



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACCIÓN CATALÍTICA DE
HIDROFORMILACIÓN DE OLEFINAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
ANTONIO ZARZA MAYORGA



MÉXICO, D.F.

2006



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:

Presidente Francisco Miguel Castro Martínez

Vocal Jesús Gracia Mora

Secretario Fernando Cortés Guzmán

1er. Suplente Katia Solórzano Maldonado

2º. Suplente Marcos Flores Álamo

Desarrollado en la Facultad de Química, Edificio A, Laboratorio 2A del Departamento de Química Orgánica.

Dr. Fernando Cortés Guzmán
Asesor del tema

Antonio Zarza Mayorga
Sustentante

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por todo su apoyo y cariño que me han otorgado durante todos estos años de estudio en la Universidad y durante la realización de mi tesis.

Al Dr, Fernando Cortés Guzmán por el gran apoyo que me brindó en la dirección de esta tesis, sin el cual este proyecto no hubiera sido posible, así como por todas las enseñanzas que he aprendido a su lado.

A DGAPA-UNAM (IN216205-2) por el financiamiento al proyecto PAPIIT y a DGSCA-UNAM por el tiempo de cómputo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), mi alma mater, a la cual le debo mi formación profesional.

A mis maestros por ofrecerme parte de su experiencia y sabiduría.

A la Facultad de Química

A mis hermanos Cristina, Abraham y Mauricio

Y todos mis amigos y amigas por el apoyo que me han brindado, pero en especial a mis amigas Luisa, Liliana, Bianca, Silvia, Shanti, Andrea, Martha y a mis amigos Adolfo, Ernesto, Jesús, Adrián, Carlos, Gerardo, Rodrigo, Mauricio y Osvaldo.

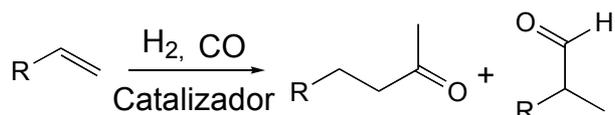
“Por mi raza hablará el espíritu”

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	2
2.1 Reacción de hidroformilación.....	2
2.2 Regioselectividad.....	3
2.3 Química computacional.....	4
2.3.1 Métodos de mecánica molecular.....	4
2.3.2 Métodos de mecánica cuántica.....	5
2.3.3 Función de onda.....	5
2.3.4 Hamiltoniano electrónico.....	7
2.3.5 Cálculo de energía electrónica.....	9
2.3.6 Programa Gaussian.....	14
2.3.7 Bases.....	16
2.3.8 Optimización de geometría.....	18
2.3.9 Criterio de convergencia.....	20
2.3.10 Teoría de átomos en moléculas.....	21
3. OBJETIVOS.....	26
Hipótesis.....	26
4. METODOLOGÍA.....	27
5. RESULTADOS.....	28
5.1 Geometría.....	28
5.2 Energía.....	36
5.3 Características de la densidad.....	37
5.4 Mapas de la densidad y superficies interatómicas.....	45
5.5 Propiedades atómicas.....	49
5.6 Mapas del laplaciano.....	52
6. CONCLUSIONES.....	57
7. BIBLIOGRAFÍA.....	58

1. INTRODUCCIÓN

La reacción de hidroformilación es uno de los procesos más antiguos que utilizan catalizadores solubles de metales de transición. La hidroformilación es la adición de un mol de hidrogeno y uno de monoxido de carbono en el doble enlace de un alqueno para producir aldehidos lineales y ramificados. Este proceso aumenta en un átomo de carbono el compuesto original.



El proceso industrial más importante es la hidroformilación del propeno, que genera el 75% de todos los compuestos oxo consumidos en el mundo. Actualmente las plantas de hidroformilación operan con catalizadores basados en rodio o cobalto, mientras que los catalizadores con platino, paladio y rutenio son utilizados en investigación. Tradicionalmente, el objetivo de este proceso ha sido la producción regioselectiva del aldehído lineal, n-butanal. Pero recientemente se ha buscado la producción del isómero ramificado para la producción de polioles.

Actualmente para el ciclo catalítico de hidroformilación se ha aceptado ampliamente un mecanismo que involucra cinco pasos. Éste mecanismo ha sido establecido después de una gran cantidad de experimentos y sobre todo por una gran variedad de trabajos teóricos en los que se estudiaron intermediarios, estados de transición y las rutas de reacción entre reactivos y productos. Es indudable que gracias a la aparición de una serie de trabajos teóricos se ha contribuido enormemente al entendimiento de este mecanismo de reacción.

El trabajo que aquí se presenta es el inicio de una serie de estudios encaminados al entendimiento de la reactividad y la selectividad de la reacción de hidroformilación a partir de la densidad electrónica basados en la teoría de átomos en moléculas. En esta tesis se presenta una descripción de los intermediarios más estables del proceso catalítico utilizando como metal al cobalto y como olefina al eteno.

2. ANTECEDENTES

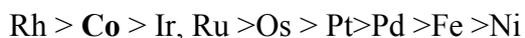
2.1 Reacción de hidroformilación

La hidroformilación o proceso Oxo transforma alquenos en aldehídos utilizando un catalizador y gas de síntesis (CO/H₂), produciendo alcoholes y alcanos como subproductos. La hidroformilación proporciona el aldehído lineal así como el ramificado. Desde su descubrimiento por Roelen en 1938,¹ este proceso catalítico se ha convertido en un proceso industrial extremadamente importante. En 1993 se produjeron 6 millones de toneladas de productos de la química fina por esta vía. Este proceso involucra complejos de cobalto o de rodio (de valencia baja) como catalizadores, sin embargo, otros metales como platino, rutenio, iridio y paladio pueden ser usados, especialmente en la hidroformilación asimétrica. La ecuación general del proceso es la siguiente:

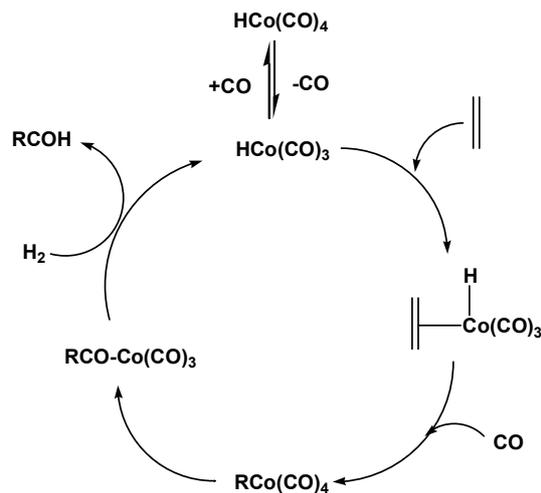


Debido a la importancia de este proceso, el estudio de su mecanismo ha sido de interés tanto experimental como teórico.

La investigación más reciente en hidroformilación se enfoca casi exclusivamente en cuatro metales de transición: cobalto, rodio, platino y rutenio hasta cierto grado. El orden generalmente aceptado para la actividad de los catalizadores en la hidroformilación es el siguiente:



El mecanismo más ampliamente aceptado para la reacción de hidroformilación se presenta en el esquema siguiente.



Esquema 2.1.1. Ciclo catalítico del proceso de hidroformilación de olefinas.

En los años sesenta Heck y Breslowⁱⁱ formularon este ciclo catalítico de hidroformilación. Originalmente este mecanismo fue realizado para usar cobalto como catalizador, aunque también es válido para complejos de rodio.

Este mecanismo involucra cinco pasos. El primero consiste en la pérdida de una molécula de CO para generar la especie catalíticamente activa $[HCo(CO)_3]$, generando un sitio vacante en la esfera de coordinación del metal de transición. El segundo paso es la coordinación de la olefina al complejo catalítico. El tercer paso es producido por la migración del H para generar el complejo alquílico, con una posterior inserción de CO. El cuarto paso es la migración de CO para generar el complejo acilo. Finalmente se lleva a cabo una reacción de adición oxidativa de H_2 , se obtiene el aldehído, regenerándose la especie catalíticamente activa.

2.2 Regioselectividad

En concreto, la reacción de hidroformilación permite la obtención de aldehídos a partir de alquenos; que son productos de bajo precio obtenidos a partir del petróleo como materia prima, monóxido de carbono e hidrógeno. En la reacción se produce dos regioisómeros que son el aldehído lineal y el aldehído ramificado (Figura 2.2.1)

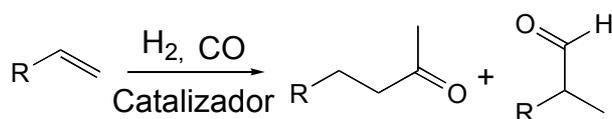


Figura 2.2.1. Reacción de hidroformilación

Uno de los factores más importantes, que influyen en la regioselectividad de la reacción de hidroformilación, es la naturaleza del ligando que viene determinada por sus propiedades estéricas y electrónicas.

2.3 Química computacionalⁱⁱⁱ

La química computacional estudia estructuras y reacciones químicas, basándose en las leyes fundamentales de la física. Algunos métodos no sólo permiten explorar moléculas estables, sino también estudiar estados de transición e intermediarios de vida media corta, difíciles de aislar experimentalmente.

Existen dos áreas principales en la química computacional orientadas al estudio de las moléculas y su reactividad, estas son la mecánica molecular (MM) y la mecánica cuántica (MC). Ambas tienen en común los siguientes aspectos:

- Se calcula energías de una estructura particular, es decir, para un arreglo espacial de átomos.
- Se optimizan geometrías y se encuentra el mínimo de energía para una estructura molecular cercana a la estructura de partida. La optimización de geometría depende de la primera derivada de la energía con respecto a las posiciones de los núcleos.
- Cálculos de frecuencia vibracionales, resultado del movimiento interatómico en la molécula. Las frecuencias dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a las posiciones de los núcleos.

2.3.1 Métodos de mecánica molecular

Los métodos de mecánica molecular (MM) se rigen bajo las leyes de la mecánica clásica para predecir estructuras y propiedades moleculares. Cada método de MM esta caracterizado por:

- A. Un campo de fuerza (FF) particular, compuesto por un conjunto de ecuaciones que define como varía el potencial con respecto a la posición de los átomos en la molécula.
- B. Una serie de átomos tipo que definen las características de un elemento en un contexto químico específico. Por ejemplo, el átomo de carbono en un

carbonilo es tratado de forma diferente al átomo de carbono enlazado a tres hidrógenos. Por tanto, el tipo de átomo depende de su hibridación, carga y tipo de átomos a los que se encuentra enlazado.

- C. Uno o más conjuntos de parámetros que ajustan las ecuaciones y tipos de átomos a los datos experimentales. Estos parámetros están definidos como constantes de fuerza, las cuales dan los valores de referencia utilizados en las ecuaciones que relacionan las características atómicas, con las componentes de energía y los datos estructurales como longitudes y ángulos de enlace.

Los cálculos en MM no tratan a los electrones de un sistema molecular explícitamente. Los efectos electrónicos se encuentran implícitos en los campos de fuerza. Esto hace que MM sea muy eficiente computacionalmente, y pueda ser utilizada para hacer cálculos en moléculas muy grandes (del orden de 10^3 átomos), pero está limitado en la clase de sistema molecular, no todos los campos de fuerza pueden ser usados para todos los sistemas de interés, ya que cada sistema requiere parámetros específicos.

2.3.2 Métodos de mecánica cuántica

Los métodos de cálculo de estructura electrónica, están basados principalmente en las leyes de la mecánica cuántica. Los estados cuánticos, energías y otras propiedades relacionadas, se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

Ψ es la Función de onda para una partícula en estado estacionario. \hat{H} es el operador de Hamilton o hamiltoniano que está relacionado con la energía total de un sistema. E es la energía electrónica.

2.3.3 Función de onda Ψ

La mecánica cuántica considera una serie de postulados con base en los cuales se puede obtener información del sistema en estudio. Antes de presentar el principal postulado se debe definir algunos términos. Una variable dinámica es cualquier propiedad de interés del sistema y un observable es cualquier variable dinámica que puede ser medida.

A continuación se describe el postulado base de la mecánica cuántica:

Postulado I

El estado de un sistema dinámico de N partículas está descrito por una función $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$.

La cantidad $\Psi^ \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$ es proporcional a la probabilidad de encontrar a la partícula 1, entre q_1 y $q_1 + dq_1$; a la partícula 2, entre q_2 y $q_2 + dq_2$... y a la partícula N entre q_N y $q_N + dq_N$ simultáneamente para un tiempo específico t .*

Este postulado afirma que toda la información acerca de las propiedades de un sistema está contenida en una función Ψ (llamada función de onda) que es una función de las coordenadas (q_i) de las N partículas y del tiempo (t). Si la función de onda incluye explícitamente al tiempo, se denomina función de onda dependiente del tiempo. Si las propiedades observables del sistema no cambian con el tiempo, se dice que el sistema se encuentra en un estado estacionario. La segunda parte del postulado sostiene que la cantidad $\Psi^* \Psi dx$ es la probabilidad de encontrar a la partícula entre x_i y $x_i + dx_i$ al tiempo t dado. La función Ψ es compleja, y no reside en el espacio real; Este problema para visualizarla se resuelve introduciendo el producto de Ψ por su complejo conjugado $\Psi^* \Psi$ o $|\Psi|^2$ e integrando sobre todos los electrones menos uno. A la cual se le denomina también como densidad de probabilidad.

$$\rho(x_i) = \int \Psi^* \Psi dx_2 \dots dx_N \quad \text{Ecuación 2}$$

Para que estas funciones tengan una interpretación física, deben sujetarse a las restricciones siguientes:

- La función debe ser continua, al igual que su primera y segunda derivada.
- La función debe ser univaluada.
- El cuadrado de la función debe ser integrable.

Estas restricciones surgen del postulado que dice que $\Psi^* \Psi dt$ es proporcional a una probabilidad, por lo que ésta debe ser finita. Si la función cumple con la condición:

$$\int \Psi^* \Psi d\tau \leq a \quad \text{Ecuación 3}$$

se dice que la función está normalizada. En este caso $\Psi^*\Psi$ es directamente una densidad de probabilidad y la ecuación 2 indica que todo el espacio debe ser igual a una constante “ a ”.

2.3.4 Hamiltoniano electrónico

Todas las moléculas están formadas de electrones y núcleos, para su estudio se analiza la interacción entre estos, obteniendo el operador de Hamilton o Hamiltoniano, que está relacionado con la energía total de un sistema.

Así el operador de Hamilton está conformado por el Hamiltoniano electrónico y el Hamiltoniano nuclear, bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, que se discutirá más adelante.

$$H = H_e + H_n \quad \text{Ecuación 4}$$

El hamiltoniano electrónico es el resultado de la contribución de la energía cinética electrónica, las energías potenciales debido a las interacciones entre los electrones y entre los electrones y los núcleos.

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde H_e es el Hamiltoniano electrónico. T_e es la energía cinética de los electrones. V_{ne} es la energía resultante de la interacción núcleo-electrón. V_{ee} es la energía resultante de la interacción electrón-electrón.

El hamiltoniano nuclear representa la energía cinética de los núcleos:

$$H_n = T_n \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde T_n es la energía cinética de los núcleos.

La resolución del hamiltoniano de una molécula es muy complicada, para simplificarla se efectúa la aproximación de Born-Oppenheimer que se basa en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones. Por tanto los electrones se mueven más rápido que los núcleos y se puede considerar que estos últimos se encuentran fijos en el espacio, mientras que los electrones llevan a cabo su movimiento. De esta manera se puede omitir el término de energía cinética de los núcleos y considerar a V_{nn} como una constante, así el hamiltoniano se simplifica para obtener la ecuación 7.

$$H = T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde V_{nn} es la energía resultante de la interacción núcleo-núcleo

La ecuación de Schrödinger (ecuación 1) puede ser resuelta exactamente sólo para pocos sistemas. Los métodos de cálculo de estructura electrónica se caracterizan por las aproximaciones matemáticas para resolver esta ecuación, estos pueden ser métodos semiempíricos y métodos ab-initio:

Los métodos semi-empíricos, utilizan parámetros experimentales para simplificar el cálculo computacional. Estos métodos resuelven en forma aproximada la ecuación de Schrödinger que depende de parámetros apropiados al tipo de sistema químico bajo estudio. Estos métodos son los más apropiados en el estudio de grandes sistemas, a veces, para sistemas de muchos cuerpos llegan a ser los únicos métodos mecánico cuánticos computacionalmente prácticos. También se utilizan como un primer paso en cálculos ab-initio de sistemas muy grandes; por ejemplo, para obtener una mejor estructura de partida para futuros cálculos Hartree-Fock o de Teoría del Funcional de la Densidad, o para obtener una descripción cualitativa sobre la molécula (orbitales moleculares, cargas atómicas o modos vibracionales). Por último, su utilidad más óptima es para sistemas moleculares en estado basal para los cuales el método semiempírico particular está muy bien parametrizado y calibrado con gran precisión, esto se refiere principalmente a moléculas orgánicas.

Los métodos ab-initio (a primeros principios), a diferencia de MM y métodos semi-empíricos, no utilizan parámetros experimentales en el cálculo, están basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y valores de las constantes físicas fundamentales (velocidad de la luz, masas y cargas de electrones y núcleos, constante de Plank, etc). Los métodos ab-initio, a diferencia de los semiempíricos, predicen con mayor exactitud desde el punto de vista cuantitativo y cualitativo, pero el costo computacional aumenta sustancialmente, son capaces de manejar cualquier tipo de átomos, y toma en cuenta tanto electrones de valencia como de core sin necesidad de ningún parámetro.

2.3.5 Cálculo de la energía electrónica

Método de Hartree-Fock

El método Hartree-Fock puede ser visto como una alternativa donde el hamiltoniano exacto es sustituido por el operador de Fock: $F\psi = E\psi$. La diferencia entre el operador de Fock y el hamiltoniano exacto es que, en lugar de considerar que los electrones interactúan uno a uno mediante un potencial coulombico como lo hace el hamiltoniano, éstos mantienen una interacción promedio con todos los electrones del sistema. Lo anterior se logra al sustituir el operador coulombico por uno que describe el promedio de la interacción, de tal manera que las ecuaciones HF parecen ser un conjunto de ecuaciones independientes para cada electrón, involucrando las coordenadas de un solo electrón.

Las funciones de onda de Hartree-Fock están escritas como un producto antisimétrico (como un determinante de Slater) de espín-orbitales ϕ_i que minimizan la energía del sistema según la ecuación:

$$F(1)\phi_i(1) = \varepsilon\phi_i(1) \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde ε_i es la energía del orbital y F es el operador Fock, que se define como:

$$F(1) = h(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad \text{Ecuación 9}$$

Este operador consiste en tres términos, el primero es:

$$h = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad \text{Ecuación 10}$$

La suma de la energía cinética para un electrón, más la energía potencial de la atracción entre el electrón 1 con los núcleos. Los términos restantes son el operador coulombico J_j y el operador de intercambio K_j .

Para obtener la expresión del operador coulombico que describe el promedio de las interacciones entre los electrones, se considera una función que es un producto de funciones de onda ϕ_i normalizada para cada electrón.

$$\Psi = \phi_1(r_1), \phi_2(r_2), \dots, \phi_n(r_n) \quad \text{Ecuación 11}$$

En esta función la densidad de probabilidad del electrón i es $|\phi_i|^2$. Si se toma como referencia al electrón 1 y se piensa que los electrones 2,3,4...n están inmersos en una distribución de carga eléctrica a través de la cuál se mueve el electrón 1 y de los demás electrones, entonces se puede considerar que la energía potencial entre dos puntos

cargados Q_1 y Q_2 es $V_{12} = \frac{Q_1 Q_2}{r_{12}}$ donde a Q_2 se le sumerge dentro de una distribución de

carga continua. Este hecho hace que Q_2 se obtenga de la densidad de carga ρ_2 de esta distribución (con unidades de carga/unidad de volumen), por el volumen dV_2 : $\rho_2 dV_2$.

Al sustituir esta ultima expresión en la energía potencial se tiene que: $V_{12} = Q_1 \int \frac{\rho_2}{r_{12}} dv_2$.

Si para el electrón 2 (con carga $-e$) la densidad es $\rho_2 = -e|\phi_2|^2$ y para el electrón 1 $Q_1 = -e$

se tiene : $V_{12} = e^2 \int \frac{|\phi_2|^2}{r_{12}} dv_2$. Al adicionar las interacciones de todos los demás

electrones j en la distribución con el electrón 1, se obtiene la ecuación:

$$V_{12} + V_{13} + \dots + V_{1n} = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|\phi_j|^2}{r_{ij}} dv_j \quad \text{Ecuación 12}$$

De esta manera se puede definir el operador coulombico aplicado en una función f arbitraria como:

$$J_j(1)f(1) = f(1) \int \frac{|\phi_j(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \quad \text{Ecuación 13}$$

El operador coulombico $J_j(1)$ expresa la energía potencial entre el electrón 1 y un electrón dentro de la densidad electrónica $|\phi_j|^2$. Cabe hacer notar que el factor de 2 que aparece en la ecuación 9 se debe a que existen dos electrones en cada orbital espacial.

El operador de intercambio $K_j(1)$ se define como:

$$K_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2 \quad \text{Ecuación 14}$$

Este operador no tiene una interpretación simple pero se origina en el requerimiento de que la función de onda debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de electrones.

El operador F es peculiar, ya que depende de funciones propias que no son conocidas inicialmente, por lo que las ecuaciones Hartree-Fock deben ser resueltas en procesos iterativos. Para obtener la expresión de la energía de los orbitales se multiplica la ecuación 8 por $\phi_i^*(1)$, luego se integra sobre todo el espacio, utilizando el hecho de que ϕ_i esta normalizada, es decir $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$, se puede expresar la energía (el valor propio ϵ_i) como:

$$\epsilon_i = \int \phi_i^*(1) F(1) \phi_i(1) dv_1 \quad \text{Ecuación 15}$$

Y sustituyendo al operador F por su definición se tiene:

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \langle \phi_i(1) | h(1) | \phi_i(1) \rangle + \sum [2 \langle \phi_i(1) | J_j(1) | \phi_i(1) \rangle - \langle \phi_i(1) | K_j(1) | \phi_i(1) \rangle] \\ \epsilon_i &= h + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde la suma sobre los $n/2$ orbitales ocupados produce la expresión siguiente.

$$\sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} h + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{Ecuación 17}$$

Parecería natural que la suma de la energía de los orbitales de todos los electrones se pudiera tomar como la energía del sistema, pero esto es incorrecto. El cálculo de la energía del orbital ϵ_i se resolvió iterativamente empleando la ecuación de Schrödinger de un electrón, donde se calcula la energía potencial que incluye, en una manera

promedio, las repulsiones entre los electrones 1 y 2, 1 y 3,...,1 y n. Cuando se resuelvan las ecuaciones para ϵ_2 se toman en cuenta las interacciones 2 y 1, 2 y 3,...,2 y n. Si se considera la suma $\sum_i \epsilon_i$ se cuenta cada repulsión interelectrónica dos veces, y para evitar este hecho se resta el término $\sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$ a la suma de energías, quedando la expresión para E_{HF} de la manera siguiente:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{Ecuación 18}$$

Y como hay dos electrones por orbital molecular se toma $2 \sum_i \epsilon_i$

La clave que hizo factible el cálculo de orbitales moleculares, propuesta por Roothaan en 1951, es la expresión de orbitales ϕ_i como una combinación lineal de un conjunto de funciones de base X_s de un electrón:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b C_{si} X_s \quad \text{Ecuación 19}$$

Para la presentación exacta de los orbitales moleculares ϕ_i las funciones de base X_s deben formar un conjunto completo. Esto requiere un número infinito de funciones de base, solo que en la práctica se debe de usar un número finito de ellas. Si b es un número suficientemente grande y las funciones X_s son correctamente elegidas, se puede representar los orbitales moleculares con un error despreciable. Para evitar las confusiones, se usan las etiquetas r,s,t,u para las funciones X_s y las letras i,j,k,l para etiquetar lo orbitales moleculares ϕ_i .

Al sustituir la ecuación 19 en las ecuaciones HF (ecuación 8) se tiene la expresión:

$$\sum_s C_{si} F X_s = \epsilon_i \sum_s C_{si} X_s . \text{Si se multiplica esta ecuación por } X_r^* \text{ y se integra en todo el}$$

espacio se obtiene la ecuación siguiente:

$$\sum_{s=1}^b C_{si} (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0 \quad r = 1,2,\dots,n \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde:

$$F_{rs} = \langle X_r | F | X_s \rangle$$

y

Ecuación 21

$$S_{rs} = \langle X_r | X_s \rangle$$

Estas ecuaciones forman un conjunto de N ecuaciones simultáneas con N incógnitas C_{si} , donde $s = 1, 2, \dots, b$ que describe los orbitales moleculares ϕ_i , en la que para obtener una solución no trivial debe cumplirse la expresión siguiente:

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0$$

Ecuación 22

Esta es una ecuación secular cuyas raíces proporcionan las energías de los orbitales ε_i . Las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan deben ser resueltas en un proceso iterativo, ya que la integral F_{rs} depende de los orbitales ϕ_i que a su vez dependen de las incógnitas C_{si} . Este procedimiento es conocido con el nombre de “método de campo auto coherente” o “auto consistente”, de cuyos nombre en inglés se derivan las cifras SCF (*selfconsistent field*). El objetivo de este proceso iterativo es obtener un valor para las incógnitas C_{si} , que no cambien después de dos interacciones más allá de un cierto límite establecido, denominado parámetro de convergencia.

El método SCF se ilustra en la Figura 2.5.3.1; comienza con un conjunto de orbitales iniciales de acuerdo con la ecuación 19. Estos orbitales son utilizados para calcular el operador de Fock según las ecuaciones 9, 10, 13 y 14. Con este operador en la ecuación 21 se puede resolver la ecuación secular 22 y del resultado es posible obtener un nuevo conjunto de valores C_{si} por medio de la ecuación 20.

Este conjunto se utiliza para conseguir un nuevo conjunto de orbitales. El proceso termina cuando la diferencia entre dos interacciones consecutivas es menor que el límite establecido en el parámetro de convergencia.

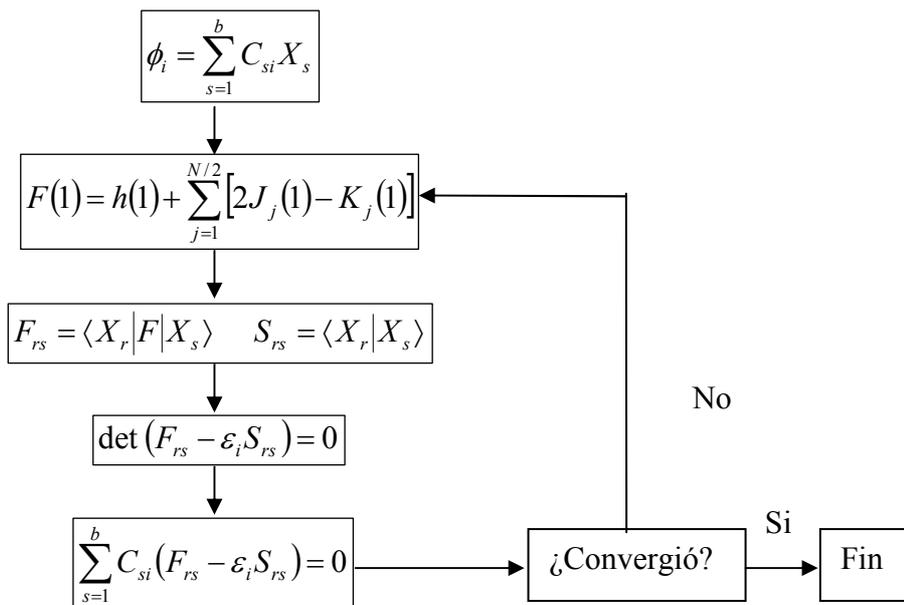


Figura 2.5.3.1. Diagrama de flujo de un cálculo SCF

2.3.6 Programa Gaussian^{iv}

Es un sistema de programas conectados para ejecutar una variedad de cálculos de estructura electrónica, es capaz de predecir diversas propiedades moleculares y reacciones químicas, incluyendo:

- 1 Energías y estructuras moleculares.
- 2 Energías y estructuras de estado de transición.
- 3 Frecuencias vibracionales.
- 4 Espectros infrarrojo y Raman.
- 5 Propiedades termodinámicas.
- 6 Energías de reacción y de enlace.
- 7 Trayectorias de reacción.
- 8 Orbitales moleculares.
- 9 Cargas atómicas.

Gaussian esta diseñado para sistemas en fase gaseosa y en solución, en estado basal y estados excitados; lo que permite explorar áreas de interés químico como efectos del sustituyente, mecanismos de reacción, superficies de energía potencial, energías de excitación, etc.

La filosofía teórica detrás de Gaussian está definida por el siguiente principio:

Un modelo teórico deberá ser uniformemente aplicable a sistemas moleculares de cualquier tipo y tamaño, hasta un tamaño máximo determinado solamente por la habilidad práctica de los recursos computacionales.

Un modelo ab-initio en Gaussian debe ser definido únicamente por una configuración de núcleos y electrones. Esto es, solamente se requiere la especificación de la geometría molecular inicial, y ningún otro parámetro es necesario para especificar el problema.

El resultado depende en gran parte del método, por esto la elección de este depende del sistema que se quiera estudiar, por ejemplo, el método Hartree-Fock, reproduce la solución exacta a la ecuación de Schrödinger, para problemas de un electrón (átomo de hidrógeno), esto permite calcular exactamente moléculas como H_2^+ . Para otros sistemas se necesitan métodos más completos como los que se muestran en la tabla 2.3.1.

Un modelo químico consiste en la combinación de un método teórico con un conjunto base. Cada par único método/conjunto-base representa una aproximación diferente a la ecuación de Schrödinger. Los resultados para sistemas diferentes pueden ser comparados y evaluados cuando los cálculos se han realizado por el mismo modelo químico; es decir, para hacer una comparación formal de diferentes geometrías moleculares (conformaciones, efectos del sustituyente, etc.), se debe hacer utilizando el mismo par método/conjunto-base. En la siguiente sección se dará una descripción de los métodos y conjuntos base disponibles en Gaussian.

Tabla 2.3.1 Métodos para cálculo de estructura electrónica

Palabra clave	Método
Métodos autoconsistentes	
HF	Hartree-Fock auto-consistente
CASSCF	Espacio activo completo auto-consistente
GVB	Enlace valencia generalizado
Métodos de correlación electrónica	
MP2	Teoría de perturbación de Moller-Plesset de orden n
QCISD	Integración de configuración cuadrática
BD	Dobletes de Brueckner
CI, CISD	Método de configuración de integración

Teoría del funcional de la densidad	
B3LYP	Teoría del funcional de la densidad
HFS	Intercambio de densidad de spín local
X α	Intercambio X α
Energías de gran exactitud	
G1	Teoría gaussian-1
G2,G2M P2	Teoría gaussian-2 y variación
CBS-x	Método de conjunto de base completo.

2.3.7 Bases

Un conjunto base es una descripción matemática de los orbitales en un sistema molecular, los conjuntos bases más grandes constituyen una aproximación más exacta de los orbitales por imponer pocas restricciones sobre la localización de los electrones. En realidad, la mecánica cuántica dice que un electrón tiene una probabilidad finita de existir en alguna parte del espacio, este límite corresponde a una expansión infinita del conjunto base. Los conjunto base estándar para cálculos de estructura electrónica son combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar cada orbital, de allí el nombre de este paquete computacional Gaussian.

Gaussian ofrece un amplio espectro predefinido de conjuntos base, los cuales pueden clasificarse por el número y tipo de funciones base que contienen. Los conjuntos base asignan un grupo de funciones base a cada átomo en una molécula para aproximar sus orbitales, estas funciones base son una combinación lineal de funciones gaussianas, a cuyas funciones bases se les refiere como funciones contraídas, y las funciones gaussianas componentes son referidas como primitivas. Un conjunto base que consiste en una simple función gaussiana es llamada no-contraída.

Los tipos de funciones base son:

1. **Base mínima.** Comprende un número mínimo de funciones base necesaria para cada átomo, este conjunto sólo incluye los orbitales internos y de valencia, por ejemplo para el átomo de carbono, sólo se toman en cuenta los conjunto base de

los orbitales: 1s, 2s y 2p (x,y,z). El conjunto base llamado STO-nG corresponde a una base mínima que tiene orbitales tipo Slater representado cada uno por n gaussianas, donde n es usualmente 3 ó 6.

2. **Base de valencia.** Este conjunto sólo describe cada átomo utilizando bases para los orbitales de valencia, por ejemplo, para el átomo de carbono, tendríamos que describir los orbitales 2s y 2p (x,y,z).
3. **Base extendida.** Este conjunto toma en cuenta los orbitales internos, los orbitales de valencia y además un conjunto de orbitales no ocupados llamados orbitales virtuales, por ejemplo, para el átomo de carbono tendríamos los orbitales 1s, 2s, 2p (x,y,z), 3s, 3p (x,y,z).

Entre los conjuntos base de tipo extendido, tenemos:

- I. **Conjunto base de valencia dividida.** Dos conjuntos de funciones en la región de valencia da una representación más exacta de orbitales.
- II. **Conjunto base polarizada.** Añade orbitales con un momento angular mayor que el requerido para la descripción de cada átomo, por ejemplo una base polarizada añade una función *d* a un carbono ó una función *f* a un metal de transición, y en algunos casos, añade una función *p* al átomo de hidrógeno.
- III. **Funciones difusas.** Hace que la función orbital decaiga mucho más suave, para esto se agregan contribuciones espaciales al orbital. Las funciones difusas son muy importantes para sistemas donde los electrones están relativamente lejos del núcleo como moléculas cargadas, sistemas en estado excitado, sistemas con bajos potenciales de ionización, descripción de acidez absoluta, etc.

Mientras mayor sea el conjunto se requerirá de mayores recursos computacionales. Moléculas grandes son imprácticas de calcularlas en Conjuntos de base grandes por el tiempo de computo que puede ser de años.

La siguiente tabla resume los tipos de conjuntos básicos más utilizados:

Tabla 2.3.2. Conjuntos básicos más utilizados en Gaussian

BASE	FUNCIÓN
STO-3G	Conjunto Mínimo , para datos cualitativos de sistemas grandes
3-21G Doble Zeta	2 conjuntos de funciones en la región de valencia da una representación más exacta de orbitales.
6-31G(d)	Añade funciones de polarización de átomos pesados
6-31G(d,p)	Añade funciones de polarización para los hidrógenos.
6-31+G(d)	Añade funciones difusas
6-31+G(d,p)	Añade la función p a los hidrógenos
6-311 +G(d,p) Triple zeta	Añade funciones de valencia extra (3 tamaños para las funciones s y p) a 6-31 +G(d,p).
6-311 +G(2d,2p)	Pone dos funciones d en los átomos además de las funciones difusas, y tambien usa 2 funciones p en los hidrógenos.
6-311+G(2df,2pd)	Usa 2 funciones d y 1 función f en los átomos (además de las funciones difusas) y 2 funciones p y 1 d en los hidrógenos.
6-311++G(3df,3pd)	Usa 3 funciones d y una función f en los átomos y 3 funciones p y una función d en los hidrógenos, junto con las funciones difusas de ambos.

2.3.8 Optimización de geometría

La forma en que varía la energía con pequeños cambios en la estructura molecular está dada por la superficie de energía potencial (SEP), que es la relación matemática entre la estructura molecular y la energía resultante.

Una Superficie de Energía Potencial (SEP) puede describir:

- Una molécula o conjunto de moléculas con una composición atómica constante o también un sistema donde tiene lugar una reacción química.
- Las energías relativas para distintos conformeros (ejemplo: forma eclipsada y alterada para el etano).

Una representación real de la Superficie de Energía Potencial necesitaría una superficie multidimensional cuya dimensión se incrementa con el número de variables independiente. Ya que cada átomo tiene tres variables independientes (coordenadas x, y, z) la visualización de una SEP para un modelo multiatómico es imposible. Este inconveniente se solventa tomando solo algunas variables independientes.

Los puntos críticos de una Superficie de Energía Potencial son:

- Mínimo global: Es la energía más baja y nos indica la conformación más estable. Solo existe un mínimo global para cada molécula.
- Mínimo local: Mínimo distintos del anterior, que constituyen regiones donde un cambio en la geometría en cualquier dirección nos da una geometría de mayor energía.
- Punto de silla: Es el punto entre dos energías extremas. El punto silla se define como un punto en la SEP en el cual hay un incremento de energía en todas las direcciones excepto una, y para el cual la pendiente (primera derivada) de la superficie es cero.

Una representación gráfica de lo anterior podemos verlo en la figura que a continuación se muestra.

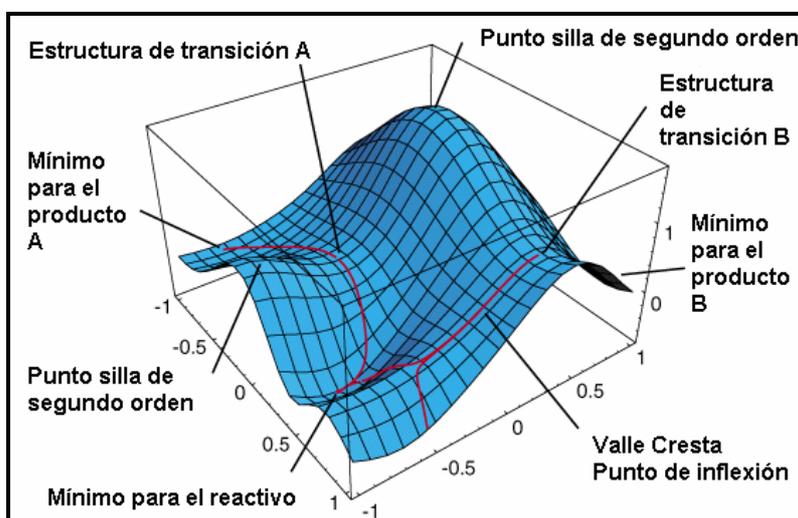


Figura 2.3.1. Representación de los puntos críticos de una Superficie de Energía Potencial

Todos los mínimos de una SEP de una molécula representan puntos estacionarios estables donde la suma de las fuerzas sobre los átomos es igual a cero. El mínimo

global representa la conformación más estable, mientras que los mínimos locales son conformaciones estables aunque menos que la global y los puntos silla representan conformaciones de transición entre mínimos.

Para una molécula diatómica, sólo podemos variar la distancia internuclear, por lo que la energía genera una curva; para sistemas más grandes, la superficie tiene tantas dimensiones como grados de libertad internos tenga la molécula.

La optimización de geometría intenta localizar un mínimo de energía en la superficie de energía potencial, y así conseguir la estructura de equilibrio de un sistema molecular. Entonces, lo que se busca es donde el gradiente de energía es cero, pero esto no sólo ocurre para los mínimos sino también para los puntos de silla.

Los algoritmos de optimización calculan el gradiente de energía (hacia donde decrece más rápidamente la energía), hasta conseguir un punto estable y luego calculan la segunda derivada, para hallar la matriz de las constantes de fuerza (matriz Hessiana).

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

Estas constantes de fuerzas especifican la curvatura de la superficie en un punto, con lo cual se puede obtener más información. Procedimiento utilizado en cálculo de varias variables para encontrar máximos y mínimos.

2.3.9 Criterio de convergencia.

Una optimización ha sido completada cuando ésta ha convergido, esto es, cuando las fuerzas encontradas para una configuración molecular es cero, o la diferencia entre pequeñas variaciones de la configuración es muy pequeña. Estos son los criterios de convergencia de Gaussian:

- ◆ Las fuerzas deben ser esencialmente cero. Específicamente, el máximo componente de la fuerza, debe tener un valor por debajo de 0.00045 (interpretado como cero).

2.3.10 Teoría de átomos en moléculas

La teoría de átomos en moléculas ^v (AEM) es desarrollada por el profesor Richard Bader (Universidad de MacMaster) y ha sido utilizada ampliamente para encontrar la explicación de varios problemas químicos. Esta teoría es una extensión de la química cuántica para un átomo en una molécula. Se define a un átomo dentro de una molécula en el espacio real donde la densidad electrónica es el medio para predecir las propiedades atómicas.

Para extraer información a la densidad electrónica se necesita estudiar el gradiente de la densidad ($\nabla\rho$) y no la densidad directamente (ρ).

$\nabla\rho$ es un campo vectorial y tiene tres características:

- $\nabla\rho$ apunta en la dirección en la cual crece ρ .
- $\nabla\rho$ es perpendicular en cualquier lugar a una isosuperficie de ρ .
- Al $\nabla\rho$ se le asocian líneas de flujo que tiene su origen y fin en puntos determinados del $\nabla\rho$.

Cada característica topológica de la $\rho(r)$, ya sea un máximo, un mínimo o un punto silla, esta asociado con un punto crítico (PC) donde $\nabla\rho(r_c)=0$. La colección de las nueve segundas derivadas de $\rho(r)$, el Hessiano de la ρ , puede ser diagonalizada para producir un conjunto de valores y vectores propios asociados. Los primeros corresponden a las tres principales curvaturas de la $\rho(r)$ en el PC, y los segundos a los ejes asociados.

La curvatura, la segunda derivada de $\rho(r)$, es negativa en un máximo y positivo en un mínimo. La clasificación de un PC se da por dos números:

ω : número de curvaturas diferentes de cero

σ : la suma algebraica de los signos de las curvaturas

La clasificación de un PC está dada por los valores (ω, σ) . De esta manera existen cuatro tipos de PC (no singulares) posibles en la densidad electrónica:

- 3,-3 Todas las curvaturas de $\rho(r)$ en el PC son negativas y por tanto $\rho(r)$ es un máximo local en r_c . Este punto se asocia a un atractor, a un núcleo.
- 3, -1 Dos curvaturas son negativas y $\rho(r)$ es un máximo en r_c en el plano definido por sus dos ejes asociados. La tercera curvatura es positiva y por tanto $\rho(r)$ es un mínimo en el eje perpendicular a ese plano. Este punto se asocia a un punto crítico de enlace como se analizó antes.
- 3, +1 Dos curvaturas positivas y $\rho(r)$ es un mínimo en r_c en el plano definido por sus ejes. La curvatura restante es negativa y por lo cual $\rho(r)$ es un máximo en r_c a lo largo del eje perpendicular a este plano. Este punto se asocia a un punto crítico de anillo.
- 3, +3 Todas las curvaturas son positivas y $\rho(r)$ es un mínimo local en r_c . Este punto se asocia a un punto crítico de caja.

Cuando se analiza la topología de la densidad de una molécula es necesario encontrar todos los puntos críticos de los diferentes tipos para satisfacer la relación de Poincaré-Hopf, $n - b + r - c = 1$, donde n es el número de núcleos, b es el número de enlaces, r es el número de anillos y c es el número de cajas en la molécula.

Como la densidad electrónica es mayor en los núcleos que en sus alrededores las líneas de $\nabla\rho$ se originan en el infinito para terminar en el núcleo. Se puede decir que las líneas del $\nabla\rho$ son atraídas al núcleo, y es la razón por lo que se les denominan atractores nucleares y dominan una porción del espacio. Estas regiones dividen a las moléculas en segmentos que pueden identificarse con el concepto químico de átomo.

La región dominada por el núcleo se conoce como contenedor atómico. Con lo anterior se puede definir al átomo como: “La unión de un atractor (núcleo) y su contenedor atómico asociado”.⁷ Cada átomo refleja las características del ambiente químico particular.

Además existe un conjunto de líneas de $\nabla\rho$ que inician en el infinito y terminan en un PC entre dos átomos, este conjunto de líneas constituyen una superficie interatómica

(SIA), también llamada *superficie de flujo cero*. Esta superficie se distingue de cualquier otra en que en cada punto el vector n que caracteriza a la SIA (ortogonal a la superficie) es ortogonal al $\nabla\rho$ para cada punto en la SIA, en otras palabras no hay líneas del $\nabla\rho$ que crucen la SIA, como lo muestra la ecuación 23.

$$\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0 \quad \forall r \in S(r) \quad \text{Ecuación 23}$$

Además hay líneas del $\nabla\rho$ que se originan en este PC y terminan en los núcleos. A este punto crítico se conoce como punto crítico de enlace (PCE). La densidad en el PCE está relacionado con la estabilidad del enlace.

Este PCE es un punto silla en la densidad electrónica, ya que es un máximo en la dirección de la SIA y un mínimo en la dirección de los núcleos. Las LIA se encuentran en cada par de núcleos que comparten una SIA. De esta forma, el enlace se puede definir de la siguiente manera: “Dos átomos están enlazados cuando comparten una SIA, exista un PCE y una LIA entre ellos”.⁷ Las LIA entre los átomos reproduce la conectividad encontrada experimentalmente.

La suma de las propiedades de cada uno de las regiones atómicas reproduce las propiedades de la molécula, a lo que se conoce como aditividad de las propiedades atómicas.

$$A_{\text{molécula}} = \sum_{\Omega} A(\Omega) \quad \text{Ecuación 24}$$

Las propiedades atómicas están definidas como integrales de volumen sobre la región (Ω) de los operadores mecánico-cuánticos, como el volumen atómico, $V(\Omega)$, la población electrónica, $N(\Omega)$, o la energía atómica.

$$V(\Omega) = \int_{\Omega} dr \quad \text{Ecuación 25}$$

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} dr \rho(r) \quad \text{Ecuación 26}$$

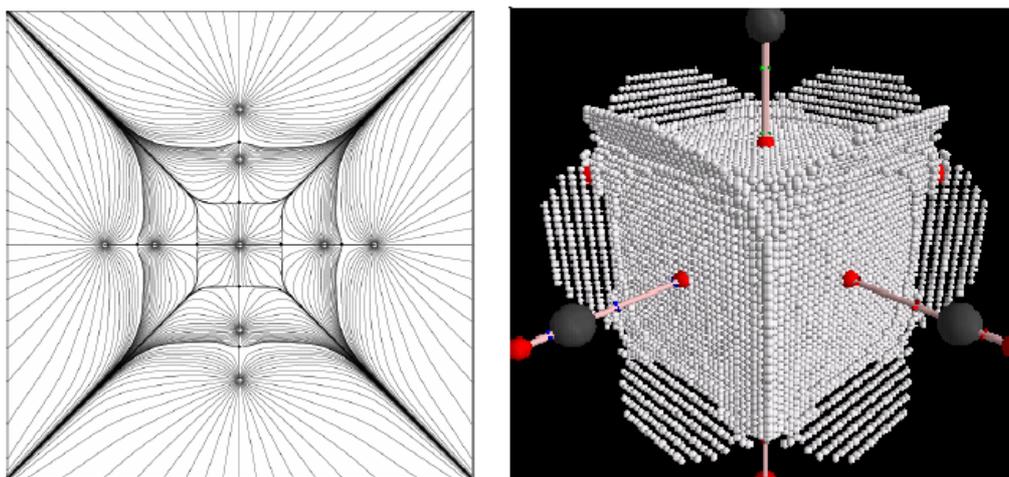


Figura 2.3.2. a) Gradiente de la densidad del $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (derecha),
b) Superficie interatómica del átomo de Cr en $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (izquierda).

Otro campo escalar que provee información química es el laplaciano de la densidad electrónica, que se define como $\nabla^2 \rho = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}$ y determina en dónde la densidad electrónica está localmente concentrada o disminuida.

Cuando $\nabla^2 \rho < 0$, la densidad está localmente concentrada mientras que cuando $\nabla^2 \rho > 0$, está localmente disminuida. Se ha relacionado el valor del laplaciano con la clasificación del enlace covalente o iónico. Entre más negativo es $\nabla^2 \rho$ más covalente es un enlace, y mientras más positivo es $\nabla^2 \rho$, el enlace se acerca a uno iónico. Otra característica del laplaciano de la densidad es que se pueden encontrar puntos críticos (3, -3), concentraciones de carga, que se pueden identificar con los pares libres de electrones de los heteroátomos (LP) y las propiedades de estos puntos caracterizan a los pares libres de electrones. De esta manera se puede saber si un par libre está deslocalizado en la molécula o localizado en el heteroátomo.

El laplaciano de densidad electrónica permite encontrar regiones en las que existe acumulación o deficiencia de densidad, lo que permite establecer interacciones tipo llave-cerradura nucleófilo-electrófilo.^{vi} En la figura 2.6.2 se muestra el laplaciano de la densidad de la molécula de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ y se puede observar que la acumulación de carga en el carbono del CO se dirige hacia la deficiencia de densidad en el metal.

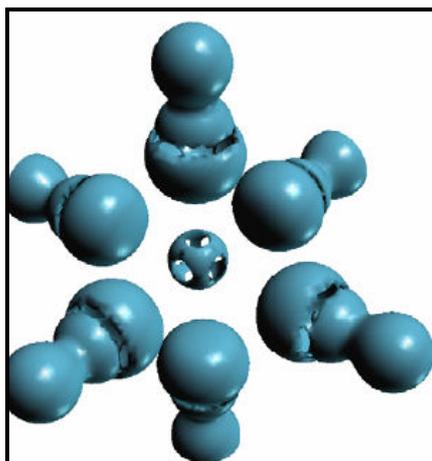


Figura 2.3.3. Laplaciano de la densidad electrónica del $\text{Cr}(\text{CO})_6$

En la figura 2.10.3 se muestra la densidad electrónica así como el laplaciano de la densidad del $\text{HCo}(\text{CO})_3$, donde la densidad electrónica es la capa tenue que rodea a toda la molécula y el laplaciano de la densidad son las figuras con forma definida de cada uno de los grupos y átomos que forman la molécula $\text{HCo}(\text{CO})_3$.

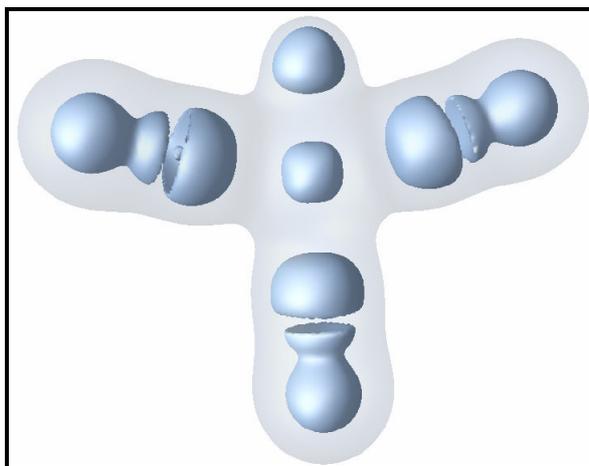


Figura 2.3.4 densidad (capa exterior) y laplaciano de la densidad (capa interior)

-
- ⁱ Heck, R. F. *Adv. Organomet. Chem.* **1966**, 4, 243.
- ⁱⁱ Heck, R. F.; Breslow, D. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4023.
- ⁱⁱⁱ Cuevas, G.; Cortés, F. “Introducción a la química computacional” Fondo de Cultura Económica, México, **2003**.
- ^{iv} Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- ^v Bader, R.F.W. “Atoms in molecules: a quantum theory” Clarendon Press, Oxford. **1990**.
- ^{vi} Cortés-Guzmán, F.; Bader, R.F.W. *Coor. Chem. Rev.* 249, 633, **2005**.

3. OBJETIVOS

Objetivo general:

Realizar la descripción teórica de los intermediarios más estables de la reacción catalítica de hidroformilación basada en la teoría de átomos en moléculas.

Objetivos particulares:

- Estudiar la evolución durante el ciclo catalítico de:
 1. Los puntos críticos de la densidad.
 2. Las propiedades del metal y los ligantes.
 3. El laplaciano de la densidad.

- Visualizar la densidad electrónica y el laplaciano durante el ciclo catalítico

Hipótesis

La densidad electrónica y el laplaciano de la densidad pueden explicar la reactividad de los intermediarios del ciclo catalítico de hidroformilación.

4. METODOLOGÍA

Se optimizaron cada uno de los intermediarios estables del ciclo catalítico de hidroformilación al nivel de teoría B3LYP/6-311G(2d,2p)ⁱ. B3LYP fue elegido porque se necesitaba un método que calculara el intercambio y la correlación electrónicos a un costo computacional aceptable. Este método ha sido probado con éxito para el cálculo de complejos de carbonilos metálicos como se muestra en la referencia 4. Estas optimizaciones se realizaron con el programa gaussian 03^{Error! Bookmark not defined.} Con la función de onda obtenida se calcularon las propiedades locales de la densidad electrónica y las propiedades atómicas con el paquete de programas AIMPACⁱⁱ. Las superficies de la densidad electrónica y su laplaciano se trazaron el programa de visualización de campos vectoriales y escalares OpenDXⁱⁱⁱ.

En el siguiente recuadro se ilustra de manera resumida la forma en la cual se realizaron las distintas etapas para este estudio.

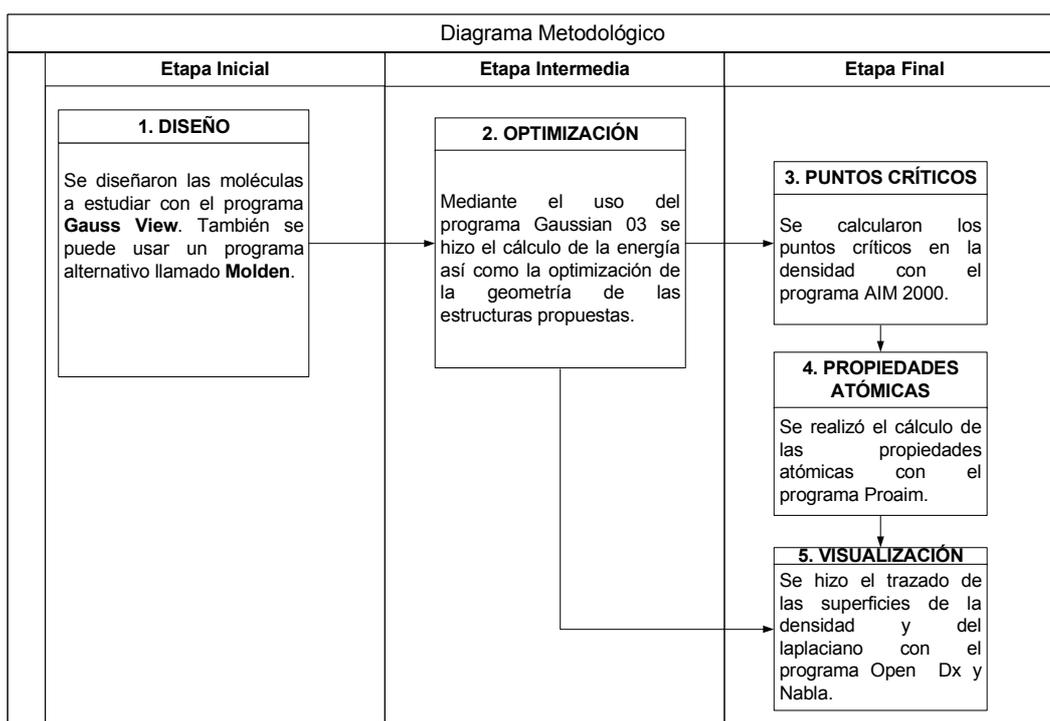


Figura 4.4.1 Diagrama Metodológico

ⁱ Becke, A. D. J. Chem. Phys. **1993**, 98, 5648.

ⁱⁱ Biegler-König, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T.-H. J. Compt. Chem. **1982**, 3, 317.

ⁱⁱⁱ <http://www.opendx.org> accesado Septiembre 2006.

5. RESULTADOS

5.1 Geometría

Como sabemos dos de las propiedades moleculares que se obtienen directamente de un cálculo de estructura electrónica son la energía y la geometría. Por lo general, un cálculo se inicia con una geometría de partida, construida con base en datos geométricos disponibles, estos pueden ser por ejemplo: tablas de longitudes de enlace o datos conseguidos a partir de determinaciones estructurales como difracción de rayos X o de neutrones y resultados previos publicados en la literatura química.

A continuación se presenta el ciclo completo, en donde se puede apreciar claramente la geometría de cada una de las moléculas que intervienen.

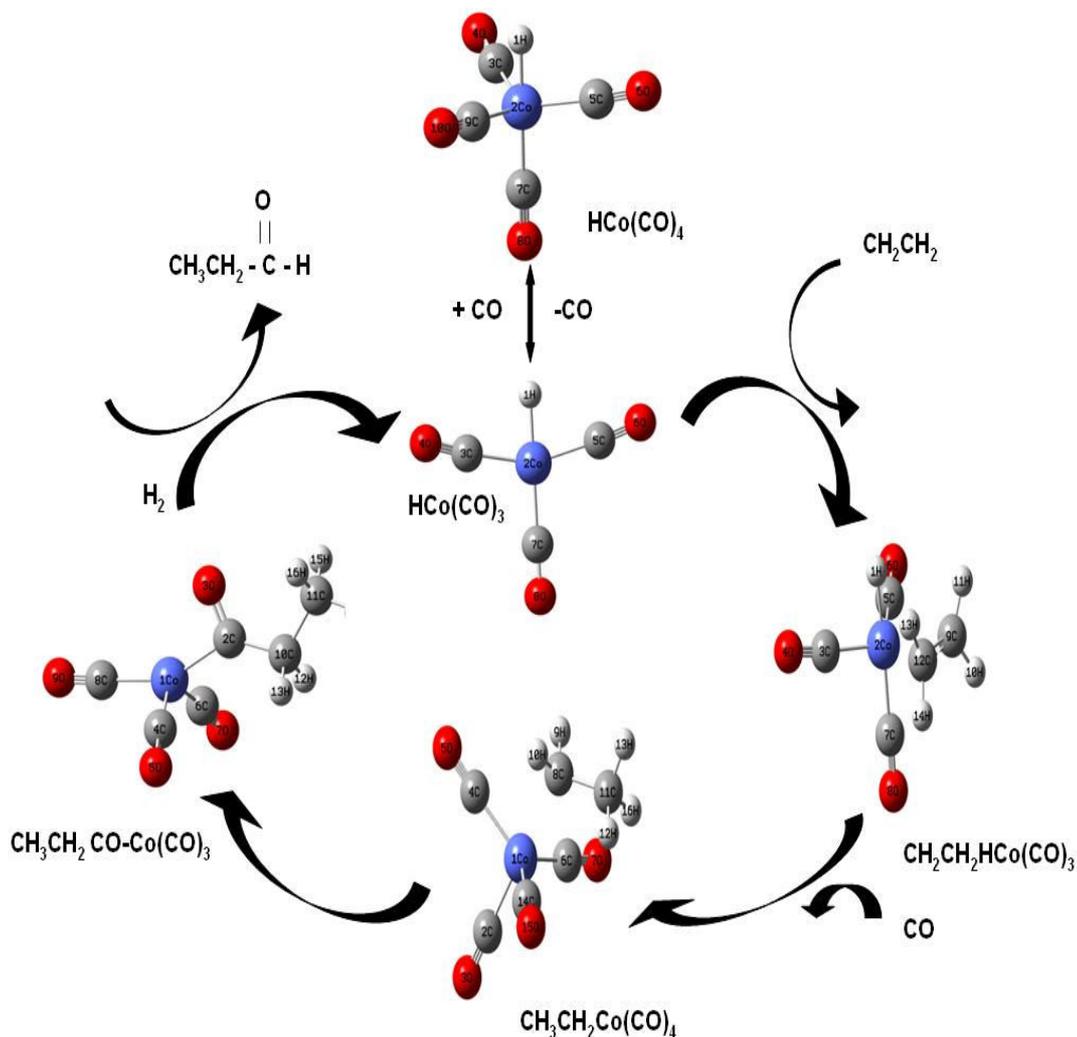
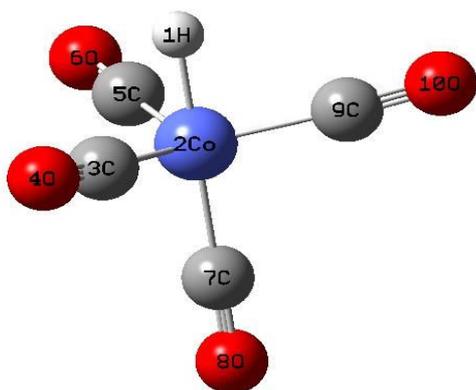


Figura 5.1.1. Ciclo catalítico de hidroformilación. Geometrías optimizadas.

Las imágenes generadas para cada una de las moléculas optimizadas así como su tabla de datos correspondiente se presentan a continuación:

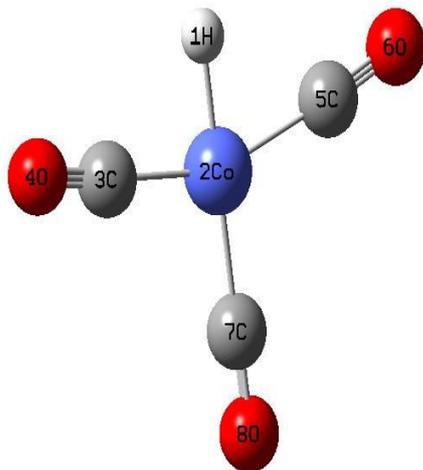
Figura 5.1.2. Molécula $\text{HCo}(\text{CO})_4$



Enlace Distancia
Å

Co - H	1.4783
Co - C _{ecu}	1.80094
C - O _{ecu}	1.1377
Co - C _{ax}	1.8145
C - O _{ax}	1.1354

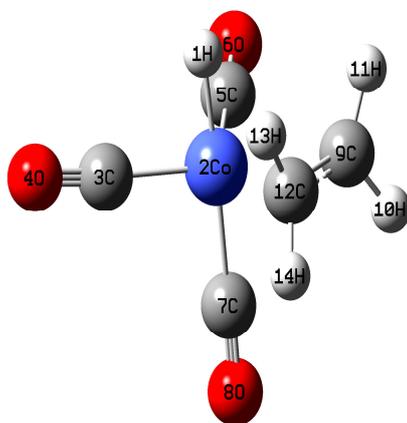
Figura 5.1.3. Molécula $\text{HCo}(\text{CO})_3$



Enlace Distancia
Å

Co - H	1.5119
Co - C _{ecu}	1.7980
C - O _{ecu}	1.1362
Co - C _{ax}	1.7887
C - O _{ax}	1.1387

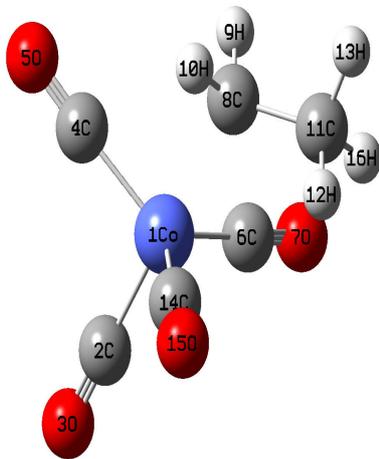
Figura 5.1.4. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HCoCO}_3$



Enlace **Distancia**
 \AA

Co - H	1.4802
Co - C _{ecu}	1.7902
C - O _{ecu}	1.1393
Co - C _{ax}	1.8237
C - O _{ax}	1.13645
Co - CH ₂	2.1154
C - C	1.3867
C - H	1.0800

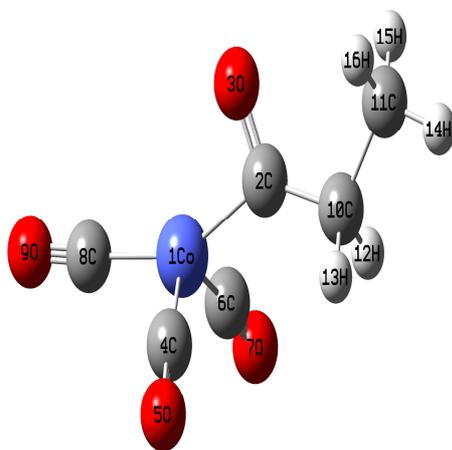
Figura 5.1.5. Molécula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CoCO}_4$



Enlace **Distancia**
 \AA

Co - C _{ecu}	1.8055
C - O _{ecu}	1.1392
Co - C _{ax}	1.8115
C - O _{ax}	1.1363
Co - CH ₂	2.1023
C - H	1.0877
C - C	1.5223
C - H	1.0901
C - H	1.0946

Figura 5.1.6. CH₃CH₂CO-CoCO₄



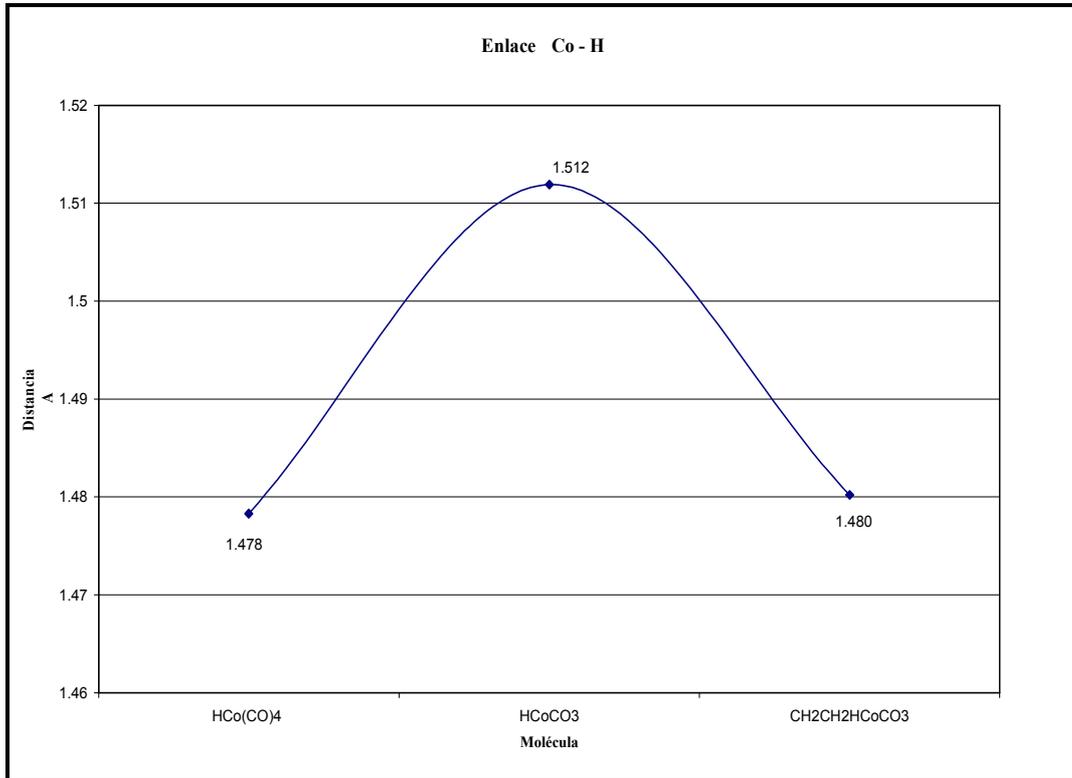
Enlace Distancia
 Å

Co - C _{ecu}	1.7814
C - O _{ecu}	1.1408
Co - C _{ax}	1.8326
C - O _{ax}	1.1373
Co - C	1.8429
C - O	1.1846
C - CH ₂	1.5640
C - H	1.0896
CH ₂ - CH ₃	1.5280
C - H	1.0888
C - H	1.0895

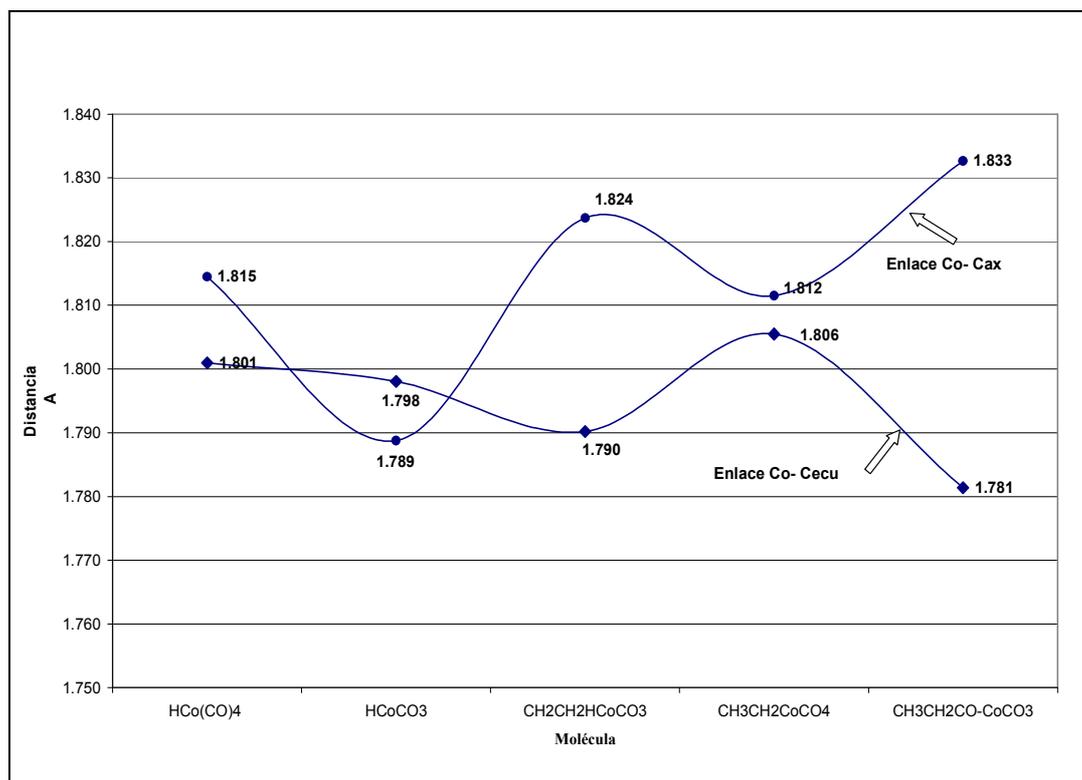
En base a los datos obtenidos se presentan una serie de gráficas que nos ayudarán a visualizar aún más los cambios que se presentan en las distancias de enlace alrededor del átomo de cobalto.

La forma de la gráfica 5.1.1 tiene la forma de una campana de Gauss en la cuál se aprecia que, a partir de un valor de 1.478 en la molécula HCo(CO)₄, la distancia Co-H aumenta hasta llegar a un valor máximo de 1.512 donde se presenta la molécula HCoCO₃. Después se obtiene un valor de 1.48 para el complejo HCo(CO)₃CH₂CH₂. La mayor distancia Co-H se da en la molécula que se ha desprendido de un grupo CO quedando con un sitio vacante.

Gráfica 5.1.1. Enlace Co -H



Gráfica 5.1.2. Enlace Co – C



En la gráfica 5.1.2 la distancia del enlace Co-C_{ecu} disminuye 0.012 Å entre los complejos HCo(CO)₄ y HCo(CO)₃, a partir de ese punto existe otra disminución de 0.008 Å en CH₃CH₂CoCO₃. Después, se presenta un incremento de 0.016 Å en la molécula CH₃CH₂CoCO₄. Finalmente la distancia Co-C_{ecu} disminuye 0.025 Å en último intermediaio del ciclo CH₃CH₂CO-CoCO₃.

En el caso del enlace Co-Cax se observa que la distancia de este enlace disminuye 0.026 Å para llegar a su valor mínimo en la molécula HCoCO₃, para después seguir un comportamiento inverso al de la distancia del enlace Co-Cecu. Los valores más altos se encuentran en las moléculas CH₂CH₂HCoCO₃ y CH₃CH₂CO-CoCO₃, 1.824 Å y 1.833 Å respectivamente.

Al inicio del ciclo la diferencia entre los enlaces Co-Cecu y Co-Cax es de 0.014 Å. Esta diferencia disminuye a 0.009 Å en HCo(CO)₃, en el siguiente complejo (CH₂CH₂HCoCO₃ CH₂CH₂HCoCO₃) se pesenta una diferencia de 0.034 Å. Para el CH₃CH₂-CoCO₄ la diferencia es de 0.006 Å y por último se tiene una diferencia de 0.052 Å para el CH₃CH₂CO-CoCO₃.

Es posible notar una complementaridad entre los enlaces Co-C y Co-H. Cuando en el intermedio HCoCO₃ aumenta el enlace con el hidruro, disminuyen los enlaces con

carbono, siendo el cambio más importante para el CO axial. Por ejemplo, del primer al segundo intermediario del ciclo la distancia Co-H aumenta 0.034 Å mientras que las distancias Co-C disminuyen 0.026 y 0.012 Å para el axial y ecuatorial respectivamente. La distancia Co-H crece a expensas de la Co-C, sobre todo de la axial. Es interesante notar que hay especies en el ciclo donde la diferencia entre la condición axial y ecuatorial casi desaparece. Este es el caso de los complejos HCoCO_3 y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CoCO}_4$. En el resto de los intermediarios la diferencia es muy clara. Al entrar la olefina los enlaces Co-C ecuatoriales disminuyen y el axial aumenta, como producto de la formación de un ciclo de tres miembros C-Co-C. Finalmente al perderse un CO que se integra a la cadena el enlace Co-C_{eq} se acorta y la Co-C_{ax} se alarga.

También se consideró importante observar y analizar los cambios en las distancias de enlace entre el átomo de cobalto y el grupo funcional CH_2 , es por ello que se presenta la siguiente tabla con los datos correspondientes.

Tabla 5.1.1	
ENLACE	
Co - CH ₂	
Molécula	Å
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H-CoCO}_3$	2.1154
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CoCO}_4$	2.1023

Al observar los datos de la tabla 5.2.1 se aprecia un cambio de 0.013 en la magnitud de la distancia de enlace al pasar de la estructura $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H-CoCO}_3$ a la $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CoCO}_4$. Recordemos que en esta transición de una estructura a otra hubo una migración de un hidruro, lo cual afectó la geometría de la estructura, pero más importante es la apertura de un anillo de tres miembros entre el átomo de cobalto y la olefina. La mayor distancia en el primer complejo es necesaria para mantener el anillo de tres miembros antes mencionado. Se presenta un cambio importante en la distancia C-C entre la olefina coordinada al metal y en el grupo alquilo producto de la migración del hidruro. El enlace C-C aumenta 0.136 en grupo alquilo, lo que concuerda con el cambio en el orden de enlace C-C, de enlace doble a sencillo.

En la tabla 5.1.2 se presentan los ángulos $\text{C}_{\text{ecu}}\text{-Co-C}_{\text{ecu}}$. Se observa que de la especie inicial del ciclo, este ángulo sufre una apertura de 37 grados. Una vez coordinada la olefina este ángulo se vuelve a cerrar 39 grados. En las estructuras que ya no contiene al hidruro el ángulo es de alrededor de 123 grados. Con estos datos se puede hacer notar

que la molécula $\text{HCo}(\text{CO})_4$ pertenece al grupo C_{3v} y la estructura $\text{HCo}(\text{CO})_3$ al C_s como también lo es la molécula $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HCo}(\text{CO})_3$.

Tabla 5.1.2

Molécula	Ángulos $C_{\text{ecu}}\text{-Co-}C_{\text{ecu}}$
HCoCO_4	117.79
HCoCO_3	155.07
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HCo}(\text{CO})_3$	116.09
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$	121.74
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3$	124.05

En la siguiente tabla se hace una comparación con datos obtenidos en este trabajo y los publicados en el Chemical Reviews por Frenkingⁱ para la molécula HCoCO_4 , calculada con el método BP86.

Tabla 5.1.3. Parámetros Geométricos Seleccionados Estructura HCoCO_4		
Enlace	Calculados	Chemical Review
	Å	Å
Co - H	1.478	1.482
Co - C_{ecu}	1.801	1.793
C - O_{ecu}	1.138	1.153
Co - C_{ax}	1.815	1.803
C - O_{ax}	1.135	1.150

Calculado	Chemical Review
$C_{\text{ax}} - \text{Co} - C_{\text{eq}}$	$C_{\text{ax}} - \text{Co} - C_{\text{eq}}$
98.7	99.0

Como se puede observar de la tabla anterior, los valores calculados para la distancia de enlace en todos los enlaces ahí mostrados concuerdan con los publicados. Las variaciones son muy pequeñas esto se puede deber al método de cálculo empleado en cada uno de los casos. El BP86 es un método de funcionales de la densidad puro, mientras que el B3LYP es un funcional híbrido que calcula el intercambio como lo hace el método HF. La contribución HF ayuda a obtener geometrías más cercanas a las experimentales.

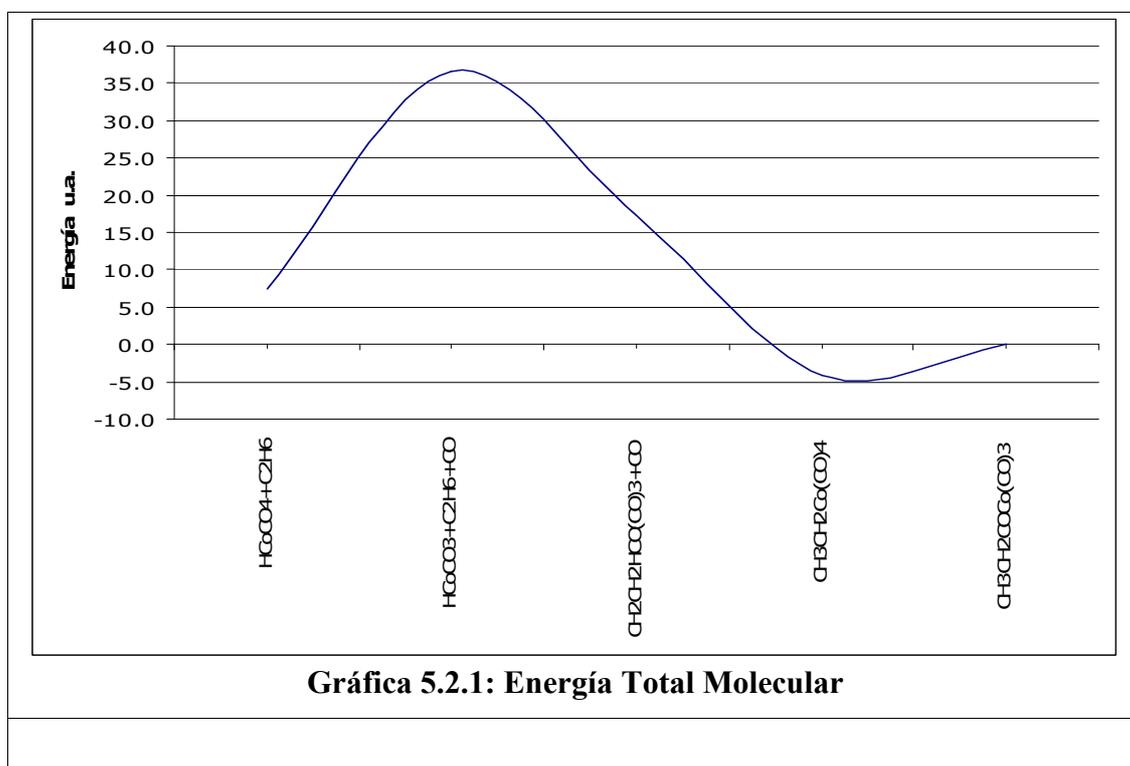
Existe una controversia en la literatura de estudios teóricos para la estructura HCoCO_3 . Por ejemplo, para Daniel y Antolovicⁱⁱ encontraron un estado basal C_{3v} triplete, mientras que Veillardⁱⁱⁱ mostró que el estado singulete es el más estable. En un estudio de funcionales de la densidad, Ziegler^{iv} concluye que es estado mas estable es C_s singulete.

Jiao y colaboradores^v muestran como más estable al estado singulete C_{2v} , a nivel B3LYP/6-311+G(d), con el eje C_2 pasando por el hidruro y el cobalto. Estos investigadores tomaron la estructura propuesta por Ziegler como geometría de partida en una optimización completa y obtuvieron la estructura C_{2v} como resultado. A diferencia de Jiao, en este trabajo se encontró con un estado singulete de simetría C_s . Donde el ángulo $C_{ecu}-Co-C_{ecu}$ de 155 grados, y no de 180 grados, hace que se pierdan varios elementos de simetría y la planaridad de la molécula.

En el resto de los intermediarios del ciclo no existe controversia y los encontrados en este trabajo coinciden con los publicados.

5.2 Energía

La siguiente gráfica, 5.2.1, muestra el comportamiento energético del ciclo tomando como referencia la especie más estable: $CH_3CH_2CO-CoCO_3$. Cada una de las moléculas involucradas en el ciclo presenta una energía característica que depende del número de átomos involucrados en la estructura y su geometría. Para poder comparar cada especie en el ciclo, es necesario contar con el mismo número de átomos y el mismo número de electrones, por lo que sumó la energía de las moléculas de eteno y monóxido donde fue necesario.



La molécula HCoCO_4 presenta una energía de 7.5 kcal/mol más que la referencia, posteriormente se identifica un aumento de energía de 29 kcal/mol, donde se presenta un máximo, que corresponde a la molécula HCoCO_3 , después de ese punto máximo se tiene una disminución de energía de 19.2 kcal/mol. en el complejo con la olefina. Las dos especies posteriores tienen una diferencia de 4 kcal/mol.

Este comportamiento energético se puede relacionar con el número de electrones que comparten el átomo de Co y con la presencia del hidruro. La tabla 5.2.1 muestra el número de electrones alrededor del átomo de Co utilizando la regla de los 18 electrones.

Tabla 5.2.1: Energía Total Molecular

<i>Complejo</i>	<i>Numero de electrones</i>
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	18
$\text{HCo}(\text{CO})_3$	16
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HCo}(\text{CO})_3$	18
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$	18
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3$	16

Se puede observar que la presencia del hidruro en los complejos es un factor desestabilizante para los tres primeros complejos. Lo anterior junto con la pérdida de 2 electrones provoca que el complejo HCoCO_3 sea la especie más inestable. Cuando el átomo de hidruro ya no forma parte de la esfera de coordinación del cobalto la energía disminuye considerablemente. El ciclo catalítico se mantiene al reconstruirse las especies inestables. Después del paso de adición de una molécula de H_2 , paso que no se estudio en esta tesis.

5.3 Características de la densidad

Hasta este momento se ha realizado un análisis clásico de química computacional para complejos metálicos. Ahora pasaremos a utilizar la teoría de átomos en moléculas para estudiar el ciclo catalítico.

La teoría de átomos en moléculas ya ha sido presentada en el capítulo de antecedentes. En esta sección presentamos las características locales de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace (PCE) y las gráficas moleculares que se contruye a partir de ellos.

Las gráficas moleculares de cada complejo se presentan en las tablas 5.3.3 a 5.3.7 y reproducen la conectividad esperada a partir de los PCE y las trayectorias de enlace. La gráfica molecular más interesante es la que presenta el complejo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HCo}(\text{CO})_3$ ya que se observa un anillo de tres miembros Co-C-C. Este anillo está caracterizado por un punto crítico de anillo (color amarillo) que se presenta en el centro del anillo. Esta gráfica molecular concuerda con la descripción η^2 que se le asigna a esta estructura, es decir, un enlace entre el átomo de cobalto y cada uno de los átomos de carbono de la olefina coordinada.

La densidad en los PCE caracterizan a un enlace a partir de sus propiedades:

Donde:

Rho = densidad de carga **Lap** = el menos laplaciano de la densidad

KEG = lagrangiano de la energía cinética

KEK = hamiltoniano de la energía cinética

VIR = función de campo virial

Rho está relacionada con el orden de enlace, por ejemplo el enlace $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ tiene una $\text{Rho} = 0.2523$, en el $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ $\text{Rho} = 0.3268$ y en el $\text{CH} \equiv \text{CH}$ una $\text{Rho} = 0.3627$. Un incremento en la densidad electrónica indica un mayor orden de enlace.

Se ha identificado al laplaciano de la densidad como una manera de medir la acumulación de densidad electrónica, de manera que $\text{Lap} > 0$ se presenta una acumulación y cuando $\text{Lap} < 0$ existe una deficiencia de densidad.

El laplaciano de la densidad en un PCE está relacionada con la energía cinética y potencial en el mismo punto como lo describe la ecuación

$$-\text{Lap} = \text{VIR} + 2\text{KEG}$$

La densidad de energía cinética KEG por definición es positiva en cualquier punto mientras que VIR es negativa en todo el espacio, por lo que el signo del laplaciano de Rho determina cual de las dos contribuciones a la energía total del sistema es el dominante en esa región del espacio. Un valor positivo de Lap en una región del espacio muestra una concentración de la densidad en esa región y la contribución estabilizante de la energía potencial domina.

Mientras que cuando Lap presenta un valor negativo se presenta una deficiencia de densidad y la contribución desestabilizante de la energía cinética domina.

Se ha establecido una clasificación de enlaces, dependiendo de los valores de las propiedades antes descritas. La clasificación se muestra en la tabla 5.3.6.^{vi}

Tabla 5.3.1. Parámetros de caracterización de los enlaces

Tipo de enlace	Límites	Identificación
Enlace de capa cerrada	$Lap < 0$ $H > 0$	Iónico
Enlace de capa compartida	$Lap > 0$ $H < 0$	Covalente
Enlace intermedio	$Lap < 0$ $H < 0$	

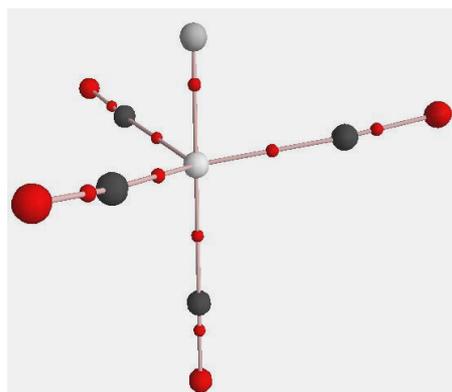
Los enlaces de capa cerrada se refiere a aquellos en los que cada átomo alcanza capa cerrada, que es el caso de los enlaces iónicos, por ejemplo el enlace LiF donde el Li cede un electrón al F para que ambos tengan su última capa completa y la densidad que comparte es mínima. Los enlaces de capa compartida se refieren a aquellos que comúnmente se conocen como covalentes, es decir, que los átomos en los enlaces tienen electrones en común, y por último los enlaces intermedios son aquellos que no se pueden clasificar en alguno de los dos casos anteriores, como los enlaces covalentes polares. En la tabla 5.3.6 se presentan casos típicos de esta clasificación.

Tabla 5.3.2

<i>Tipo</i>	<i>ejemplo</i>	<i>rho</i>	<i>Lap</i>	<i>H</i>
Capa cerrada	LiF	0.07	-0.64	0.01
Capa compartida	N ₂	0.71	3.09	-1.41
	CO	0.5	-0.67	-0.99

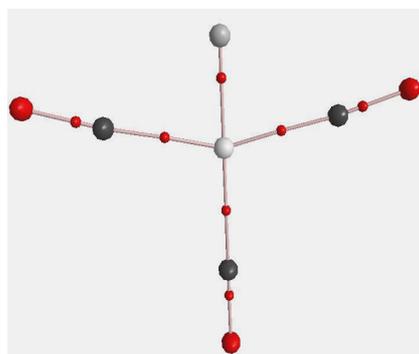
Primeramente se muestran las tablas que resumen las propiedades antes descritas para cada enlace de cada molécula junto con la gráfica molecular de cada complejo y posteriormente se presentan las gráficas para la densidad electrónica que nos ayudarán observar el comportamiento de estas propiedades en cada una de los enlaces de las moléculas en cuestión.

Tabla 5.3.3 : Molécula $\text{HCo}(\text{CO})_4$



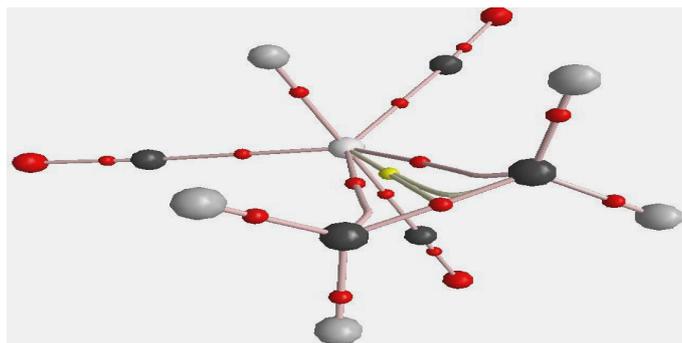
Enlace	R	L	KEG	KEK	VIR
Co - H	0.1367	-0.0187	0.0928	0.074	-0.1669
Co - C _{ecu}	0.1436	-0.1323	0.1886	0.0563	-0.2453
C - O _{ecu}	0.4902	-0.0441	0.968	0.9239	-1.8919
Co - C _{ax}	0.1336	-0.1406	0.188	0.0475	-0.2355
C - O _{ax}	0.4928	-0.0489	0.9792	0.9302	-1.9094

Tabla 5.3.4: Molécula $\text{HCo}(\text{CO})_3$



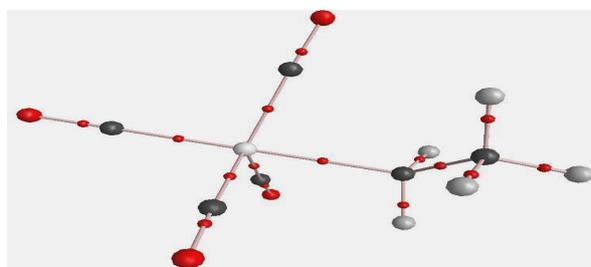
Enlace	R	L	KEG	KEK	VIR
Co - H	0.1263	-0.0307	0.0935	0.0628	-0.1563
Co - C _{ecu}	0.1482	-0.1348	0.1942	0.0593	-0.2536
C - O _{ecu}	0.4892	-0.0431	0.9638	0.9206	-1.8845
Co - C _{ax}	0.1487	-0.1553	0.2144	0.0591	-0.2735
C - O _{ax}	0.4887	-0.0433	0.9622	0.9189	-1.8811

Tabla 5.3.5: Molécula $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HCoCO}_3$



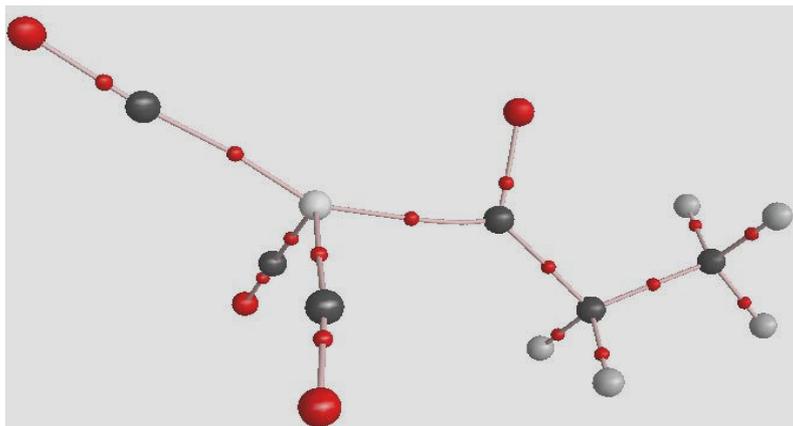
Enlace	R	L	KEG	KEK	VIR
Co - H	0.1375	-0.01968	0.0939	0.0742	-0.1681
Co - C _{ecu}	0.1468	-0.1339	0.1929	0.0590	-0.2519
C - O _{ecu}	0.4884	-0.0385	0.9586	0.9200	-1.8786
Co - C _{ax}	0.1297	-0.1437	-0.1437	0.1881	0.0444
C - O _{ax}	0.4916	-0.0450	0.9724	0.9274	-1.8998
Co - CH ₂	0.0799	-0.0490	0.0715	0.0221	-0.0937
C - C	0.3126	0.2214	0.1059	0.3274	-0.4333
C - H	0.2900	0.272	0.0411	0.313	-0.3545

Tabla 5.3.6: Molécula CH₃CH₂CoCO₄



Enlace	R	L	KEG	KEK	VIR
Co - C _{ecu}	0.1416	-0.1334	0.1881	0.0547	-0.243
C - O _{ecu}	0.4881	-0.0412	0.9597	0.9185	-1.8782
Co - C _{ax}	0.1358	-0.1354	0.1852	0.0498	-0.2349
C - O _{ax}	0.4917	-0.047	0.9744	0.9273	-1.9017
Co - CH ₂	0.0905	-0.0178	0.049	0.0312	0.0800
C - H	0.2857	0.2591	0.0453	0.3044	-0.3498
C - C	0.2408	0.1272	0.0564	0.1837	-0.2401
C - H	0.2778	0.2471	0.0447	0.2918	-0.3366
C - H	0.2824	0.2552	0.0447	0.2999	-0.3447

Tabla 5.3.7: Molécula CH₃CH₂CO-CoCO₄



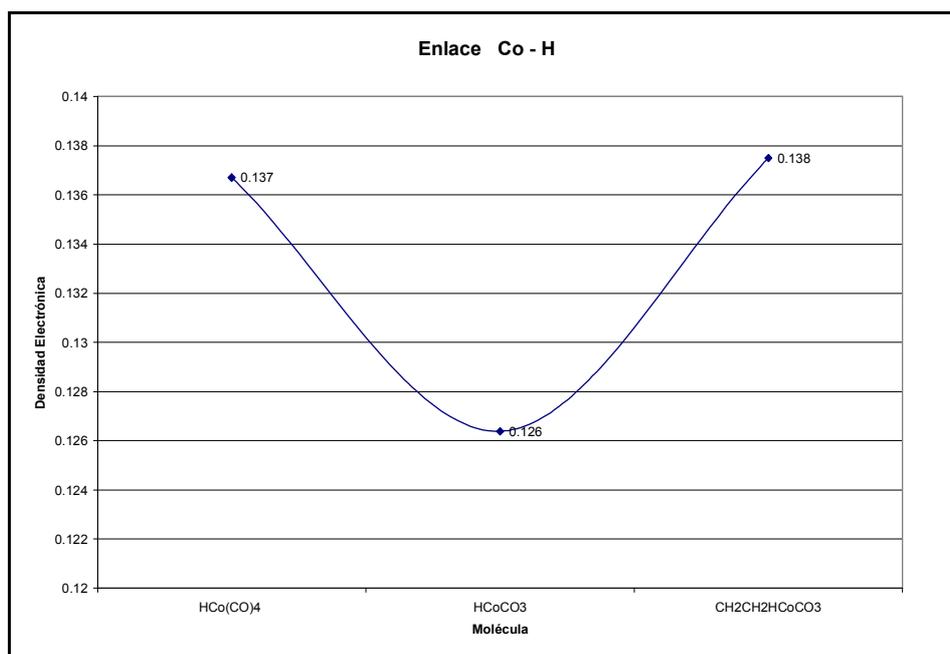
Enlace	R	L	KEG	KEK	VIR
Co - C _{ecu}	0.1506	-0.1372	0.1997	0.0625	-0.2621
C - O _{ecu}	0.4863	-0.0395	0.9534	0.9139	-1.8673
Co - C _{ax}	0.1288	-0.1348	0.1794	0.0446	-0.2240
C - O _{ax}	0.4906	-0.0457	0.9703	0.9246	-1.8949
Co - C	0.1454	-0.0545	0.1188	0.0643	-0.1830
C - O	0.4407	0.0415	0.7618	0.8033	-1.5651
C - CH ₂	0.2197	0.0951	0.0583	0.1534	-0.2117
C - H	0.2841	0.2575	0.0434	0.3009	-0.3442
CH ₂ - CH ₃	0.2359	0.1219	0.0562	0.1781	-0.2342
C - H	0.2833	0.2570	0.0435	0.3006	-0.3441
C - H	0.2826	0.2560	0.0437	0.2997	-0.3434

De las tablas 5.3.3 a 5.3.7 se observa un comportamiento común para los enlaces del átomo de cobalto a partir de los datos de los PCE. Los enlaces de Co están en un estado intermedio entre enlaces de capa cerrada y de capa compartida. Los valores de densidad son menores a los esperados para capa compartida y mayor a los de capa cerrada como se concluye de la tabla 5.3.6. El laplaciano es positivo (Lap negativo) que indica una deficiencia de densidad electrónica en la región de enlace como en el caso de los enlaces de capa cerrada. Finalmente la energía en el enlace H ($H=KEG+VIR$) es negativa, es decir la contribución VIR, siempre negativa, domina a KEG siempre positiva. La energía potencial domina la formación de los enlaces de cobalto. Los enlaces de Co se pueden clasificar como un tipo de transición entre los tipos de capa cerrada y capa compartida. Los enlaces CO de los ligantes de carbonilo cae en la misma clasificación. Se observa que la densidad en el enlace C-O disminuye con respecto al ligante aislado, de la misma manera el laplaciano resulta ser más positivo y la energía en

el punto crítico se presenta un cambio importante por la interacción con el átomo de cobalto.

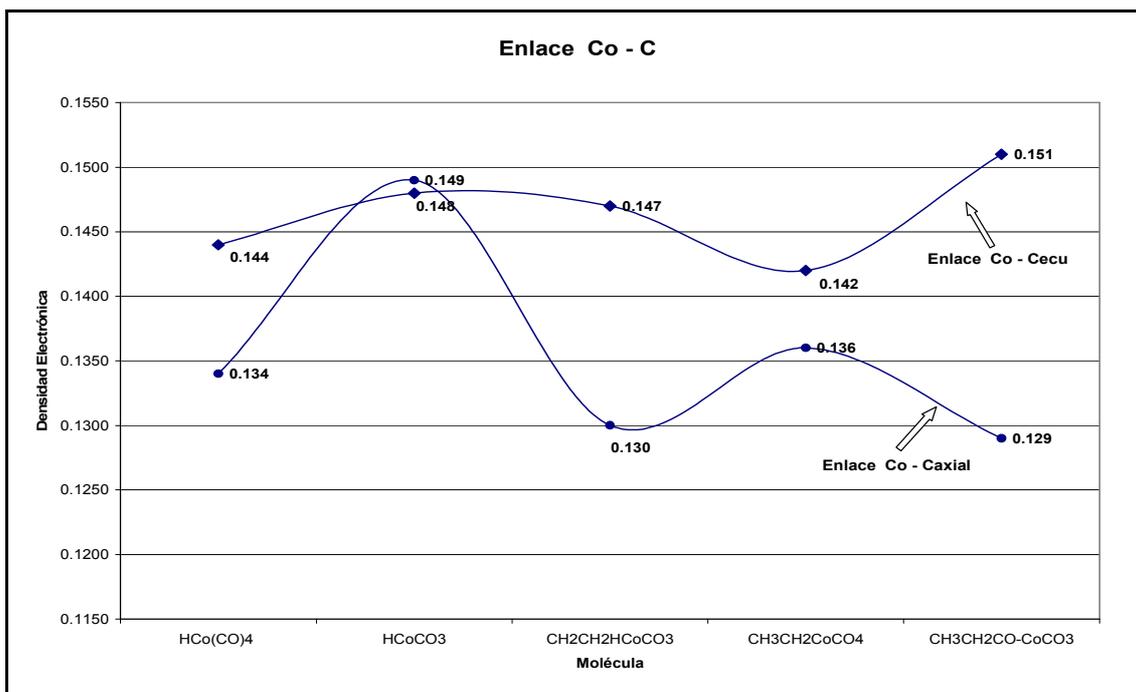
A continuación se estudian las variaciones de la densidad y el laplaciano de la densidad en cada uno de los enlaces que son de interés para el estudio del ciclo catalítico.

Los enlaces que se contemplaron para este análisis son los siguientes: Co – H, Co – C_{ecu}, y Co - C_{ax}.



Gráfica 5.3.1

De acuerdo a lo que se puede apreciar de la gráfica anterior podemos identificar una disminución muy considerable en la densidad electrónica del enlace Co – H presente en la molécula HCoCO₃ comparado con los valores obtenidos para las otras dos moléculas del ciclo catalítico que presentan este enlace. De hecho, inicialmente se tiene un valor de la densidad de 0.137 para la molécula HCo(CO)₄ y posteriormente una disminución en dicho valor para la molécula HCoCO₃ el cual es de 0.126 unidades y posteriormente un aumento en el valor de la densidad a 0.138 unidades presente en el enlace Co – H de la molécula CH₂CH₂HCoCO₃.



Gráfica 5.3.2

En la gráfica 5.3.2 podemos observar que los cambios en la densidad electrónica para el enlace Co-C_{ecu}, el cuál se encuentra presente en todas las moléculas que conforman el ciclo, son muy notorios. Primeramente se tiene un valor inicial de la densidad de 0.144 para dichos enlaces presentes en la molécula HCo(CO)₄, después un valor de 0.148 en la densidad de los enlaces Co-C_{ecu} de la molécula HCoCO₃, posteriormente el valor de la densidad va disminuyendo hasta alcanzar un mínimo, dicho valor es de 0.142 en los enlaces Co-C_{ecu} de la molécula CH₃CH₂CoCO₄.

En los enlaces Co - C_{ax} la tendencia en los valores obtenidos de la densidad es distinta a lo observado en los enlaces Co - C_{ecu}, pues aquí se puede ver que se tiene un valor inicial de la densidad de 0.134 en la molécula HCo(CO)₄, posteriormente se tiene un valor máximo de 0.149 en la molécula HCoCO₃. Después de llegar a este punto máximo se tiene una disminución de la densidad para los enlaces de la molécula CH₂CH₂HCoCO₃, dicho valor es de 0.130, pero para los enlaces de la siguiente molécula del ciclo CH₃CH₂CoCO₄ se tiene un aumento en el valor de la densidad, el cuál es de 0.136 para que finalmente se tenga un valor de 0.129 para los enlaces de la molécula CH₃CH₂CO-CoCO₃.

Es interesante la tendencia que sigue la densidad de cada enlace. En la molécula inicial la diferenciación entre axial y ecuatorial es muy clara pero en la molécula HCoCO₃ esta diferencia se pierde. En las siguientes moléculas la densidad en los dos enlaces sigue

tendencias contrarias. Si comparamos el comportamiento de las distancias con la densidad en los enlaces Co-CO encontramos una relación inversa (ver tablas 5.1.2 y 5.3.2). A mayor distancia menor densidad y la diferenciación axial ecuatorial sigue la misma tendencia. Aunque esta relación no es universal.^{vii}

5.4 Mapas de densidad y superficies interatómicas

La densidad electrónica al ser una función del tipo $\rho = \rho(x,y,z)$ necesita ser trazada en cuatro dimensiones, lo cual no es posible visualizar. Por tal motivo se usan mapas de superficies constantes, donde $\rho = \rho(x,y,z) = cte$. La capa más externa que comúnmente se traza es la de $\rho = 0.001$ que contiene más del 98% de la densidad electrónica de la molécula.

A continuación se presentan las superficies obtenidas de densidad de cuatro moléculas del ciclo catalítico:

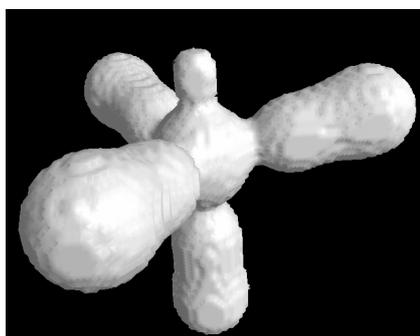


Figura 5.4.1 HCoCO₄



Figura 5.4.2 HCoCO₃

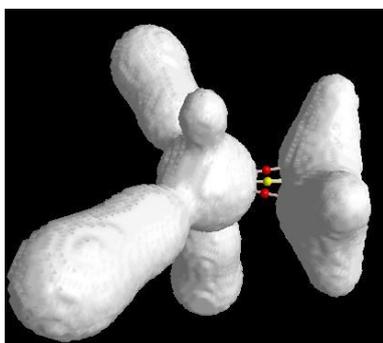


Figura 5.4.2 CH₂CH₂HCo(CO)₃



Figura 5.4.3 CH₃CH₂CO-Co(CO)₃

Si se traza la densidad alrededor de un átomo se obtiene la SIA (Superficie Interatómica), que dependiendo de la estructura va a presentar ciertas características particulares. Se trazó alrededor del metal, y pudimos observar que en general la superficie Co - CO es plana y la superficie Co-H es cóncava, como se podrá observar con mayor claridad en la figura 5.4.4.

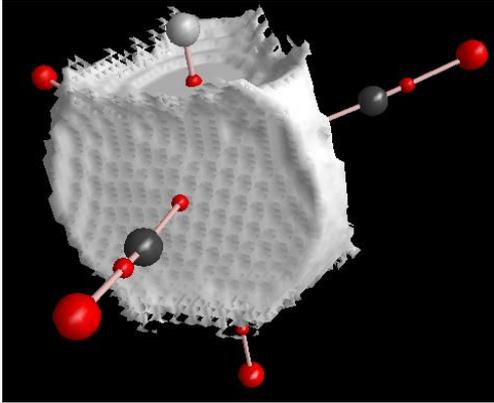


Figura 5.4.4. Molécula $\text{HCo}(\text{CO})_4$

En la figura 5.5.4 se puede observar con claridad la superficie interatómica que envuelve al átomo de cobalto.

En la parte superior donde se encuentra el hidruro, se observa como la superficie interatómica presenta una concavidad más o menos pronunciada, mientras que con respecto a los grupos CO es plana.

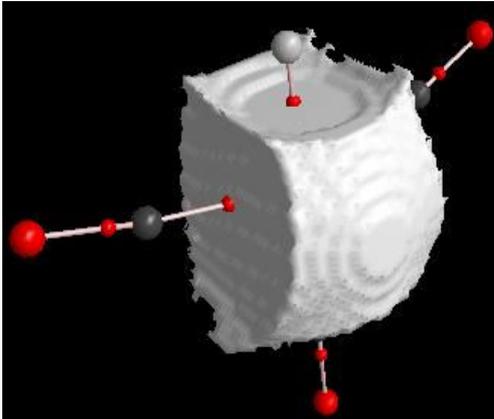


Figura 5.4.5. Molécula $\text{HCo}(\text{CO})_3$

El mismo efecto se puede apreciar en esta imagen de la segunda molécula del ciclo, donde se puede observar una superficie convexa en la región no enlaza, una superficie en forma cóncava justamente en el enlace Co - H y secciones planas entre el CO y el Co.

Lo más interesante que se observa en la figura 5.5.6 es la forma de la superficie interatómica entre el etileno que se añadió a la molécula de $\text{HCo}(\text{CO})_3$, la cual es convexa.

La presencia de los carbonos del etileno causan este efecto en el metal.

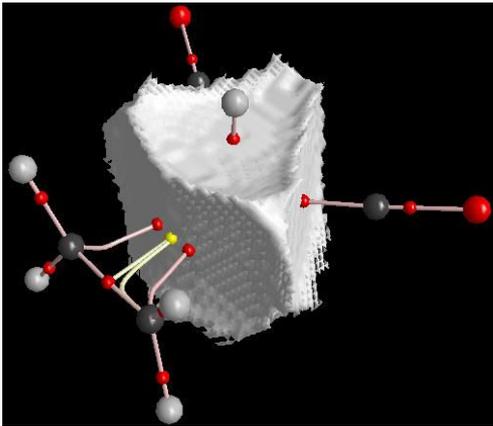


Figura 5.4.6. Molécula $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HCo}(\text{CO})_3$

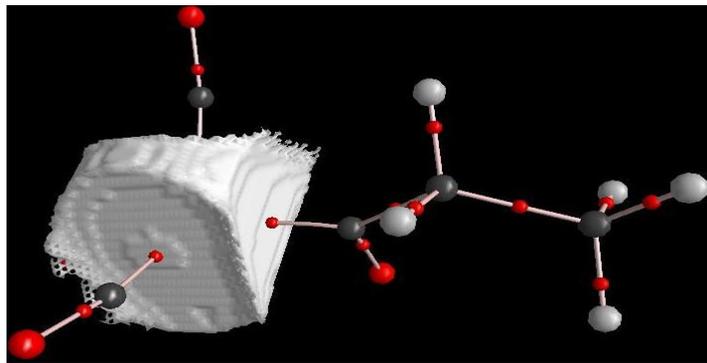


Figura 5.4.7. Molécula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO-Co}(\text{CO})_3$

Por último podemos ver que en figura 4, la superficie interatómica entre el metal Co y el grupo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$ es cóncava, además las superficies interatómicas entre el metal y los grupos CO siguen siendo planas.

Estas superficies son las que definen al cobalto dentro de las moléculas y dentro de la cual se realiza la integración de propiedades.

La forma de la SIA es característica del tipo de enlace y es sensible al ambiente del enlace. Se han desarrollado métodos matemáticos para caracterizar la curvatura de las SIA y relacionarlas con los enlaces en los que se encuentra.^{viii} En la tabla 5.4.1 se presentan los valores K (integración gaussiana de la curvatura) y de las propiedades de los puntos críticos de moléculas saturadas de hidrógeno del segundo periodo.

Tabla 5.4.1.

Molécula	K	ρ	$\nabla^2\rho$	$q(\text{H})$
LiH	-0.1005	0.039	+0.1420	-0.9040
BeH ₂	-0.2427	0.0971	+0.2225	-0.8511
BH ₃	-0.1780	0.1862	-0.3180	-0.6960

CH ₄	+0.1019	0.2837	-1.0436	-0.0354
NH ₃	+0.3510	0.3552	-1.9089	+0.3550
H ₂ O	+1.5433	0.3883	-3.0992	+0.6322
HF	+3.5514	0.3945	-3.8718	+0.7765

Las superficies interatómicas de las primeras siete moléculas se muestran en la figura **. Se observa que los compuestos llamados hidruros LiH, BeH₂, BH₃ muestran una SIA curva hacia al átomo no-hidrógeno. La curvatura más grande se observa en el BeH₂. El CH₄ es un sistema interesante, ya que manra el cambio en el signo de la curvatura. Conforme se acerca uno al HF se incrementa la curvatura que muestra la dirección hacia el hidrógeno. En general hay una relación entre la carga del hidrógeno y la curvatura, excepto para el metano, aunque hay que tener en cuenta que la carga del hidrógeno en este caso es muy pequeña. La superficie interatómica se curva hacia el átomo con mayor población electrónica. En la figura se observa que conforme el hidrógeno pierde población electrónica pasa de tener una superficie cóncava a una convexa.

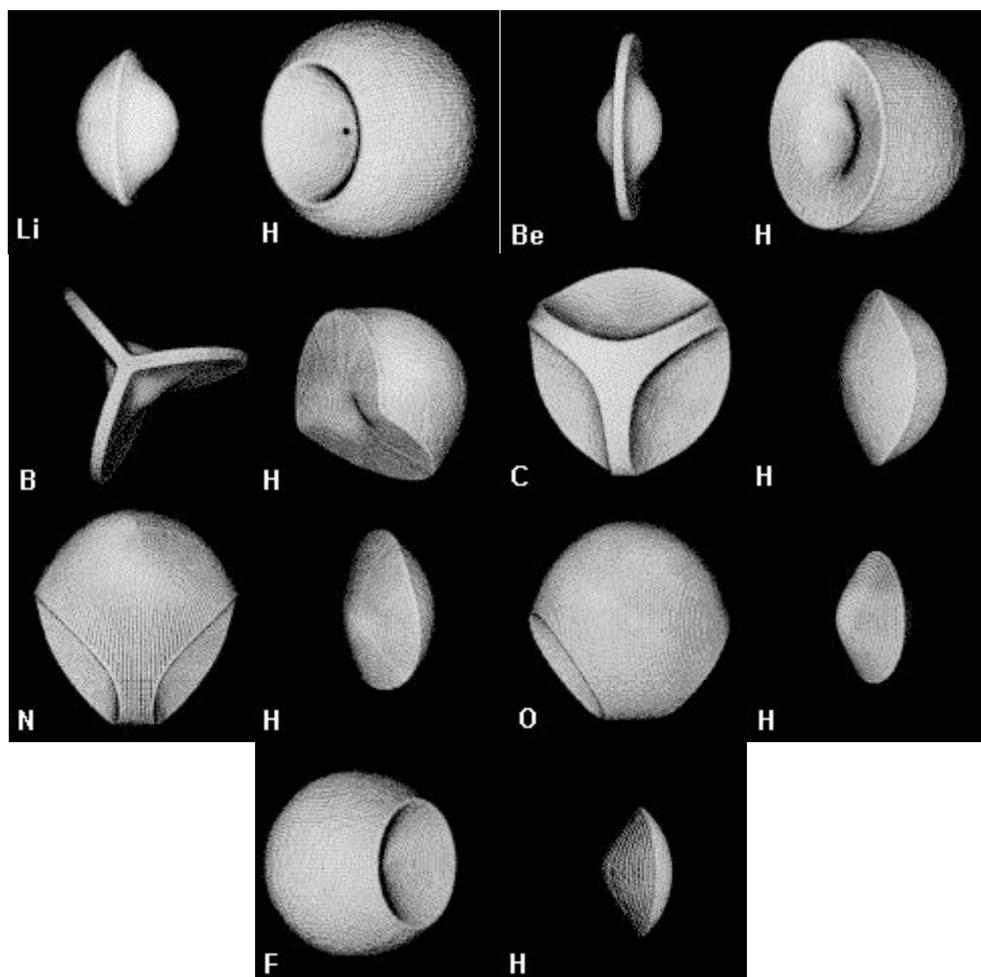


Figura 5.4.8. Superficies interatómicas de los compuestos saturados de hidrógeno del segundo periodo.

A partir de lo anterior se pueden comparar los hidruros del segundo periodo con los hidruros metálicos en este caso de cobalto. Se observa que la curvatura del hidruro cobalto es opuesta a de los hidruros del segundo periodo, con la curvatura hacia el hidruro. Desafortunadamente no se cuenta con el programa que mide la curvatura de la superficie. Esta tendencia relaciona la forma de la superficie interatómica con el tipo de enlace en el que participa y la población electrónica de los átomos involucrados.

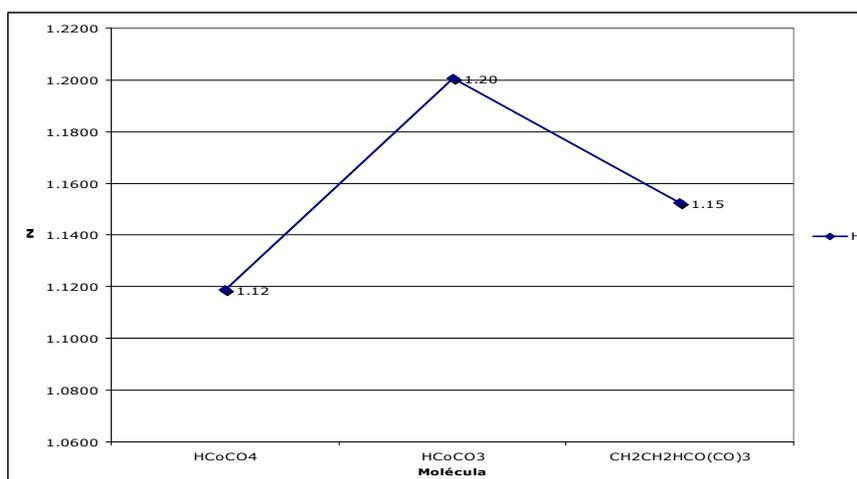
En el caso de los intermediarios del proceso catalítico se puede encontrar las siguientes relaciones. La superficie interatómica entre el metal y el H concuerda con el hecho de que el átomo de H tiene una carga de -0.12, situación intermedia entre las características de la superficie interatómica que presentan el BH_3 y el CH_4 . El carácter de hidruro del H en el complejo es muy pequeño. En los siguientes dos intermediarios se observa una disminución y después un aumento en la curvatura de la superficie interatómica Co-H, que concuerda con un aumento y una disminución en la población electrónica del hidrógeno.

5.5 Propiedades atómicas.

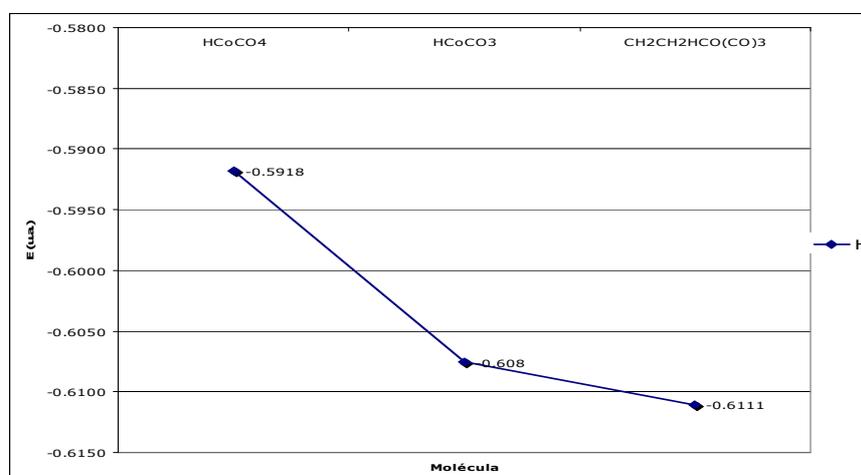
A partir de la definición de la superficie interatómica se puede realizar el cálculo de las propiedades atómicas integrando el volumen englobado en la superficie interatómica. En la figura 5.5.1 se muestra la evolución durante el ciclo de la población electrónica atómica y de la energía atómica del hidruro, cobalto y los ligantes CO axial y ecuatorial. En las figuras se pueden observar tendencias en cada uno de los átomos o grupos. En el ligante CO se encuentra que a una mayor población electrónica existe una mayor estabilidad del ligante. En el caso del átomo de cobalto se encuentra que a mayor población electrónica menor estabilidad del átomo. Esta relación población-energía presenta una correlación lineal de 0.96. Pero en el caso del hidruro hay una relación clara entre la población y la energía. Hay que hacer notar que el perfil de energía del átomo de cobalto reproduce el comportamiento de la energía total del ciclo catalítico. Se puede decir que la contribución energética del Co es determinante en el comportamiento de la energía molecular.

Los tres primeros intermediarios en el ciclo son los que provocan mayores cambios de energía y es interesante estudiar los cambios de población electrónica en estos pasos. Al pasar de $\text{HCo}(\text{CO})_4$ a $\text{HCo}(\text{CO})_3$ se observa que hay una transferencia electrónica de los ligantes CO ecuatoriales al hidruro, cobalto y al ligante CO axial para compensar la pérdida de un ligante CO ecuatorial. En el siguiente paso se nota que la transferencia del hidruro, del cobalto y los ligantes CO ecuatorial de 0.13 electrones hacia el CO axial y la olefina coordinada.

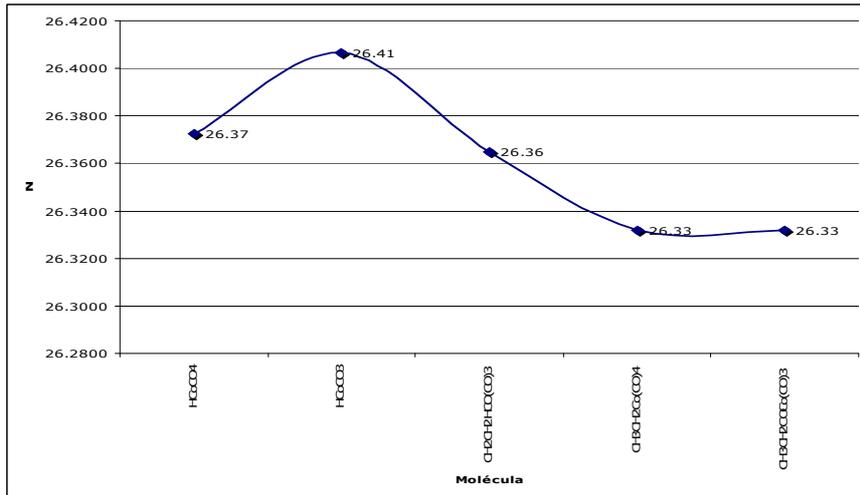
Figura 5.5.1 Variación de la población y la energía atómica de los respectivos grupos.



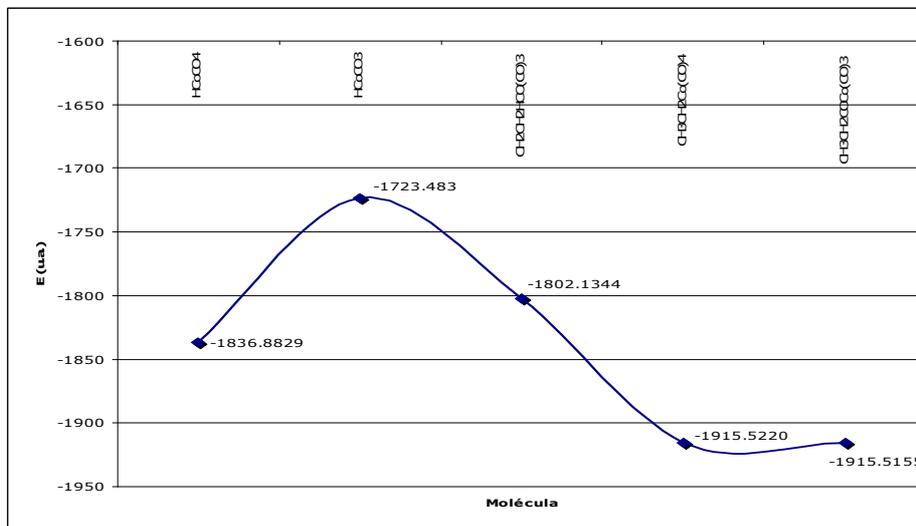
a) Población de H



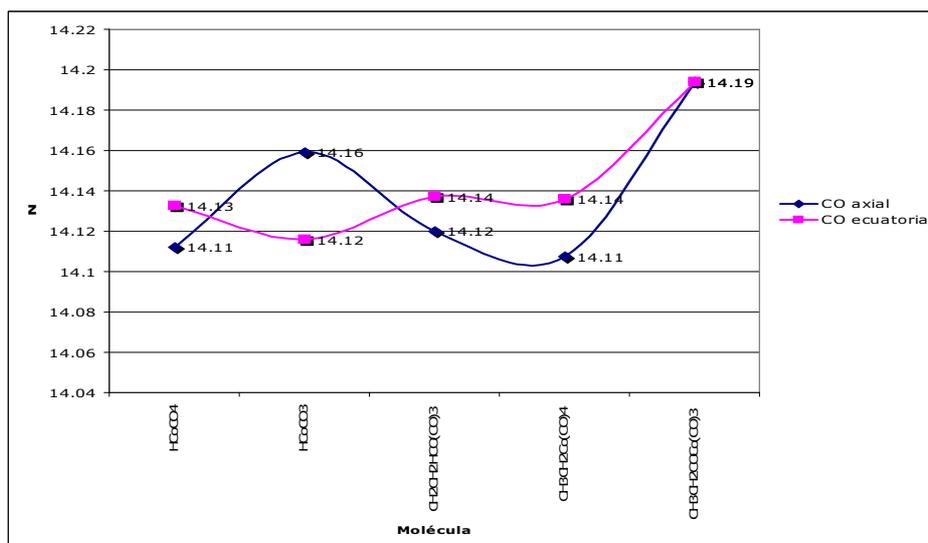
b) Energía de H



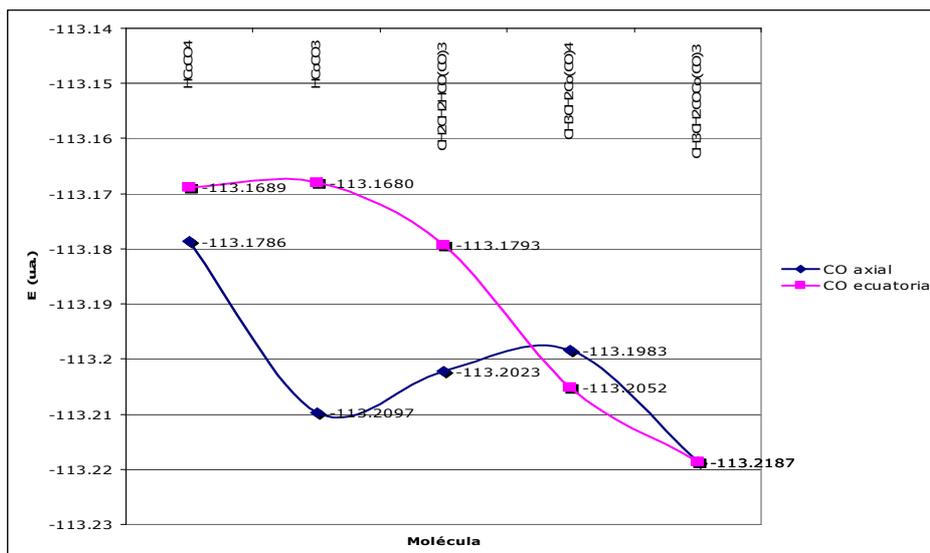
c) Población de Co



d) Energía de Co



e) Población de CO



f) Energía de CO

5.6 Mapas del laplaciano

A. Moléculas

A continuación se describen las características del laplaciano dentro del ciclo catalítico. Se presentan figuras donde el contorno tenue que envuelve a la molécula por completo es la densidad electrónica y las capas internas, con color más oscuro y de formas singulares pero muy bien definidas representan el laplaciano de la densidad.

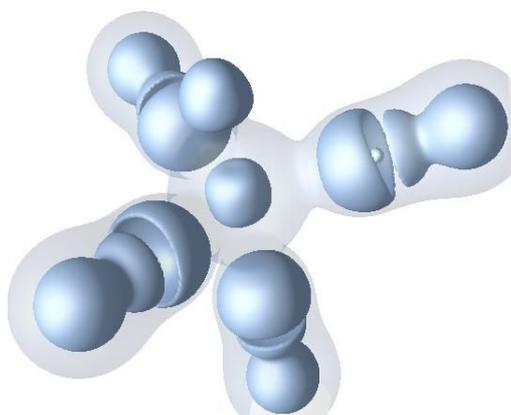


Figura 5.6.1. HCoCO₄

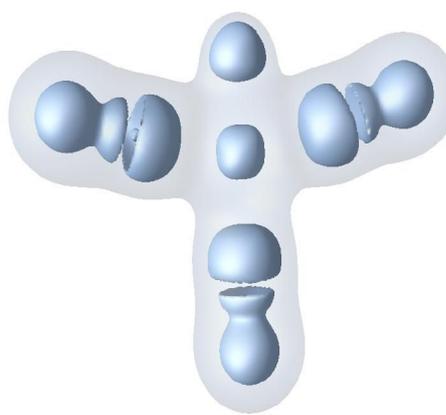


Figura 5.6.2. HCoCO₃

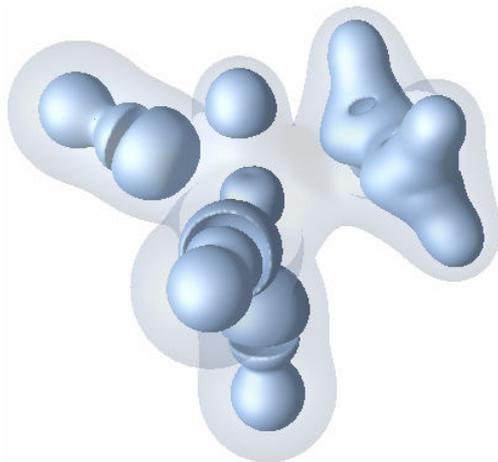


Figura 5.6.3. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HCo}(\text{CO})_3$

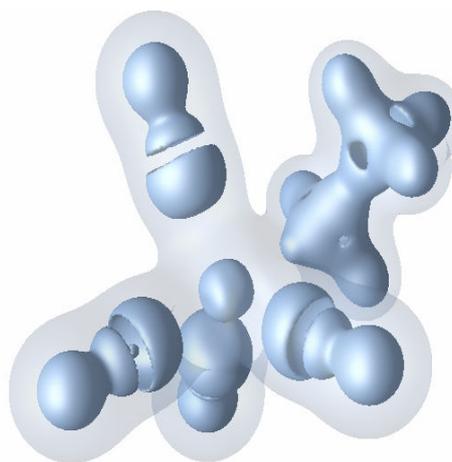


Figura 5.6.4. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{H CO}(\text{CO})_4$

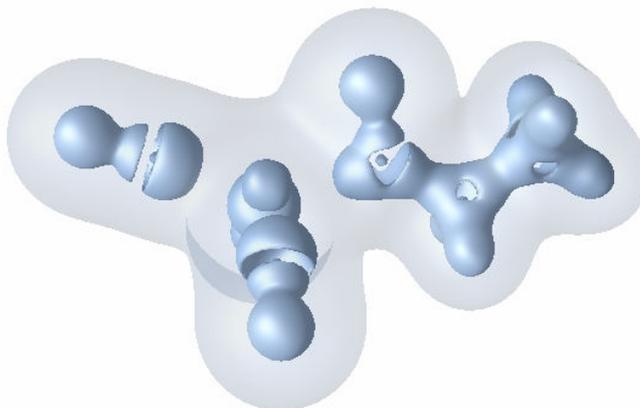


Figura 5.6.5. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO-Co}(\text{CO})_3$

Con las imágenes antes mostradas, podemos conocer en qué regiones de las moléculas se localizan sitios electrofílicos **E** (sitios donde hay deficiencia de electrones) y nucleofílicos **Nu** (sitios donde exista una acumulación de electrones)

Para poder visualizar lo mencionado se muestra la siguiente figura; donde se ve el par de electrones localizado en el carbono del CO como una acumulación de densidad electrónica y por tanto es un sitio nucleofílico, mientras que el grupo acilo presenta una deficiencia electrónica en el carbono del carbonilo y por tanto es un sitio electrofílico.

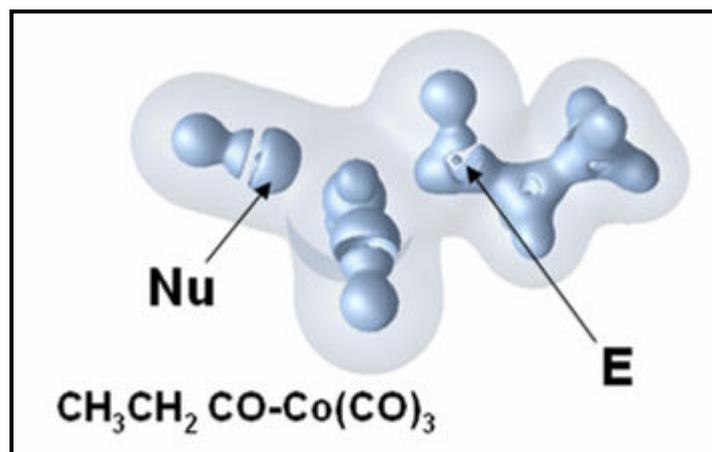


Figura 5.6.6.

En todas las figuras anteriores se observa que todos los ligantes presentan una acumulación de densidad dirigida hacia el átomo de cobalto.

B. Cobalto

Una forma de observar lo que realmente sucede en el átomo de cobalto es mediante la información que nos arroja el laplaciano de la densidad y para ello se obtuvieron las siguientes imágenes que nos muestran en distintos ángulos o perspectivas sobre lo que sucede al interior del metal.

Molécula: HCoCO₄

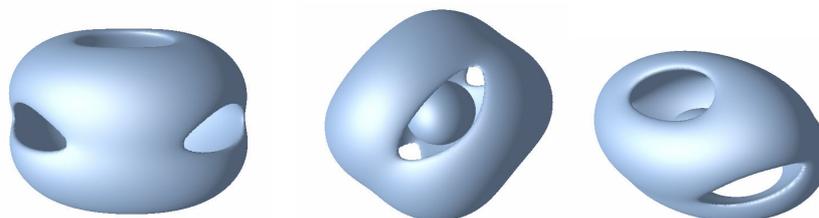


Figura 5.6.7. Laplaciano de la densidad electrónica

Molécula: HCoCO₃

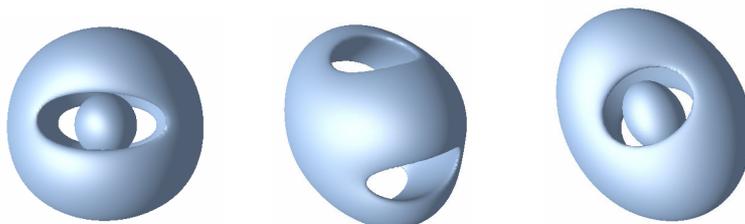


Figura 5.6.8. Laplaciano de la densidad electrónica

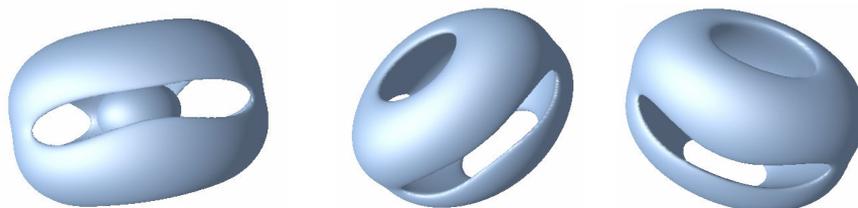


Figura 5.6.9. Laplaciano de la densidad electrónica

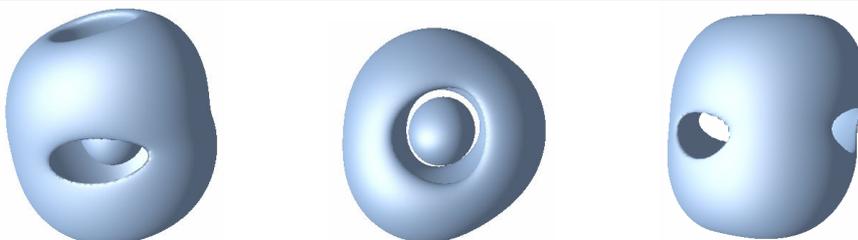


Figura 5.6.10. Laplaciano de la densidad electrónica

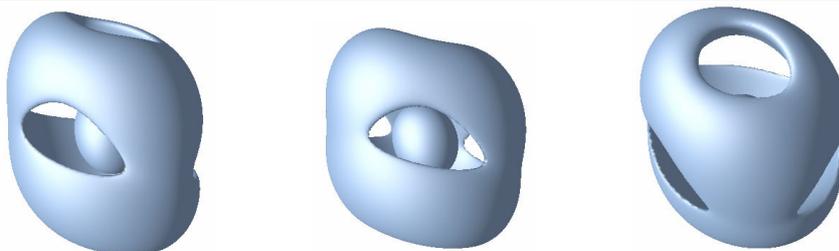


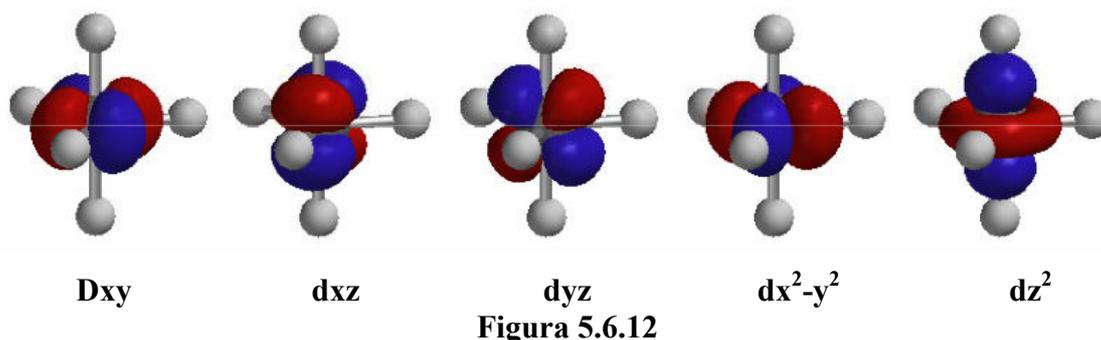
Figura 5.6.11. Laplaciano de la densidad electrónica

En cada una de las imágenes se puede notar que existen sitios nucleofílicos y electrofílicos en el átomo de cobalto y éstos son diferentes para cada una de las moléculas del ciclo, debido a la presencia de los diversos grupos que se fueron añadiendo o desprendiendo del metal de acuerdo a la secuencia del ciclo catalítico de hidroformilación de olefinas. El laplaciano de la densidad muestra una región de core en

el centro y en la parte exterior se muestra la manera en la que se distribuyen los electrones de valencia.

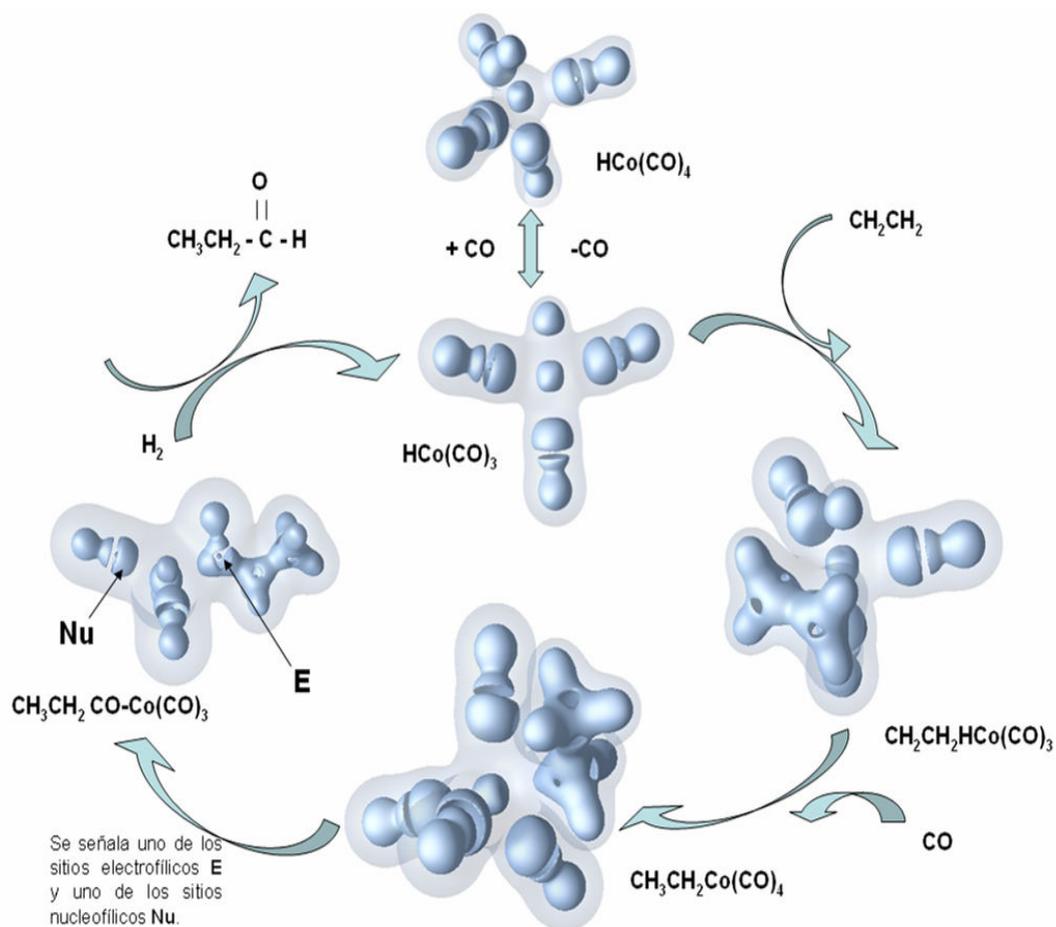
Si tomamos como ejemplo a la molécula $\text{HCo(CO)}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, que tiene una geometría bipirámide trigonal, esta distribución reproduce el comportamiento descrito por la teoría del campo cristalino. Esta teoría explica como la presencia de los ligantes afecta a los orbitales d del átomo central metálico del complejo. Al acercarse los ligantes, los seis orbitales d se dividen en tres grupos, dos de menor energía (d_{xz} , d_{yz}), dos de energía intermedia (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) y uno más de mayor energía (d_{z^2}). Los primeros son ocupados por los electrones del metal, mientras que el último no está ocupado y su dirección coincide con la posición de los metales. (Ver figura 5.6.12).

Se puede observar que el orbital vacío d_{z^2} coincide con la deficiencia de carga en la regiones axiales del metal. Esta deficiencia coincide con la acumulación de carga del hidruro y un ligante de CO. Como se observa en las figuras de los mapas del laplaciano de la densidad.



Finalmente se presenta el ciclo completo, mostrando gráficamente para cada molécula del ciclo catalítico, las propiedades que hemos mencionado anteriormente del laplaciano de la densidad.

Figura 5.6.13. Ciclo de Hidroformilación de olefinas



ⁱ Torrent M.; Sola, M.; Frenking, G.; Chem. Rev. 2000, 100, 439.

ⁱⁱ Daniel, C.; Hyla-Kryspin, I.; Demuynck, J.; Veillard, A. J. Noouv. J. Chim. **1985**, 9, 582.

ⁱⁱⁱ Antolovic, D.; Davidson, E. R. J. Chem. Phys. **1988**, 88, 4967.

^{iv} Ziegler, T.; Cavallo, L.; Bérce, A. Organometallics **1993**, 12, 3586.

^v Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Wu, G.-S.; Beller, M.; Jiao, H. J. Phys. Chem. A **2002**, 106, 12161.

^{vi} Bader, R.F.W.; Essén, H. J. Chem. Phys. 80, 1943, **1984**.

^{vii} O'Brien, S. E.; Popelier, P. L. A. Can. J. Chem. 77, 28, **1999**.

^{viii} Pendás, A. M.; Luaña, V. J. Chem. Phys. 119, 7643, **2003**.

5. Conclusiones

Este trabajo de investigación sobre la descripción del comportamiento de las propiedades de la densidad durante el ciclo catalítico de la hidroformilación tiene las siguientes conclusiones:

1. Se evaluaron las propiedades locales de la densidad electrónica. Las gráficas moleculares reproducen las estructuras esperadas. Los enlaces del átomo de Co se clasifican en un estado intermedio entre los enlaces de capa compartida y los de capa cerrada. Los cambios de las propiedades de los puntos críticos durante el ciclo muestra una correspondencia en los cambios de los enlaces Co-H, Co-COax y Co-COec.
2. Se evaluaron las propiedades atómicas. La contribución energética del Co domina el comportamiento energético del ciclo. Se encuentran transferencias de electrones entre los grupos H, Co, COax y el grupo COeq.
3. Al analizar las propiedades del laplaciano de la densidad se encuentra una relación tipo llave cerradura entre el átomo central de Co y los ligantes axiales. La visualización del laplaciano muestra los sitios electrófilicos y nucleofílicos de la molécula. En el $\text{HCo}(\text{CO})_3$ muestra un sitio de deficiencias donde se espera el sitio vacante que se regenera durante el ciclo catalítico.
4. Hasta el momento se han descrito las características de la densidad y su laplaciano durante el ciclo catalítico en sus intermediarios estables, en el futuro se tiene que aplicar este estudio a estados de transición para que se pueda estudiar la selectividad en diferentes tipos de olefinas.

7. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Heck, R. F. *Adv. Organomet. Chem.* **1966**, *4*, 243.
- ² Heck, R. F.; Breslow, D. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023.
- ³ Cuevas, G.; Cortés, F. "Introducción a la química computacional" Fondo de Cultura Económica, México, **2003**.
- ⁴ Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazvay, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanavakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- ⁵ Bader, R.F.W. "Atoms in molecules: a quantum theory" Clarendon Press, Oxford. **1990**.
- ⁶ Cortés-Guzmán, F.; Bader, R.F.W. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 633, **2005**.
- ⁷ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- ⁸ Biegler-König, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T.-H. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317.
- ⁹ <http://www.opendx.org> accesado Septiembre 2006.
- ¹⁰ Torrent M.; Sola, M.; Frenking, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439.
- ¹¹ Daniel, C.; Hyla-Kryspin, I.; Demuynck, J.; Veillard, A. *J. Noouv. J. Chim.* **1985**, *9*, 582.
- ¹² Antolovic, D.; Davidson, E. R. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4967.
- ¹³ Ziegler, T.; Cavallo, L.; Bérces, A. *Organometallics* **1993**, *12*, 3586.
- ¹⁴ Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Wu, G.-S.; Beller, M.; Jiao, H. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12161.
- ¹⁵ Bader, R.F.W.; Essén, H. *J. Chem. Phys.* **80**, 1943, **1984**.
- ¹⁶ O'Brien, S. E.; Popelier, P. L. A. *Can. J. Chem.* **77**, 28, **1999**.
- ¹⁷ Pendás, A. M.; Luaña, V. *J. Chem. Phys.* **119**, 7643, **2003**.