** Planos para la evaluación B, integral del flujo de corriente  $J$  que existe entre los dos tipos de enlaces C-C.

Estas mismas determinaciones se efectúan para el análogo orgánico CPD para fines comparativos

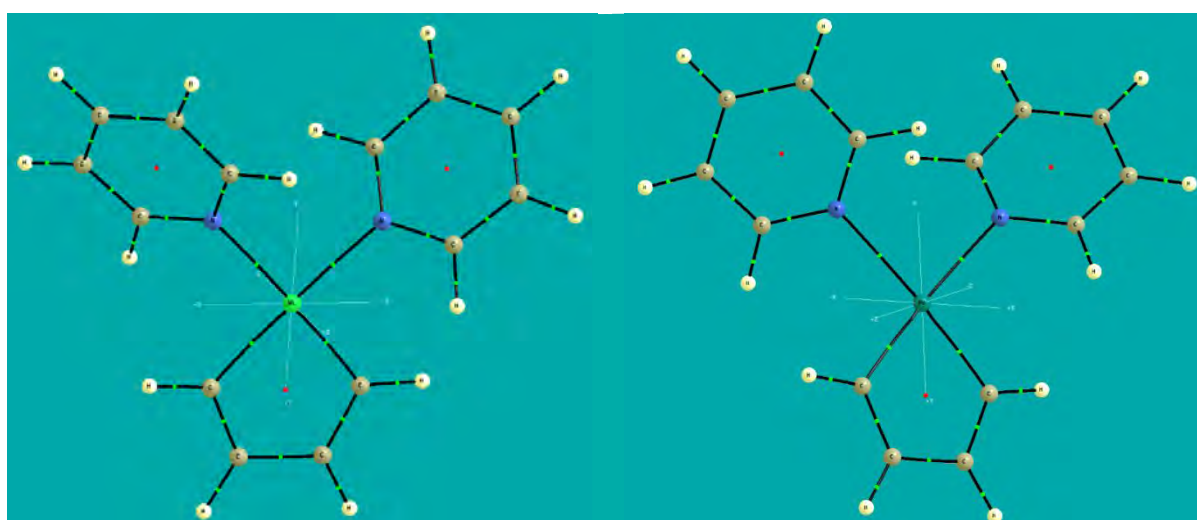
A continuación, las imágenes de los sistemas de interés obtenidas con el software de AIMALL:



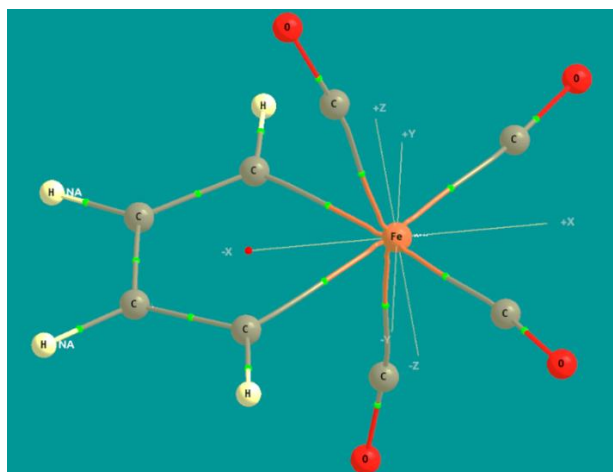
**Figura 27.** CPD



**Figura 28.** Par MC de Ti(IV) y Zr(IV) (izquierda y derecha, respectivamente)



**Figura 29.** Par de MC de Ni(II) y Pd(II) (izquierda y derecha, respectivamente)



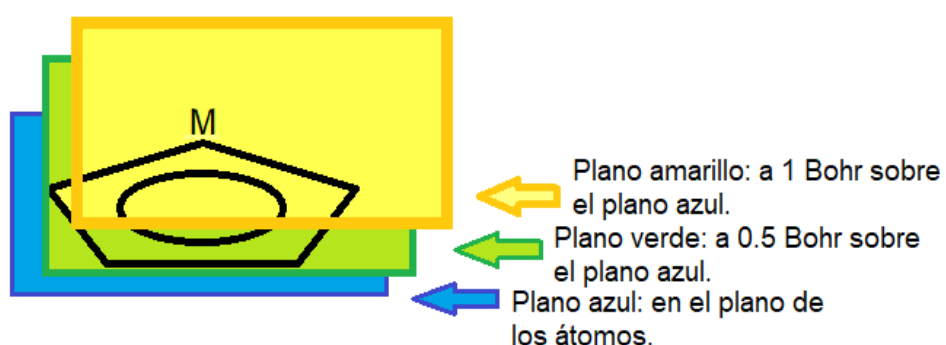
**Figura 30.** MC de Fe (VI)

**A) Mapas topológicos de densidad de corriente electrónica**

Se comienza con las imágenes topológicas de los mapas de densidad de corriente electrónica, calculadas mediante el software AIMALL para cada una de las estructuras. Se obtuvieron tres diferentes planos a partir del plano imaginario que forman los átomos:

- a) En el plano que forman los átomos.
- b) A 0.5 Bohr de distancia sobre el primer plano y paralelo a este.
- c) A 1.0 Bohr de distancia sobre el primer plano y paralelo a este.

A continuación se observa un esquema de dichos planos (Figura 31).



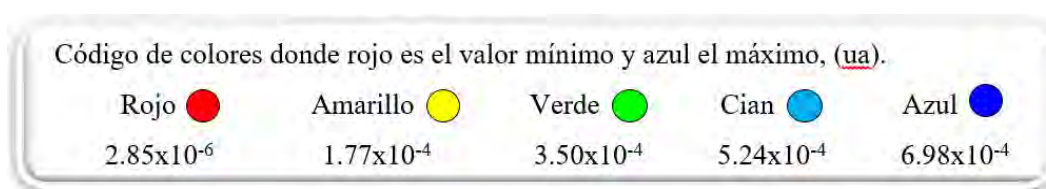
**Figura 31.** Esquema general de los tres tipos de planos para la evaluación topológica cualitativa de la densidad de corriente para cada tipo de MC.

Debido a que los mapas de corriente electrónica que se encuentran en el plano imaginario de los átomos no son determinante para analizar la direccionalidad de



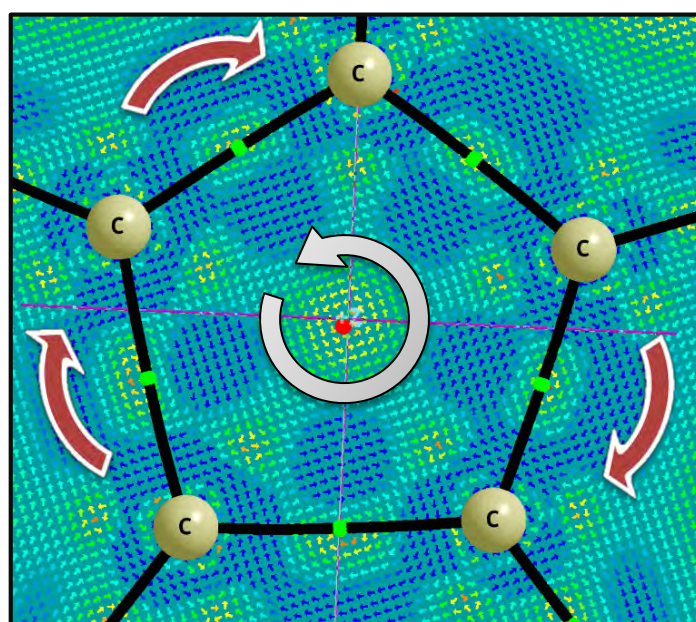
corriente  $\pi$ , se resumirán primeramente dichos mapas para todos los MC, a manera de facilitar la comparación entre los dos tipos de planos restantes (a 0.5 y 1.0 Bhor sobre el anillo). A pesar de que estos primeros mapas no son determinantes, dan una pauta de comparación visual de intensidad de corriente y visualización topológica comparable con el análogo orgánico CPD. Para todos los casos de comparación se comenzará con la respectiva referencia.

En los mapas se puede interpretar la intensidad de densidad de corriente electrónica mediante la siguiente gama de colores, la cual se encuentra en unidades atómicas y va de mínima a una máxima intensidad de corriente electrónica ( $J$ ). Se comenzará por la referencia CPD.



Considere el color de las flechas más grandes, como:

- Marrón: resumen direccionalidad de densidad de corriente en el exterior del anillo y en la periferia de los átomos.
- Gris: resumen direccionalidad de densidad de corriente en el interior del anillo.



**Figura 32.** Referencia CPD, mapa de densidad de corriente en el plano..

1.

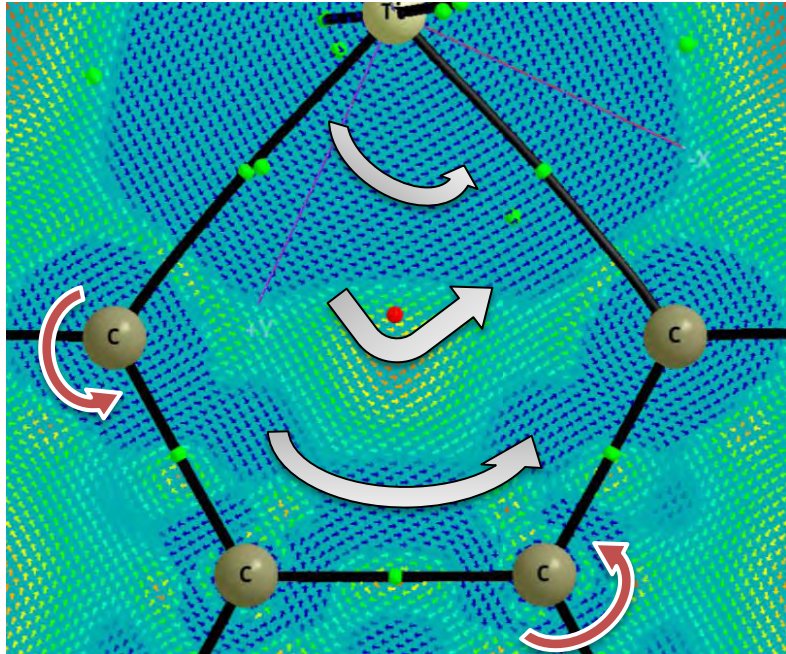


Figura 33. Mapa de densidad de corriente en el plano del MC de *Titanio*.

2.

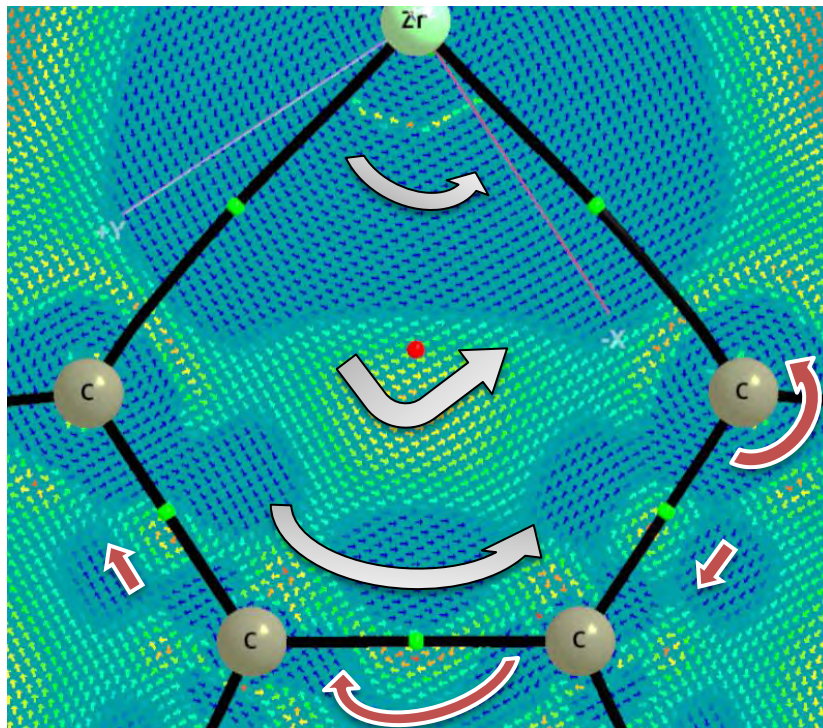
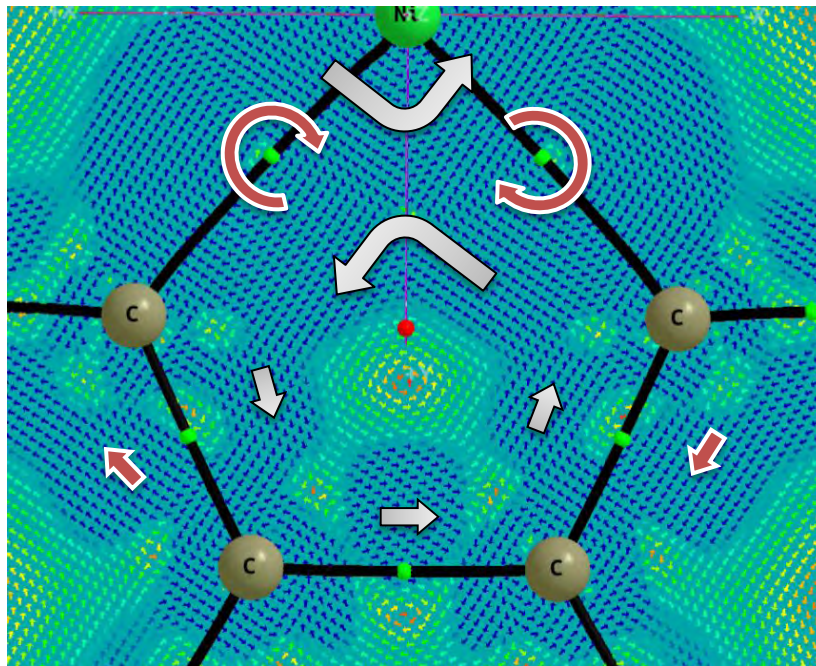


Figura 34. Mapa de densidad de corriente en el plano del MC de *Zirconio*.

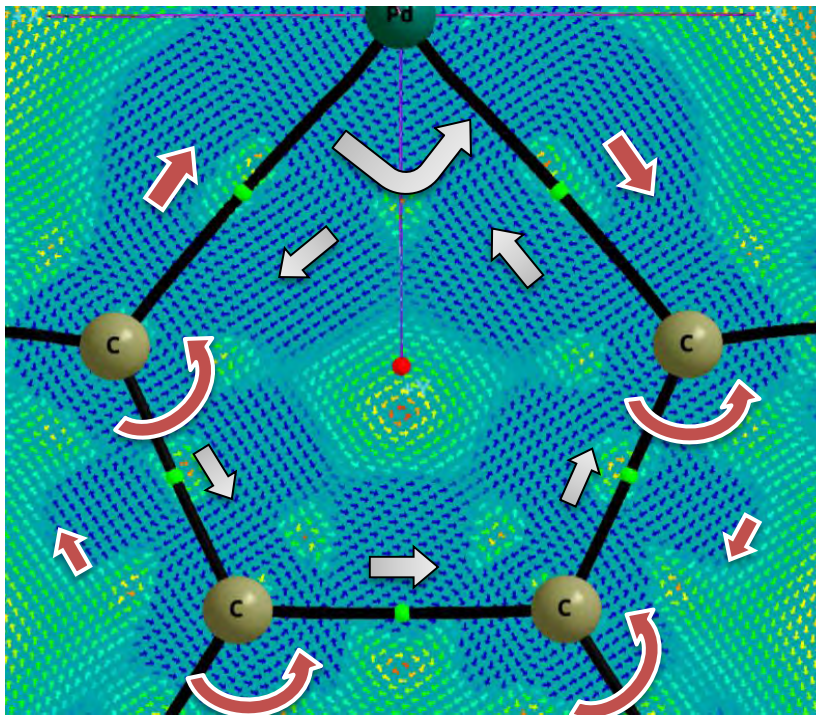


3.



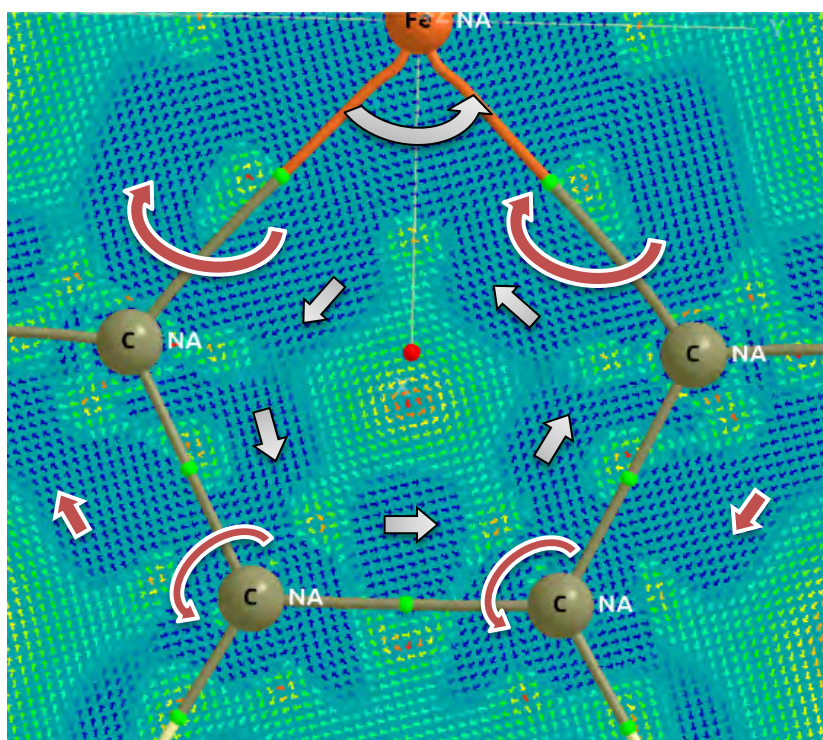
**Figura 35.** Mapa de densidad de corriente en el plano del MC de *Níquel*.

4.



**Figura 36.** Mapa de densidad de corriente en el plano del MC de *Paladio*.

5.



**Figura 37.** Mapa de densidad de corriente en el plano del MC de Hierro.

Como es posible observar, en el plano atómico de la referencia, la direccionalidad de corriente de densidad electrónica **interna** se dibuja perfectamente circular con un giro *en contra de las manecillas del reloj*, lo cual se conoce como giro *paratrópico* y en cuanto al giro de la corriente electrónica **externa**, se aprecia un efecto contrario, el giro es *a favor de las manecillas del reloj*, el cual se conoce como giro *diatrópico*; la coexistencia de estos dos patrones de flujo con dichas direccionalidades son característicos en los anillos aromáticos y aunque no sea un plano válido para evaluar la corriente electrónica asociada a la aromaticidad, pues no corresponde a la corriente de deslocalización  $\pi$ , es apreciable un patrón topológico del plano atómico, que resulta comparable con los respectivos planos de las estructuras de interés.

En cuanto a la referencia, finalmente se puede apreciar de forma cualitativa, que la intensidad de la corriente es mayor en la parte externa del anillo por lo que se piensa que al evaluar el flujo neto de corriente electrónica, el flujo dominante podría ser el diatrópico, esto se discute en la última parte de los resultados de este trabajo.

A partir de la referencia podemos observar la direccionalidad de las corrientes electrónicas de los sistemas de interés y su intensidad de manera cualitativa. Las observaciones a destacar son las siguientes:

Caso MC de **Titanio**: Se observa una corriente semicircular en la periferia interna del anillo, la cual se pierde al entrar en la vecindad del átomo metálico. Por otro lado, no se aprecia una corriente externa sino que la máxima intensidad de la densidad de corriente, gira alrededor del núcleo de titanio, y en menor proporción, alrededor de los átomos de carbono, por lo que no se observa continuidad en la periferia externa.

Caso MC de **Zirconio**: Es posible apreciar un comportamiento cercano al del MC de Titanio, la diferencia es que, en este caso, se observa una corriente externa con continuidad entre los enlaces de carbono en dirección diatrópica, sin embargo esta continuidad termina entre los enlaces Carbono-Metal, impidiendo la continuidad del flujo que se observa en la referencia CPD.

Caso MC de **Niquel**: En este caso se observa una corriente interna en la misma dirección que la referencia, sin embargo, esta no posee forma circular. En lo que respecta a la corriente electrónica externa, ocurre que no es continua. La intensidad y direccionalidad de la corriente electrónica se concentran en los PCE y las vecindades atómicas.

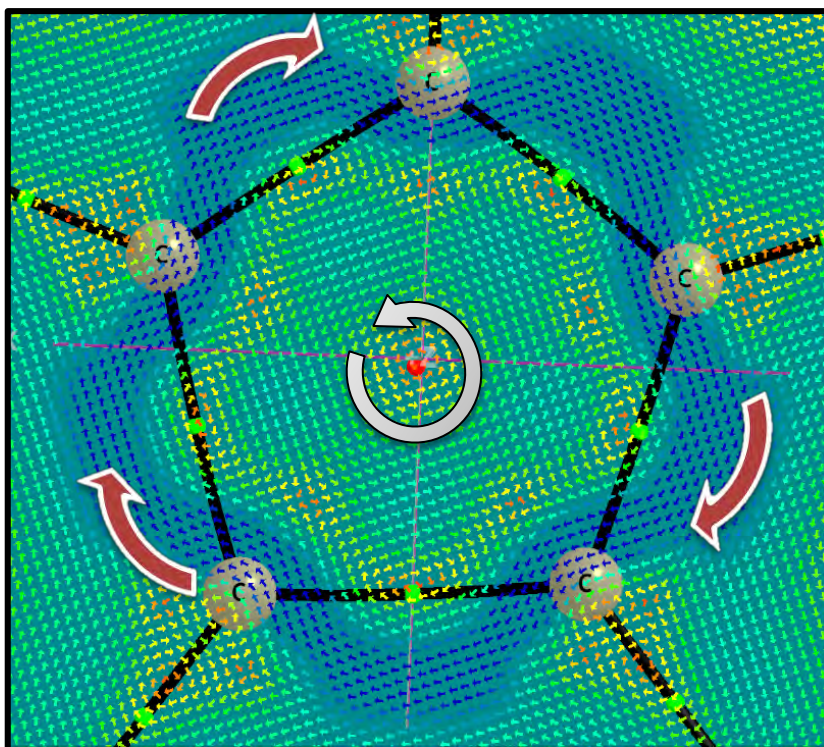
Caso MC de **Paladio**: Es posible apreciar una corriente interna en la direccionalidad vista en la referencia, la cual resulta ser circular también. En lo que respecta a la corriente externa se observa direccionalidad también análoga a la referencia orgánica, sin embargo, no se observa continuidad entre los carbonos a dos enlaces del metal, lo que interrumpe la continuidad de la corriente externa.

Caso MC de **Hierro**: Se observa una corriente paratrópica en el interior, sin embargo la corriente externa, aunque es diatrópica, presenta discontinuidad entre los carbonos ubicados a dos enlaces del metal, tal como ocurre en el sistema MC de Pd.

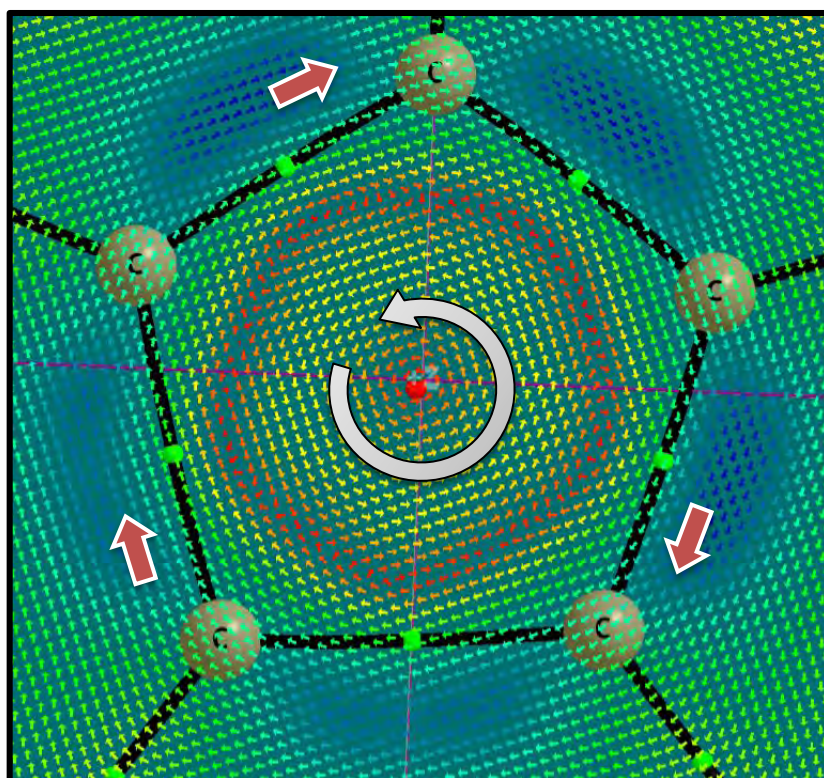
A continuación se aprecian los mapas de intensidad y direccionalidad de corriente electrónica, en planos a 0.5 Bohr y 1.0 Bohr de distancia sobre y paralelos al plano del anillo, para cada uno de los sistemas.



Par 0.5 y 1.0 Bohr de la referencia CPD:



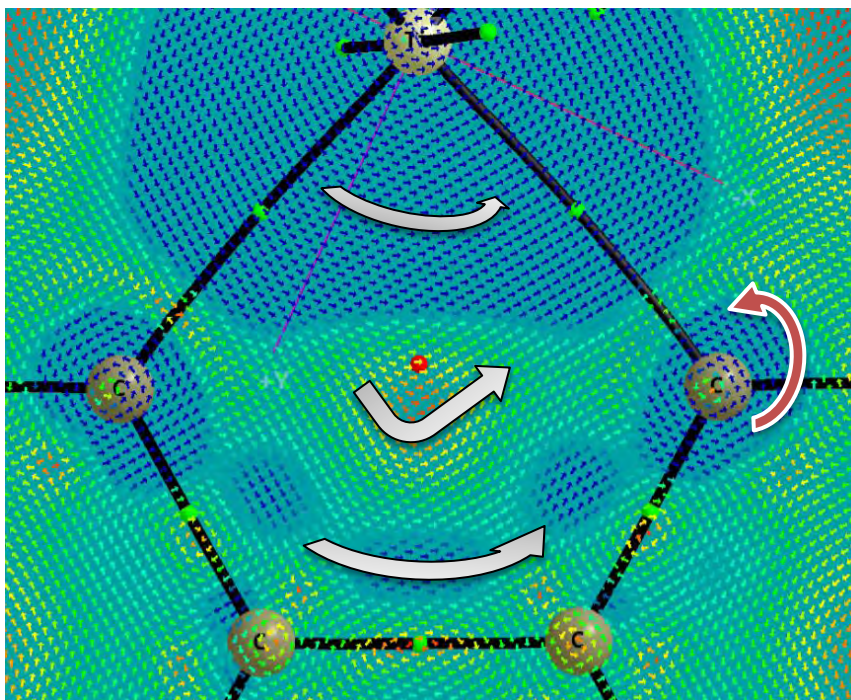
**Figura 38.** Referencia CPD, mapa de densidad de corriente a 0.5 Bohr sobre el plano.



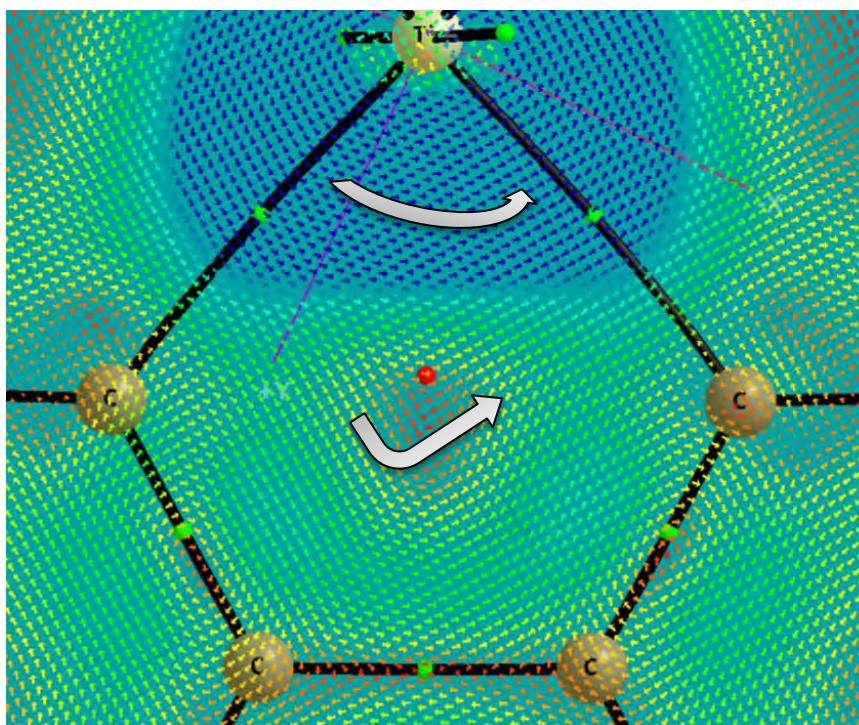
**Figura 39.** Referencia CPD, mapa de densidad de corriente a 1 Bohr sobre el plano.



- Par 0.5 y 1.0 Bohr del metalociclo de Ti:



**Figura 40.** MC de Ti, mapa de densidad de corriente a 0.5 Bohr sobre el plano.



**Figura 41.** MC de Ti, mapa de densidad de corriente a 1.0 Bohr sobre el plano.



- Par 0.5 y 1.0 Bohr del metalociclo de Zr:

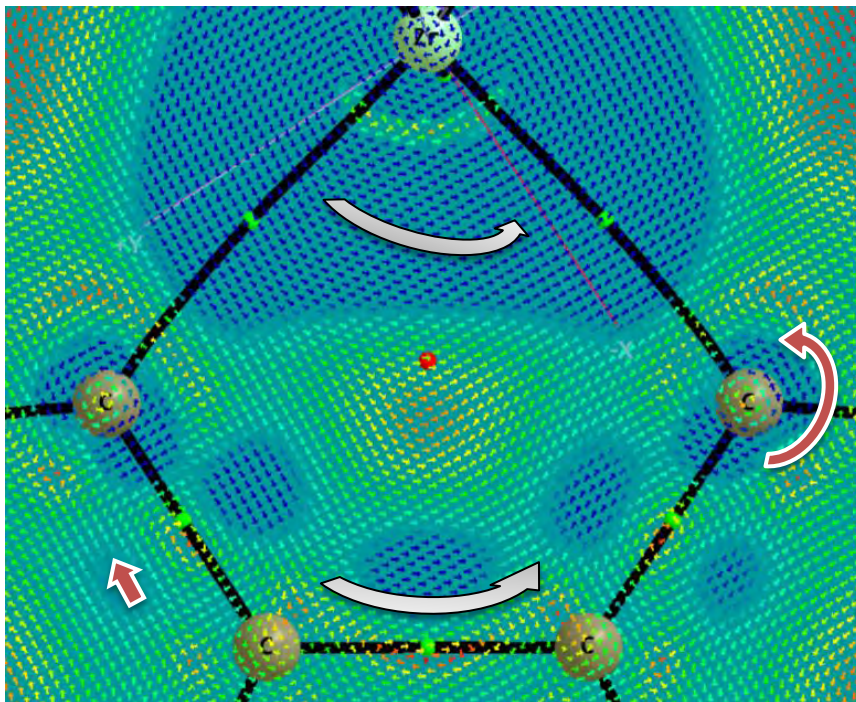


Figura 42. MC de Zr, mapa de densidad de corriente a 0.5 Bohr sobre el plano.

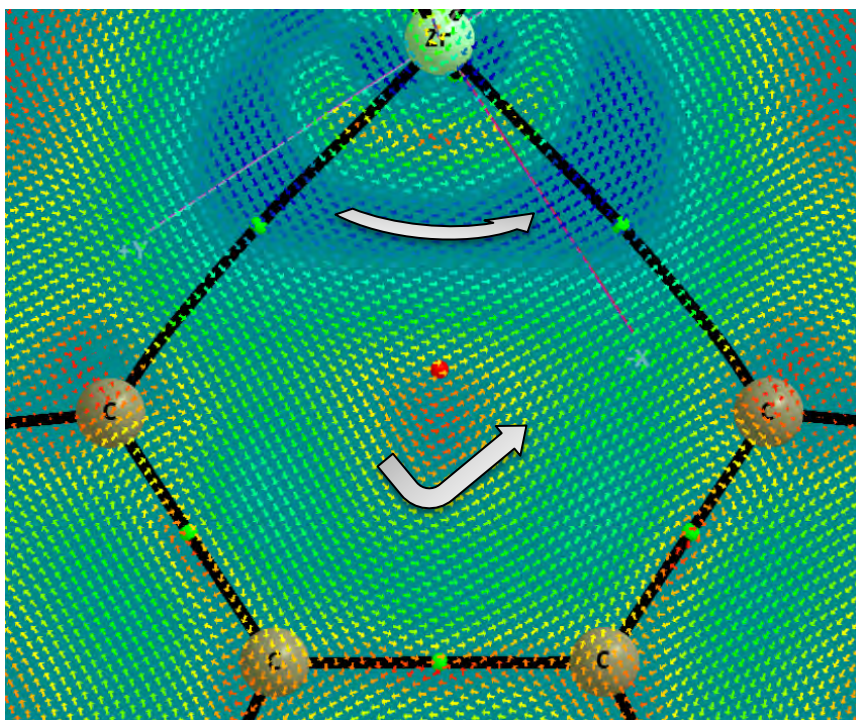
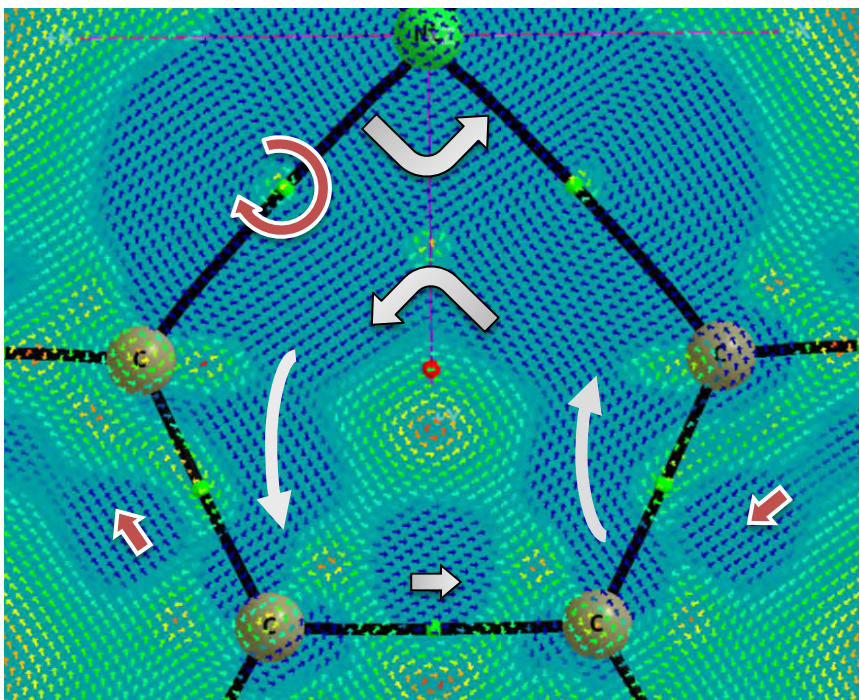


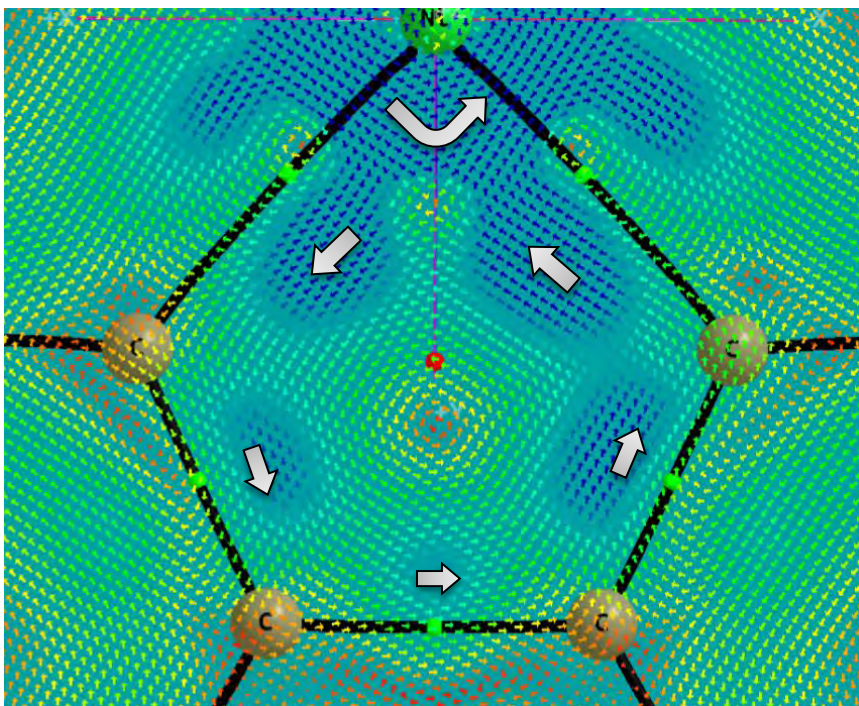
Figura 43. MC de Zr, mapa de densidad de corriente a 1.0 Bohr sobre el plano.



- Par 0.5 y 1.0 Bohr del metalociclo de Ni:



**Figura 44.** MC de Ni, mapa de densidad de corriente a 0.5 Bohr sobre el plano.



**Figura 45.** MC de Ni, mapa de densidad de corriente a 1.0 Bohr sobre el plano.



- Par 0.5 y 1.0 Bohr del metalociclo de Pd:

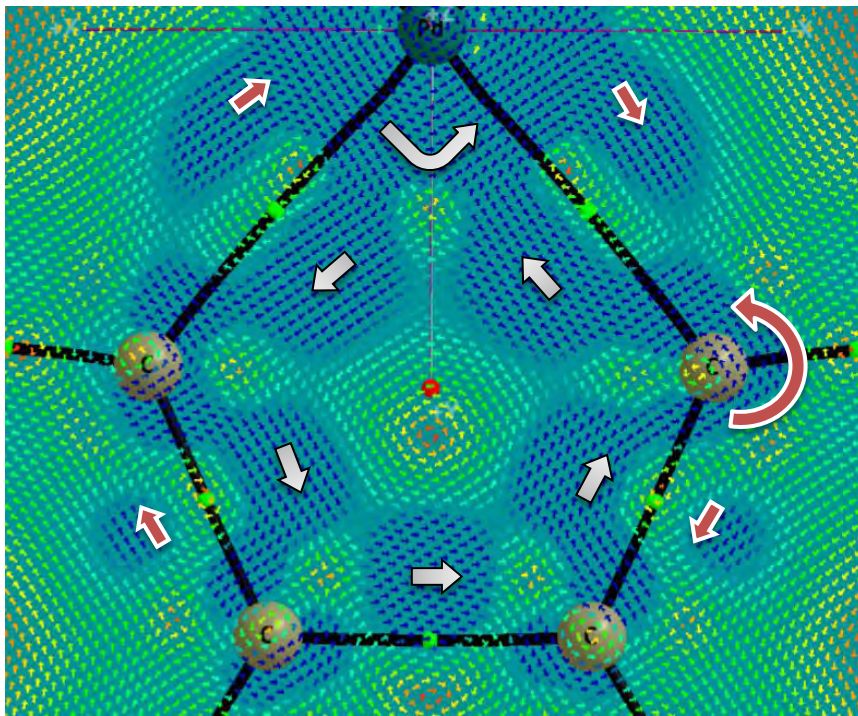


Figura 46. MC de Pd, mapa de densidad de corriente a 0.5 Bohr sobre el plano.

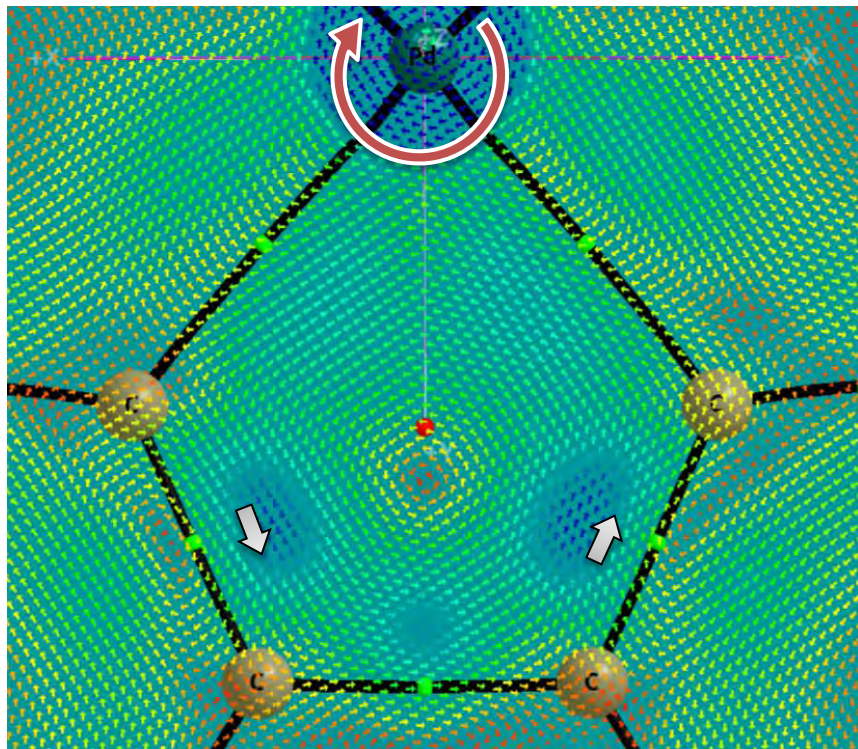
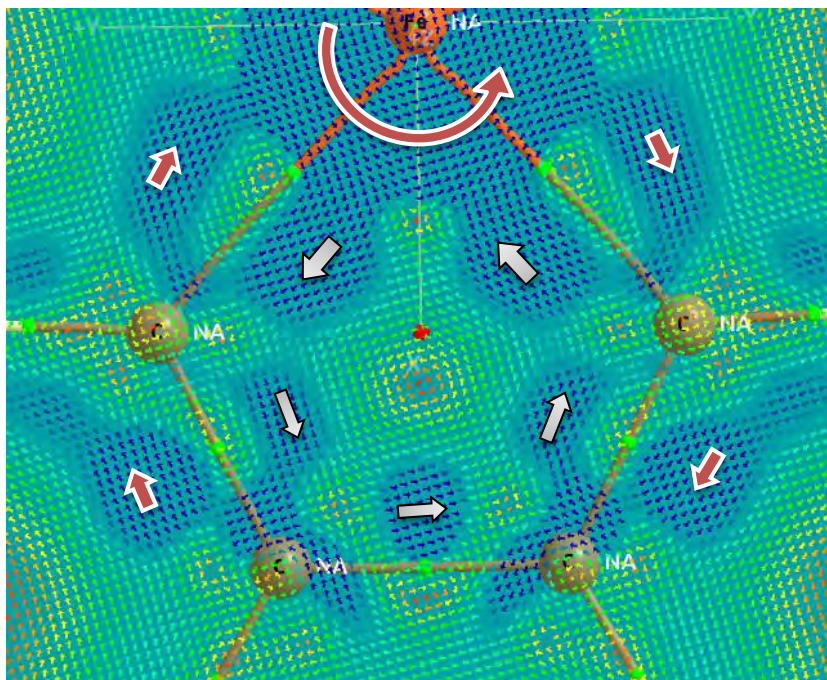


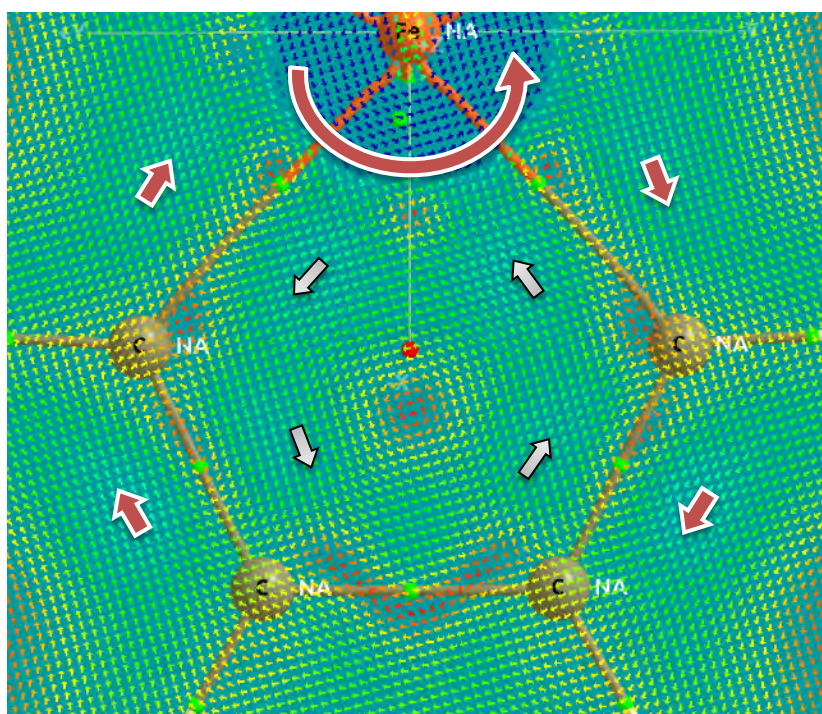
Figura 47. MC de Pd, mapa de densidad de corriente a 1.0 Bohr sobre el plano.



- Par 0.5 y 1.0 Bohr del metalociclo de Fe:



**Figura 48.** MC de Fe, mapa de densidad de corriente a 0.5 Bohr sobre el plano.



**Figura 49.** MC de Fe, mapa de densidad de corriente a 1.0 Bohr sobre el plano.

A partir de la comparación de los pares de planos (0.5 y 1.0 Bohr sobre los núcleos) de la referencia para cada tipo de MC, se desprenden las siguientes observaciones:

En el plano a 0.5 Bohr sobre los núcleos atómicos, en la referencia puede apreciarse una corriente externa, que resulta ser diatrópica, continua e intensa de acuerdo a la acotación de colores. Esta corriente externa se extiende en los puntos más alejados entre los núcleos y pasa sobre los mismos, de acuerdo a la perspectiva perpendicular al plano. En cuanto a la corriente interna de este mismo plano, se observa que resulta paratrópica, pero en este caso es de intensidad baja. En general las corrientes que se observan son altamente simétricas.

En el plano a 1.0 Bohr sobre los núcleos, en la referencia puede apreciarse una intensidad menor en la corriente externa, la cual también revela que la intensidad persiste a esta distancia mayoritariamente en el camino de enlace, es decir que es menor sobre los núcleos, esto de acuerdo a la observación cualitativa de los colores de la intensidad de corriente. La corriente paratrópica interna persiste sin embargo su intensidad resulta aún más baja que en el plano a 0.5 Bohr.

Caso MC de **Titanio**: Puede observarse que en el plano 0.5 Bohr no se muestra una corriente externa continua, pues la mayor intensidad de corriente se concentra, alrededor del núcleo metálico y de los núcleos de carbono, con mayor intensidad en los vecinos al metal. En cuanto a la corriente interna se observa cierta intensidad paratrópica, la cual se deforma al aproximarse al núcleo metálico, interrumpiendo la direccionalidad circular del flujo. Este mismo comportamiento se observa para el plano más alejado (1.0 Bohr), la diferencia es que la intensidad de DCE sobre los átomos de carbono llega a ser nula.

Caso MC de **Zirconio**: Puede apreciarse un patrón similar a los planos del MC con Ti, pues la intensidad DCE se concentra alrededor del núcleo metálico, así como en las vecindades de los átomos de carbono enlazados al núcleo metálico. Se observa cierta tendencia a un flujo paratrópico interno, sin embargo se deforma completamente debido a la corriente electrónica alrededor del núcleo metálico. En el plano a 1.0 Bohr sobre el plano de los núcleos, se observa el mismo efecto de

máxima concentración de DCE sólo que a menor escala, de acuerdo al código de colores.

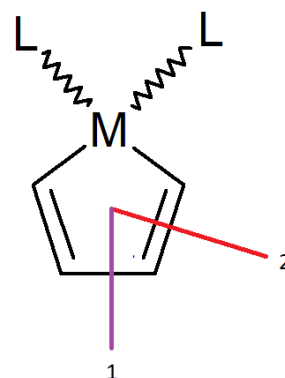
Caso MC de Niquel: Se observa una corriente interna de naturaleza paratrópica, sin embargo no es totalmente continua en las periferias internas de los núcleos de carbono. En cuanto la corriente externa puede apreciarse cierta direccionalidad diatrópica sin embargo, tampoco es continua en el camino de enlace entre los núcleos de carbono no enlazados al núcleo, por lo que no se observa un flujo continuo. Al visualizar el mapa de DCE del plano sobre 1.0 Bohr se observa la misma tendencia que en su plano a 0.5 Bohr pero con una menor intensidad de acuerdo al código de colores.

Caso MC de Paladio: En este caso se observa en el plano a 0.5 Bohr, una corriente paratrópica interna, la cual tiene señales de discontinuidad en algunas zonas cercanas a los núcleos de carbono, por otro lado, no se observa una corriente externa diatrópica continua, pues no hay una intensidad de DCE entre los núcleos de carbono más alejados del núcleo metálico. Finalmente en el plano a 1.0 Bohr, la intensidad de DCE es tan baja que no se logra apreciar color azul en ninguna zona de la periferia externa.

Caso MC de Hierro: Es posible observar una corriente interna paratrópica no del todo continua, en el plano a 0.5 Bohr, sin embargo, como ocurre en los dos casos anteriores, no se observa una verdadera continuidad de flujo en la periferia externa, pues se tiene indicio de direccionalidad diatrópica pero no resulta de buena intensidad en el enlace entre los átomos de carbono 3 y 4. En el plano a 1.0 Bohr, la intensidad de DCE se vuelve de menor importancia, al no observar el color azul, que de acuerdo a los parámetros vistos en la referencia sería de importancia considerable.

## B) Integral del flujo de corriente electrónica ( $J$ )

En cuanto a la determinación numérica del flujo de corriente electrónica, se obtuvieron dos tipos de resultados, en el primer tipo el *spacing*, es decir el espaciamiento entre un punto y otro, fue de 0.2 Bohr, en cuanto a la segunda determinación se consideró un menor espaciamiento, el cual fue 0.05 Bohr, lo cual corresponde a evaluar 2,500 y 10,000 puntos respectivamente, evaluados sobre dos tipos de planos (Figura 50), definidos perpendicularmente al plano atómico de los MC. La variación de espaciamiento se lleva a cabo a 0.05 Bohr en el segundo caso, para obtener mayor precisión en el resultado numérico y apreciar que tanto se modifican los resultados de la integral de flujo de superficie con respecto al primer espaciamiento.



**Figura 50.** Planos considerados para la medición de  $J$ , la intensidad de DCE.

Finalmente se espera que la corriente que pasa por el plano 1 sea equiparable con la que atraviesa el plano 2, lo cual sugeriría continuidad de intensidad en la corriente inducida de los sistemas. Los resultados se muestran a continuación:

- Resultados con *spacing* de 0.2 Bhor.

#Enlace/MC $J$ (ua $\times 10^{-4}$ )	CPD (Ref)	Ti	Zr	Fe	Ni	Pd
1	-30.023	-2.825	8.062	4.293	24.584	25.540
2	-30.304	2.987	7.398	-15.828	4.858	8.985

- Resultados con *spacing* de 0.05 Bhor.

#Enlace/MC $J$ (ua $\times 10^{-4}$ )	CPD (Ref)	Ti	Zr	Fe	Ni	Pd
1	-30.026	-2.844	8.076	4.388	24.660	25.607
2	-32.650	2.277	1.943	-15.778	4.940	9.063

En donde 1 y 2, son los planos perpendiculares a los enlaces de los MC (Figura 50) que se hicieron para calcular en ellos el flujo de DCE.

Como puede apreciarse la referencia presenta valores negativos de alrededor de 30 ua, el signo no tiene un significado físico sino que proviene de la direccionalidad de la corriente con respecto al plano de referencia. Lo anterior quiere decir que los valores positivos en la mayoría de los MC señalan que la corriente neta de los anillos fluye en sentido opuesto.

En el caso del *MC con titanio* se observa que los valores entre sí (para los dos tipos de espaciamiento) son de naturaleza opuesta, esto se debe a la influencia del núcleo metálico, pues la corriente electrónica que este genera interfiere con la corriente neta que incide en el plano 2, lo que resulta en una corriente nula para el anillo, al ser de la misma intensidad pero de sentido opuesto. Con lo anterior puede inferirse que al no existir una corriente electrónica inducida en ninguna de las direcciones aquí evaluadas, este sistema resulta no aromático, bajo este criterio.

En el caso del *MC con zirconio*, se observa una corriente neta en dirección opuesta a la referencia, sin embargo esta resulta de menor intensidad bajo el análisis de espaciamiento más estricto para el plano 2. Las cerca de las 8 ua positivas de ( $J$ ) podrían ser un indicio de una leve antiaromaticidad, pues el sistema genera una leve corriente electrónica neta, en dirección paratrópica.

En el caso del *MC con hierro*, se observa que bajo ambos tipos de espaciamiento, la corriente electrónica neta resulta diatrópica, pues a pesar de que en el plano 1 la direccionalidad sea paratrópica, en el plano 2 se tiene un valor alto de flujo diatrópico, lo que podría sugerir que el anillo es levemente aromático, sin embargo al no presentar continuidad de corriente considerable entre los carbonos 3 y 4, no se espera que sus propiedades reactivas sean parecidas a las de la referencia.

En el caso del *MC con níquel*, puede apreciarse que bajo los dos tipos de espaciamiento la corriente neta del anillo resulta paratrópica, de menor intensidad en el plano evaluado más próximo al núcleo metálico, pues su influencia interrumpe



en buena medida el flujo paratrópico, este giro al ser de magnitud importante, sugiere que este sistema se catalogue bajo el presente criterio, como antiaromático.

En el caso del *MC con paladio*, en este caso la naturaleza del sistema resulta muy parecida a la del níquel, pues se observa un giro paratrópico interrumpido en el enlace próximo al núcleo metálico, pero con una corriente neta paratrópica que sugiere un sistema antiaromático.

En forma general se observa que la variación de espaciamiento no modificó de manera abrupta los valores obtenidos de los planos, el único caso en el que se modificó de manera considerable fue en el plano 2 del MC de *titanio*, lo cual puede ser resultado de la evaluación de un mayor número de puntos, pues finalmente la direccionalidad resultante del plano es de la misma naturaleza.

## 6. Conclusiones

Tomando en cuenta todos los criterios evaluados se determina que ninguno de los MC estudiados resulta poseer propiedades aromáticas más destacables o equiparables a las de la referencia orgánica CPD.

De acuerdo a los parámetros estudiados se pueden obtener las siguientes conclusiones interesantes y específicas para cada sistema.

Queda claro que en la evaluación de distancias de enlace entre carbonos, en todos los casos, estas no resultan ser cercanas entre los dos tipos posibles de enlace C-C en estos CM, por lo que bajo este criterio se encuentra simplemente que no se tiene una equidistante suficiente que sugiera que los sistemas estudiados posean este rasgo que los sistemas aromáticos si poseen, dejado esto en claro se hablarán del resto de los rasgos destacables encontrados en cada sistema.

En el caso del MC de *titanio (IV)* se observa que aunque el ciclo conjugado resulta más estable que los isómeros propuestos, se observa que no se tiene una DCE neta definida en cuanto a su dirección, sino que simplemente no adopta una corriente inducida, lo que define a este sistema como no aromático. En el MC de *zirconio (IV)* ocurre que tampoco se observa una corriente electrónica definida, pero en este caso el valor de  $(J)$  resulta positivo, por lo que la corriente neta resulta levemente paratrópica, sin embargo como su valor es bajo y no se aprecia continuidad en el mapa topológico puede sugerirse para este sistema una no aromaticidad a una leve antiaromaticidad. En el caso del MC de *hierro (VI)* pueden apreciarse corrientes de las mismas naturalezas que las de la referencia y aunque la externa no resulta continua en intensidad, la corriente neta resulta de la misma naturaleza que la de referencia pero de intensidad mucho menor, por lo que se sugiere que este sistema sea levemente aromática, pues además presenta una energía de estabilización considerable en comparación con los isómeros propuestos. Para el caso del MC de *niquel (II)* se tiene que la corriente neta del anillo resulta altamente paratrópica además de que bajo el criterio energético se tiene que los isómeros resultan ser

más estables que el ciclo de interés, estos resultados sugieren que el sistema es antiaromático. En el caso del MC de *zirconio (II)* ocurre algo muy semejante, se tiene una corriente neta paratrópica, además de estabilidad mayor en los isómeros que en el ciclo de interés por lo que se sugiere que este sistema resulta ser antiaromático.

En cuanto al uso de la base extendida se observa que se obtienen las mismas tendencias en los resultados obtenidos, sin embargo el uso de las dos ha servido como una forma de comparación y de guía en los resultados, al no tener estudios de esta naturaleza en la literatura para específicamente los sistemas aquí analizados. Finalmente de acuerdo a los resultados se sugiere que para estudios computacionales futuros de sistemas MC de cinco miembros, se emplee como opción una base que simule la presencia de los electrones de core, pues resulta computacionalmente más barata y se obtienen resultados tan buenos como los que se obtienen de una base extendida, Por otro lado, en el caso del cálculo topológico de la DCE y el de la integral de flujo es mejor emplear cálculos de optimización con una base extendida, como se comenta en el marco teórico de este trabajo. En cuanto al uso de un *spacing* estricto, es decir, el número de puntos evaluados, se recomienda el más estricto a pesar de ser más caro computacionalmente, puesto que se aprecian diferencias para los MC con mayor número de electrones (a partir del periodo 5), lo que puede modificar la interpretación del fenómeno estudiado.

## 7. Referencias

1. Ma, W. *et al.* Metallacyclopentadienes: synthesis, structure and reactivity. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 1160–1192 (2017).
2. Cundari, T. R. *Computational organometallic chemistry*. (Marcel Dekker, 2001).
3. Jemmis, E. D., Phukan, A. K., Jiao, H. & Rosenthal, U. Structure and Neutral Homoaromaticity of Metallacyclopentene, -pentadiene, -pentyne, and -pentatriene: A Density Functional Study. *Organometallics* **22**, 4958–4965 (2003).
4. Takahashi, T. & Li, Y. *Zirconacyclopentadienes in organic synthesis*. *Titanium Zirconium Org. Synth.* **2**, (2002).
5. Pignolet, L. M. *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*. (Springer US, 2013).
6. Alkorta, I. *et al.* *Aromaticidad Y Heteroaromaticidad*. (2003).
7. Aceites esenciales | Benjuí (Styrax benzoin). Available at: <http://aromasquecuran.es/grupoCbenjui.html>. (Accessed: 14th April 2018)
8. Usó, Miguel Carda, Juan Murga Clausell, Eva Falomir Ventura, J. A. M. V. El benceno y derivados. 66 (2011).
9. Carey, F. A. *Química Orgánica*. (2006). doi:10.1016/B978-0-12-088479-7.X5018-4
10. Feixas, F., Matito, E., Poater, J. & Solà, M. Chem Soc Rev Quantifying aromaticity with electron delocalisation measures. *Chem. Soc. Rev* **44**, 6389–6646 (2015).
11. Alonso, M. & Herradon, B. Aromaticidad : un concepto histórico con relevancia actual. **106**, 173–182 (2010).
12. Uribe Bedoya Carmenza. Homoaromaticidad. (2004). Available at: <http://docencia.udea.edu.co/cen/QuimicaOrganicaIII/paginas/aromaticidad/sesion18/homoaromaticidad.html>. (Accessed: 7th March 2018)
13. Navarro Archbold, L. M. REVISIÓN DE MÉTODOS DESARROLLADOS PARA EVALUAR AROMATICIDAD EN LOS COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS. (UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA, 2014).

14. Medarde M., Peláez R., Á. R. Aromaticidad en compuestos heterocíclicos. 21 (2008).
15. Havenith, R. W. a., De Proft, F., Jenneskens, L. W. & Fowler, P. W. Relativistic ring currents in metallabenzenes: an analysis in terms of contributions of localised orbitals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9897–9905 (2012).
16. Minkin, V. I. (Vladimir I., Glukhovtsev, M. N. (Mikhail N. & Simkin, B. I. (Boris I. *Aromaticity and antiaromaticity : electronic and structural aspects.* (Wiley, 1994).
17. Muller, P. GLOSSARY OF TERMS USED IN PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY. *N. I. Ahlb. (Sweden B. E. Smart (USA J. A. Silva Cavaleiro J. Suh (Republic Korea Tarhan (Turkey T. T. Tidwell (Canada J. Zavada (Czechoslovakia* **66**, 1077–1184 (1994).
18. Casabó i Gispert, J. *Estructura atómica y enlace qu.mico.* (Editorial Reverté, 1996).
19. Cruz, D., Chamizo, J. a. & Garritz, A. Estuctura atómica. 820 (1987).
20. And, G. F. & KRAPP, A. Unicorns in the World of Chemical Bonding Models. *Wiley Intersci.* **28**, 15–24 (2006).
21. Schleyer, P. von R. Introduction : Aromaticity. *Am. Chem. Soc.* **101**, 3 (2001).
22. Breslow Ronald. ANTIAROMATICITY. *Acc. Chem. Res.* **6**, 6 (1973).
23. Breslow, R., Brown, J. & Gajewski<sup>2</sup>, J. J. Antiaromaticity of Cyclopropenyl Anions'. (1967).
24. Anslyn, E. V. & Dougherty, D. A. *Modern physical organic chemistry.* (University Science, 2006).
25. Von, P., Schleyer, R. & Pu, F. Recommendations for the Evaluation of Aromatic Stabilization Energies. *Org. Lett.* **4**, 2873–2876 (2002).
26. Dickens, T. K. & Mallion, R. B. Topological Ring-Currents in Conjugated Systems. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem. MATCH Commun. Math. Comput. Chem* **76**, 297–356 (2016).
27. Sundholm, D., Fliegl, H. & Berger, R. J. F. Calculations of magnetically induced current densities: theory and applications. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **6**, 639–678 (2016).
28. Keith, T. A. & Bader, R. F. W. Topological analysis of magnetically induced molecular current distributions. *J. Chem. Phys. J. Chem. Phys. J. Chem. Phys.*

- J. Chem. Phys.* **991**, (1993).
29. Hernández-Lima, J. G., Barquera-Lozada, J. E., Cuevas, G. & Cortés-Guzmán, F. The role of induced current density in Stereoelectronic effects: Perlin effect. *J. Comput. Chem.* **36**, 1573–1578 (2015).
  30. INMETRO. Sistema Internacional de Unidades : SI. *Univ. del País Vasco* 94 (2012). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
  31. Cjuno H, J. A. & Arroyo Cuyubamba, J. LA QUÍMICA TEÓRICA Y LA QUÍMICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL. *Consejo Superior de Investigaciones* **48**, 16–19 (2003).
  32. Valles-sánchez, A., Rosales-marines, L., Eugenia, L. & Lorena, S. Métodos y Usos de la Química Computacional Computational Chemistry Methods and its Applications. *Rev. Científica la Univ. Autónoma Coahuila Métodos* **6**, 16–21 (2014).
  33. Cuevas, G. & Cortés, F. *Introducción a la química computacional*. (Fondo de Cultura Económica, 2003).
  34. Carrera Martínez, E. S. *Química Computacional: Un análisis crítico*. (Facultad de Química, UNAM., 2004).
  35. Jensen, F. *Introduction to computational chemistry*. (Wiley, 1999).
  36. Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*. *Essentials of Computational Chemistry* **42**, (2004).
  37. Zhao, Y. & Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06 Functionals and Twelve Other Functionals. (2006).
  38. San Fabián Maroto, E. *Cálculos Computacionales de Estructuras Moleculares*.
  39. Cuevas, G. *Química Computacional*. *Revista Ciencia* 33–42 (2005).
  40. Vollhardt, K. P. C. & Schore, N. E. *Química orgánica : estructura y función*. (Eds. Omega, 2000).
  41. Zea, J. D. *METALES DE TRANSICIÓN: Metalocenos y Ferrocenos*. (2012). Available at: <http://elquimicoinvestiga.blogspot.com/2012/05/metalocenos.html>. (Accessed: 18th June 2018)