



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DE LA AROMATICIDAD EN
METALOCICLOPENTADIENOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA:

ERIC RICARDO CASIANO GONZÁLEZ

ASESOR:

DR. JOSÉ ENRIQUE BARQUERA LOZADA

Ciudad Universitaria, CDMX. 2020





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Profesor: Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez
VOCAL: Profesor: Fernando Colmenares Landin
SECRETARIO: Profesor: José Enrique Barquera Lozada
1er SUPLENTE: Profesor: Luis Emilio Orgaz Baque
2ndo SUPLENTE: Profesor: José Eduardo Barrios Vargas

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
Departamento de Fisicoquímica, Instituto de Química, UNAM

ASESOR:
Dr. José Enrique Barquera Lozada

SUSTENTANTE:
Eric Ricardo Casiano González

Dedicatoria

A mis padres Álvaro y Leticia. Gracias por ese techo, gracias por esa moneda, gracias por esa hogaza de pan, gracias por cada desvelo y cada regaño, gracias por todo ese esfuerzo constante para convertirme en un hombre de bien. Puede que no sean los padres perfectos porque si lo fueran, no les hubiera aprendido todo lo que les aprendí.

A mi hermano Cristian. Cuando llegaste, trajiste contigo una luz nueva. Esta lucha sin ti no tendría sentido. A mis Abuelos, José, Lucía, Luis y Ángela. A toda mi familia que ha sido parte sustancial de mi crecimiento como persona y ser humano. Gracias por ser esa fuente de historias, sabiduría y ese ejemplo de vida. Este triunfo también es de ustedes.

A todos los profesores que han formado parte de mi educación; a los profesores Gustavo Garduño, Alberto Colín, Alejandro Pisanty y Emilio Orgaz por sus consejos, su tiempo y ser un ejemplo de profesionistas, científicos y seres humanos.

“Si he mirado lejos, es porque he subido a hombros de gigantes” - Isaac Newton.

Al Doctor José Enrique Barquera Lozada por la confianza y asesoría en la realización este trabajo, su enseñanza, sus consejos, su tiempo, paciencia y ejemplo.

A mis amigos y todas las personas que han formado parte de mi vida. Gracias por enseñarme tantas cosas, gracias por criticarme, gracias por hacerme caer y por brindarme su mano cuando la necesitaba. Gracias por ser esa risa, ese llanto, esos momentos preciosos. Gracias por llenar de motivos cada día.

*“Esos amores, son las gotas del perfume de la vida,
el comienzo y el final de cada día,
la llegada del amor o despedida.”
-Julio Iglesias*

Para Lucía.
Hoy llego donde te prometí llegar.
Cada letra que empuñé fue gracias a la fuerza que me diste.
En cada momento donde me detuve, tú me diste impulso.
Hoy saldará mi deuda.

Agradecimientos

A la DGTIC. Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-304 y al equipo de supercómputo de la UNAM por el tiempo de cómputo brindado y a CONACYT ciencia básica CB284373.

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en:
SIMPOSIO INTERNO DEL INSTITUTO DE QUÍMICA
“Theoretical study of aromaticity of metallacyclopentadienes”
Ricardo Casiano González, Dr. José Enrique Barquera Lozada.
Del 19 al 21 de junio de 2019. Insituto de Química UNAM, México.

Índice general

1. Resumen	1
2. Antecedentes	3
2.1. La aromaticidad y su análisis en sistemas químicos	3
2.1.1. Anillos heterocíclicos organometálicos de cinco miembros. Metalociclopentadienos. Descripción química, importancia y aplicaciones . .	10
2.1.2. Estudio de la aromaticidad en sistemas metalocíclicos	13
3. Marco teórico	17
3.1. Métodos de la química cuántica y computacional	17
3.1.1. Métodos de aproximación para la solución de un sistema de N partículas	19
3.1.2. Teoría de los funcionales de la densidad (DFT)	21
3.1.3. Funcionales de la densidad	26
3.1.4. Conjunto de funciones base	27
3.2. Teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM)	31
3.2.1. Elipticidad e índice de delocalización electrónica	35
3.3. Cálculo de propiedades magnéticas	37
3.4. Flujo de la densidad de corriente electrónica	38
4. Objetivos	40
4.1. Objetivo general	40
4.1.1. Objetivos particulares	40

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	VI
5. Metodología	43
5.1. Optimización de geometría	43
5.2. Evaluación de la aromaticidad en términos del criterio energético. Reacciones isodésmicas y homodésmicas	45
5.3. Evaluación de la aromaticidad en términos del criterio estructural	46
5.4. Evaluación de la aromaticidad en términos del criterio de estructura electrónica	47
5.4.1. Cálculo del flujo de densidad de corriente inducida	47
5.4.2. Análisis cualitativo de orbitales moleculares	50
5.4.3. Elipticidad e índice de delocalización electrónica	52
6. Resultados y Discusión	53
6.1. Evaluación de la aromaticidad en términos estructurales	53
6.1.1. Análisis comparativo de longitudes de enlace	53
6.2. Análisis de la aromaticidad en términos energéticos	56
6.2.1. Energía de estabilización aromática	56
6.3. Evaluación de la aromaticidad en términos de la estructura electrónica	58
6.3.1. Análisis de orbitales moleculares	58
6.3.2. Análisis del flujo de densidad de corriente inducida magnéticamente	59
6.3.3. Elipticidad e índice de delocalización electrónica.	65
7. Conclusiones	75
Anexos	77
A. Optimización de geometrías	77
B. Orbitales Moleculares	84
Bibliografía	91

Capítulo 1

Resumen

La aromaticidad es considerado uno de los conceptos más importantes en la química moderna. El término aromaticidad ha experimentado un enorme progreso desde su primer uso con sentido químico por Kekulé y Erlenmeyer en la segunda mitad del siglo XIX. Originalmente, se le concedía el adjetivo de aromático a las sustancias que presentaban predilección por las reacciones de sustitución con respecto a las de adición; reactividad peculiar para sistemas de hidrocarburos insaturados. En la actualidad, la aromaticidad se sigue acuñando para describir a los sistemas que comparten características en común; las especies aromáticas tienen estructuras cíclicas que se caracterizan por presentar una alta delocalización electrónica la cual les provee de una elevada estabilidad energética, de una eualización en las longitudes de enlace y de un comportamiento magnético particular. A pesar de ser un término de suma importancia, no puede ser medido directamente por métodos físicos o químicos puesto que no es una magnitud bien definida. Su evaluación se realiza de forma indirecta mediante la determinación de diferentes propiedades y respuestas cuyos principios están fundamentados en las características antes mencionadas.

En las últimas décadas, se han logrado grandes avances en esta área. En particular, se han definido nuevos tipos de aromaticidad dentro las cuales se encuentra la metaloaromaticidad.

Los complejos metalocíclicos y en específico los metalociclopentadienos, han recibido mucha atención pues son una clase importante de compuestos organometálicos que juegan un papel importante en transformaciones catalíticas de moléculas orgánicas en síntesis orgánica, química organometálica y química de coordinación.

Desde el punto de vista teórico, el análisis de los metalociclos requiere el eventual análisis de su aromaticidad. Esta evaluación es usualmente realizada a partir del uso de indicadores o criterios que utilizan cantidades y mediciones basadas en parámetros estructurales, energéticos, y electrónicos de estos compuestos. Desafortunadamente, muchos de los métodos tanto teóricos como experimentales disponibles han sido diseñados para cuantificar la aromaticidad en especies orgánicas clásicas y no pueden ser aplicados en su mayoría al estudio de las especies metalocíclicas.

Gracias a los avances de la química cuántica y computacional hoy se cuentan con descriptores de delocalización electrónica y distintas metodologías basadas en los criterios ya mencionados.

De este modo, se pretende evaluar la aromaticidad de los sistemas heterocíclicos organometálicos de cinco miembros bajo los criterios de estabilidad energética utilizando procesos isodésimicos para evaluar la energía de estabilización aromática, el criterio estructural mediante el análisis comparativo de las distancias de enlace de las estructuras optimizadas y finalmente mediante los descriptores de estructura electrónica de los aductos por medio del análisis de los orbitales moleculares y la respuesta de las especies bajo campos magnéticos para cuantificar el flujo de densidad de corriente así como el análisis topológico de la densidad electrónica en términos de la teoría cuántica de átomos en moléculas mediante la determinación y comparación de la elipticidad de los enlaces y el índice de delocalización electrónica dentro del sistema.

Capítulo 2

Antecedentes

“Electrons just wanna have fun”

anónimo

2.1. La aromaticidad y su análisis en sistemas químicos

En 1825, Michael Faraday aisló un compuesto cuyo punto de ebullición es de 80°C a partir de la mezcla del combustible de las lámparas de los faroles del alumbrado público. Diez años después, Eilhard Mitscherlich dedujo la fórmula empírica C_6H_6 de lo que ahora se le conoce como *benceno*. Durante el siglo XIX, se descubrieron otros compuestos relacionados con el benceno de aromas agradables (de ahí su denominación “aromáticos”). Una vez estudiada la estabilidad inusual de los compuestos aromáticos, este término se empezó a aplicar a los compuestos que poseían estas particularidades independientemente de su olor [16, 22, 29].

En términos de la teoría clásica para la aromaticidad, Hückel propuso que *Las estructuras monocíclicas planas conjugadas de hidrocarburos, serán aromáticas siempre y cuando el sistema posea $(4n + 2)$ electrones π* [13].

Este resultado empírico está basado en la ocupación de los electrones π en el diagrama de orbitales moleculares de los anillos cíclicos conjugados (también llamados anulenos).

Un método mnemotécnico desarrollado por Mussolini y Frost conocido como *regla del polígono* es una alternativa práctica para ilustrar la ocupación de los orbitales moleculares

de interés químico de los sistemas cíclicos conjugados. La regla del polígono estipula que “*El diagrama de energía de orbitales moleculares de un sistema cíclico completamente conjugado tiene la misma forma poligonal que la especie*” [10]. Utilizando esto para ilustrar la ocupación electrónica de los orbitales moleculares para el benceno:

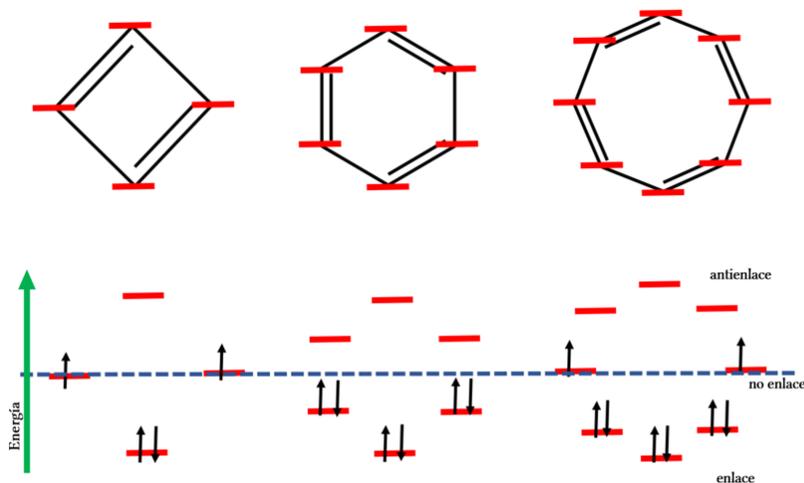


Figura 2.1: Diagramas de Mussolini-Frost para ejemplificar la regla del polígono. De izquierda a derecha: ciclobutadieno, benceno y ciclooctatetraeno

De acuerdo con la regla de Hückel, una especie será aromática siempre y cuando los electrones π cumplan con la regla $4n + 2$ y posean capa cerrada en el diagrama de OMs. Si una especie posee capa abierta en este diagrama y la cantidad de electrones π toma el arreglo $4n$ será considerado *antiaromático* [13].

Las especies aromáticas deberán ser entonces estructuras cíclicas conjugadas que reúnan características particulares consecuentes de la delocalización electrónica; ésta da origen a la alta estabilidad energética, la igualdad en las longitudes de los enlaces, desplazamientos químicos de campo bajo en $^1\text{H-NMR}$, absorciones de alta energía en el espectro UV-Vis, alta simetría en el espectro IR, y presencia de densidades de corriente electrónica inducida por campos magnéticos externos, entre otras [13].

El carácter aromático está asociado con las propiedades del estado fundamental de los compuestos cíclicos con electrones π los cuales son más estables que sus análogos de cadena abierta y tienen longitudes de enlace que se encuentran en las inmediaciones de las distancias de enlaces simples y dobles típicas; además, cuentan con corrientes de anillo de electrones π las cuales son inducidas cuando el sistema está expuesto a campos magnéticos externos, que eventualmente incrementan los valores de susceptibilidad magnética y arrojan valores específicos en desplazamientos químicos en $^1\text{H-NMR}$.

Desde el punto de vista de la reactividad, los compuestos aromáticos exhiben una tendencia a retener su estructura electrónica delocalizada. El término delocalización se puede entender como el resultado de la resonancia entre las diferentes estructuras canónicas promovida por la igualdad de los enlaces en el sistema y como resultado de la fuerte interacción de los electrones π con los sustituyentes (en caso de poseer) [22]. La importancia de la delocalización electrónica en especies aromáticas es de suma importancia pues es empleada como herramienta para construir nuevos indicadores de aromaticidad. El problema central es que tanto la delocalización como la aromaticidad no son observables y por consiguiente no hay una única forma de cuantificarla [14].

Los descriptores de la aromaticidad se clasifican con base en tres criterios principales. El primero está fundamentado en los indicadores de estabilidad energética de los sistemas aromáticos. La utilización de este criterio está asociado al temprano descubrimiento de la baja reactividad del benceno. La estimación numérica de la estabilidad termodinámica definida como *energía de resonancia* (RE) se define como la diferencia energética entre el benceno y el modelo cicloolefínico propuesto por Kekulé llamado 1,3,5-ciclohexatrieno [22].

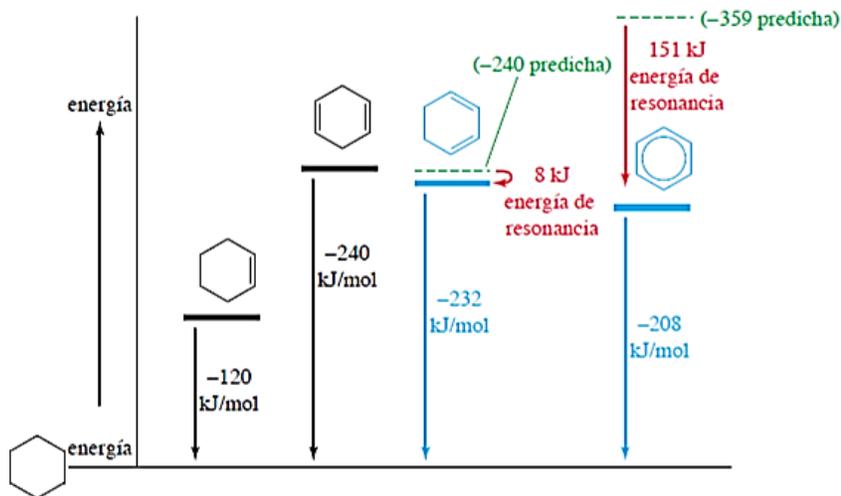


Figura 2.2: Proceso de deshidrogenación del ciclohexano

Los recientes desarrollos en técnicas computacionales y modelos teóricos de la química cuántica ofrecen una excepcional alternativa para emplear métodos químicos avanzados y así evaluar la estabilidad termodinámica de los sistemas aromáticos [22]. Las ideas de las reacciones isodésmicas y homodésmicas dan una buena estimación de la conocida como *energía de estabilización aromática* (ASE, por sus siglas en inglés). Se tratará este método más adelante con más detalle pues forma parte de la metodología utilizada en este trabajo [31].

Otro método para determinar la ASE, viene dado por las llamadas aproximaciones topológicas. En general, estos métodos se utilizan para sistemas muy grandes, no obstante, no toman en cuenta el efecto de los sustituyentes (en caso de haberlos) y suelen utilizarse en estudios que requieren más detalle de la topología de la especie [22].

Existen métodos alternos que evalúan la estabilidad energética de las especies aromáticas. El primero de ellos es la relación exponencial entre la longitud de los enlaces y la energía de enlace. En este, se propone que la longitud de los enlaces puede usarse para calcular la energía de dichos enlaces. A pesar de que provee una buena aproximación, es muy difícil obtener valores representativos de energía.

Otro modelo es el conocido como energía de estabilización de oscilador armónico (*HOSE*, por sus siglas en inglés) la cual está definida como el valor negativo de energía necesaria para deformar la geometría de la molécula aromática en la geometría hipotética de Kekulé.



Figura 2.3: Proceso de deformación de la molécula real a la estructura hipotética de Kekulé

El segundo descriptor de la aromaticidad que está fundamentado en las propiedades estructurales de las especies es uno de los más desarrollados en los últimos años. La calidad de los cálculos teóricos juega un papel de muy alta importancia en este descriptor pues suele ser muy accesible un análisis en pequeñas pero significativas diferencias en la aromaticidad de las especies estudiadas.

Una de las características más relevantes de los compuestos aromáticos es su simetría. Eventualmente, no todos los compuestos aromáticos son simétricos ni todos los compuestos simétricos son aromáticos, sin embargo, la estructura electrónica además de dar pie a la estabilización energética también tiene como consecuencia una igualdad de los enlaces que conforman la estructura cíclica. Vale la pena señalar que la ecualización de las longitudes de los enlaces observados en el benceno y sus derivados está dado por los enlaces σ y no los π . No obstante, las interacciones π dependen de las distancias de unión σ en los anulenos aromáticos. Las manifestaciones de estas singulares propiedades estructurales reflejan características aromáticas en una molécula de manera global o local. Utilizando esta premisa, los descriptores de aromaticidad son métodos que se valen de la evaluación de las propiedades vibracionales y características de la igualdad en los enlaces para cuantificar aromaticidad en sistemas de esta naturaleza [14].

Una de las primeras técnicas basada en los cálculos *ab initio* fue el índice de aromaticidad A_j basado enteramente en la geometría molecular (longitudes de enlace). Este índice, es una función normalizada de la varianza de las longitudes de enlace tomando como referencia el promedio de las longitudes para estimar el decremento de la aromaticidad debido a la alternación de los enlaces dobles y simples.

Matemáticamente [22]:

$$A_j = 1 - \frac{225}{n} \sum \left(1 - \frac{R_r}{R}\right)^2$$

Donde n es el número de enlaces periféricos y R_r y R son los valores de longitud enlace promedio e individual, respectivamente. La constante 225 resulta de las condiciones de normalización para obtener cero para el modelo del benceno de Kekulé y el 1 es para cualquier sistema cuyos enlaces sean iguales en longitud. La limitación de este modelo se debe al hecho de que solo puede aplicarse en hidrocarburos.

Otra aproximación es en la cual, la longitud de los enlaces y la alternación de estos se toma en cuenta. Este modelo se conoce como coeficiente de alternación de enlaces y evalúa la suma de los cuadrados de las diferencias de las longitudes de enlace secuenciales [22].

$$BAC = \sqrt{\sum (R_n - R_{n+1})^2}$$

Donde la suma corre sobre los átomos que conforman el ciclo analizado. La desventaja de este método es que solamente funciona para sistemas monocíclicos, de modo que para sistemas conjugados más complejos el problema se vuelve más complicado, además de eso, no puede utilizarse en sistemas heterocíclicos.

Existen alternativas con un nivel de teoría más elevado. El modelo de aromaticidad de oscilador armónico (HOMA, por sus siglas en inglés), es una aproximación basada en la longitud de enlaces. Este modelo genera un índice -llamado índice HOMA- que difiere de los índices anteriores pues asume como referencia el orden de enlace y no la longitud promedio. Para esto, el modelo de HOMA, utiliza algo denominado longitud de enlace óptima. Matemáticamente:

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2$$

Donde n es el número de enlaces tomados dentro de la suma y α es una constante empírica elegida de manera que el índice HOMA sea cero para la estructura hipotética de Kekulé de enlaces alternados en un sistema genérico. El valor R_{opt} se define como la longitud del enlace C-C para la cual la energía (estimada usando el potencial del oscilador armónico) de compresión a la distancia de doble enlace y la energía de expansión a la distancia de enlace sencillo en el 1,3-butadieno es mínima.

A pesar de que estos índices de aromaticidad pueden ser aplicados tanto para describir la aromaticidad local de un fragmento particular de una molécula o como para descripción global, tienen como desventaja el sobreestimar el carácter aromático en los casos cuando una especie posee la misma longitud en los enlaces. Como se indicó anteriormente, la mayoría de estos índices son aplicables únicamente a sistemas orgánicos y algunos de ellos sufren de no poder evaluar aromaticidad en sistemas heterocíclicos.

El tercer grupo de descriptores de la aromaticidad en un sistema están fundamentados en el análisis de la estructura electrónica y su respuesta bajo perturbaciones magnéticas externas. De acuerdo a lo establecido por Feixas, et. al. (2015) [14], los descriptores de la localización/delocalización electrónica pueden ser reagrupados en tres clases: 1) los calculados a partir de la función de onda, 2) los construidos a partir de la densidad electrónica y sus derivados y 3) los derivados a partir de las matrices de densidad de primer y orden superior [14].

Dentro del primer grupo de indicadores de delocalización, se encuentran el uso de funciones de onda de las estructuras de resonancia y su peso en la combinación lineal para la función de onda total (como lo hace la teoría de enlace valencia), el método BLW (block-localised wavefunction) que mide la delocalización local, el método de densidad de pares, la teoría de orbitales moleculares, el análisis de orbitales de enlace naturales (NBO), etc.

En el segundo grupo de descriptores de delocalización, se encuentran los que analizan el laplaciano de la densidad electrónica $\nabla^2(\rho[r])$, la elipticidad en los enlaces $\varepsilon = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) - 1$, el NCI (noncovalent interaction index), las medidas no homogéneas en la densidad electrónica, el índice de delocalización obtenido a partir del análisis de poblaciones, el estudio del flujo de densidad de corriente eléctrica $J(\rho[r])$, el método de NICS (nuclear-independent chemical shift) entre otros [5].

Por otra parte, los indicadores incluidos dentro del tercer grupo son más abundantes y utilizados debido a la relativa comodidad de analizar pares electrónicos (que involucran pares de coordenadas espaciales). Entre estos se encuentran la función de paridad, el método de Porynov para calcular la población efectiva de electrones desapareados, mapas de densidad de agujeros de Fermi, la medida de dominio de agujeros de Fermi, el laplaciano de la densidad electrónica de intercambio-correlación, etcétera [14].

2.1.1. Anillos heterocíclicos organometálicos de cinco miembros. Metalociclopentadienos. Descripción química, importancia y aplicaciones

En 1979, Thorn y Hoffmann, predijeron la existencia de metalobencenos y metalociclopentadienos a partir de cálculos basados en la extensión de la regla de Hückel para estos sistemas [13]. Los segundos, son tema de este trabajo.

Estas novedosas especies, las cuales son potencialmente utilizadas en catálisis, dispositivos moleculares electrónicos, magnetos moleculares, medicamentos, y otras aplicaciones inimaginables han tenido un vasto desarrollo en lo que a sus estudios y síntesis se refiere. Los metalociclos difieren de las moléculas orgánicas convencionales debido a que no solamente presentan delocalización de electrones π , la aromaticidad de estos sistemas es mucho más compleja. Estos compuestos pueden presentar delocalización electrónica tipo σ , π , δ y ϕ . Además, pueden combinarse diferentes tipos de aromaticidad dando como resultado aromaticidades dobles o triples, lo que recibe el nombre de aromaticidad múltiple. Adicionalmente, estos sistemas pueden presentar aromaticidad local y ser antiaromáticos en otra localidad. [13]

Debido a esto, los indicadores tradicionales de delocalización electrónica no son válidos para discutir la complicada naturaleza aromática de estas especies. Las medidas de aromaticidad para estos han permitido el desarrollo de nuevas técnicas e índices que pueden ser aplicados tanto para estos sistemas como a las moléculas orgánicas tradicionales [13].

Los metalociclos han sido reconocidos como un grupo importante de intermediarios organometálicos en reacciones de oligomerización, polimerización, metátesis de olefinas y alquinos además de su alta selectividad en la formación de enlaces C-C.

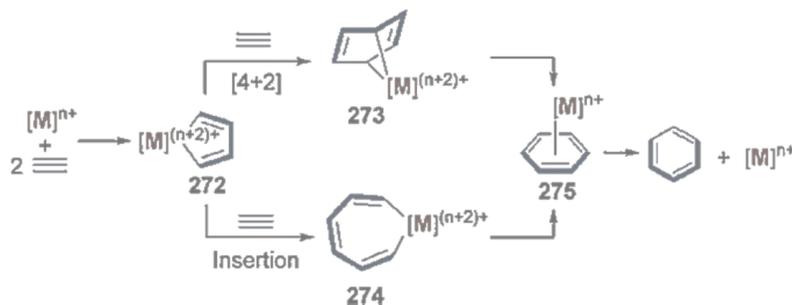


Figura 2.4: Mecanismos posibles de la trimerización de alquinos donde el metalociclopentadieno es identificado como intermediario

En específico, los metalociclopentadienos (MCPs) poseen dos enlaces $M-C_{sp^2}$. A partir del primer ferrociclopentadieno que fue sintetizado con éxito en 1958, la química de los MCPs ha recibido una atención considerable debido a su particular conformación estructural cíclica [25].

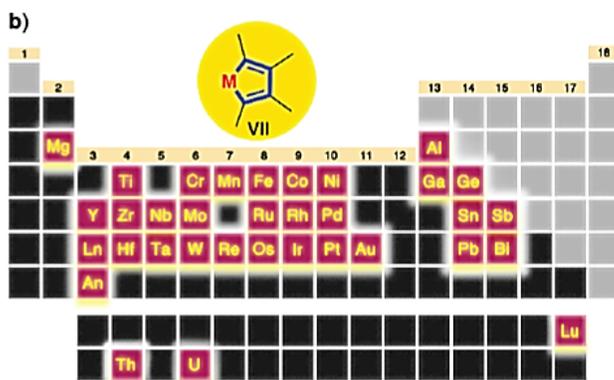


Figura 2.5: Estructura general de los MCPs (en amarillo) y metales de transición y transición interna que han sido utilizados para su síntesis (en púrpura)

Con respecto a la reactividad de los metalociclopentadienos, ésta depende significativamente de [25]:

- La polaridad del enlace $M-Csp^2$
- Electronegatividad del metal
- Entorno de coordinación del centro metálico.

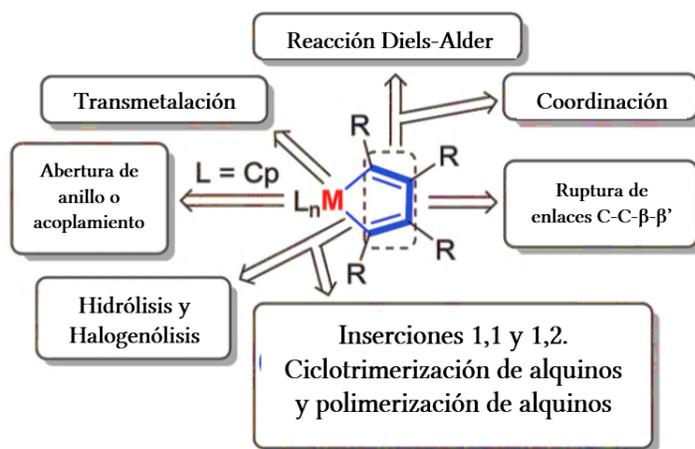


Figura 2.6: Esquema general que muestra las rutas de reactividad de los MCPs.

Hasta la fecha, se han reportado cientos de métodos de síntesis y procesos catalíticos en los cuales los MCPs se involucran de manera directa o bien, son propuestos como intermediarios debido a su relativa estabilidad respecto a las vías alternas por las que pueden suceder dichas vías catalíticas [25].

Uno de los ejemplos más interesantes es el discutido por Dazinger et. al. (2006) [11] el cual discute a cerca de la participación como intermediario del $[\eta^5-CpClRu(C_4H_4)]$ en la síntesis de piridina a partir de dos alquinos y un nitrilo el cual se ilustra a continuación.

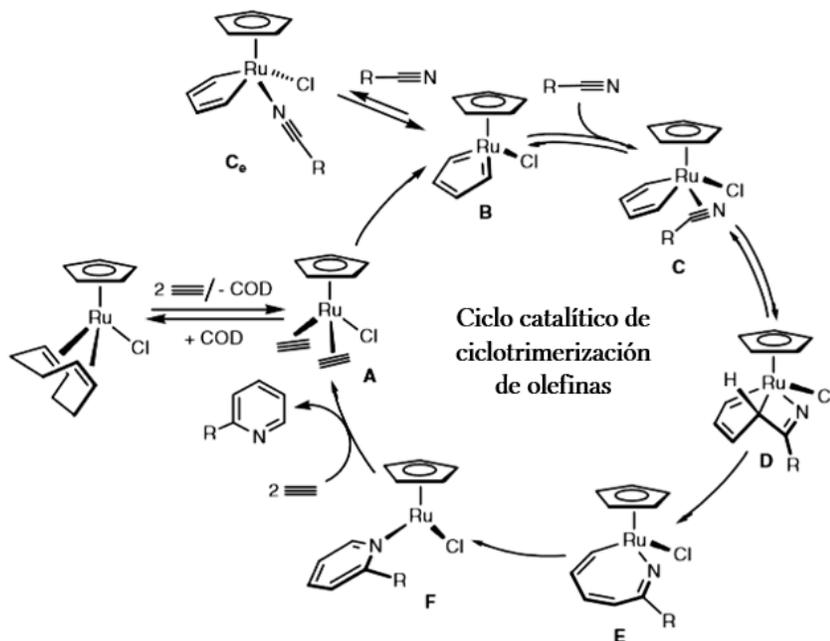


Figura 2.7: Ciclotrimerización de alquinos y nitrilos para la formación de piridina.

Así mismo, Remya y Suresh (2017) [34] reportaron que las energías de activación para la ciclotrimerización de alquinos en la formación de benceno se encuentran entre 25 a 30 kcal mol⁻¹. A pesar de ser barreras energéticas relativamente bajas, estos datos sugieren que hay una estabilización dentro del sistema cíclico la cual es un primer indicio de estabilización por delocalización electrónica.

2.1.2. Estudio de la aromaticidad en sistemas metalocíclicos

Como se ha mencionó anteriormente, otro de los compuestos heretocíclicos organometálicos predichos por Thorn y Hoffmann fueron los metalobencenos. Se han sintetizado y estudiado la estructura y reactividad de metalobencenos de distintos metales de transición. Uno de los avances más grandes en la descripción de estos sistemas es la sugerencia de su aromaticidad; han sido sintetizados y caracterizados experimentalmente y se ha determinado que son estructuras planas y sus ¹H-NMR sugieren una desprotección de los sustituyentes. Por otra parte, exhiben ordenes de enlaces alternados, y prefieren las cicloadiciones [4 + 2] como si fueran simplemente metalociclohexatrienos. Estas características

tienen a estos sistemas en el limbo entre aromáticos y no aromáticos [23].

Para el caso de los metalobencenos, se han calculado los orbitales moleculares y las energías relativas de estos bajo diferentes niveles de teoría. A continuación se presenta un esquema del acomodo relativo de las interacciones π más significativas propuestas para los orbitales moleculares de los metalobencenos. De acuerdo con Wright (2017) [38] estos sistemas presentan 4 tipos de interacciones π que son combinaciones entre los orbitales del centro metálico con la simetría adecuada y los orbitales π de los átomos de carbono del anillo unidos la centro metálico.

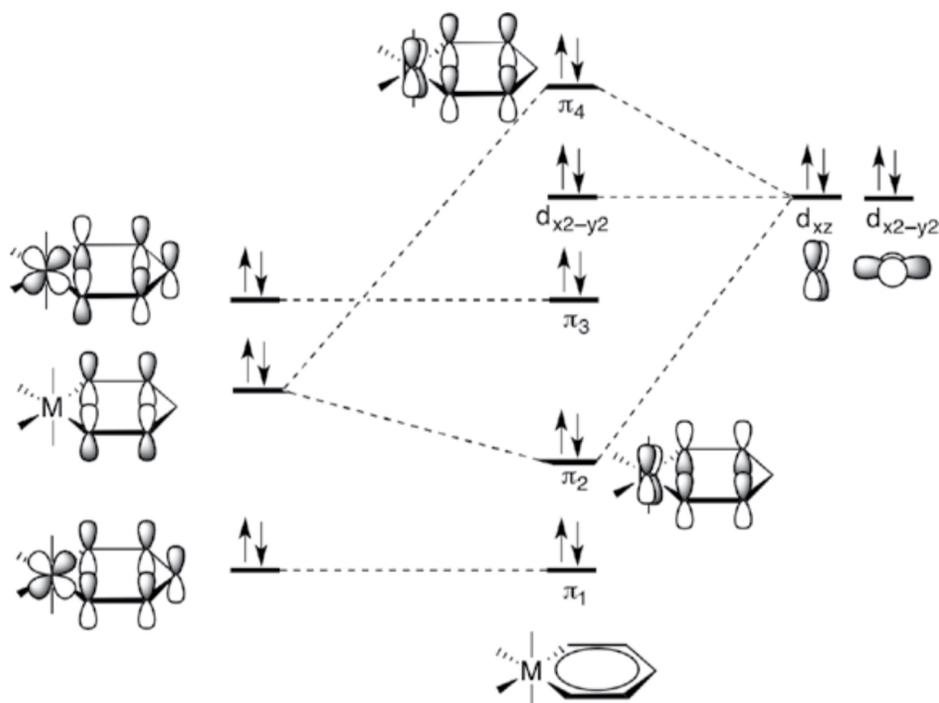


Figura 2.8: Diagrama que relaciona las interacciones de los orbitales del centro metálico y el anillo de átomos de carbono en metalobencenos.

La figura 2.8 puede interpretarse de la siguiente manera. Del lado izquierdo se puede visualizar el centro metálico con el orbital d de simetría adecuada para llevar a cabo el traslape con el anillo de carbonos. En la parte superior izquierda, se encuentra el orbital de antienlace del metal con el anillo (π_3), la parte central es la de no enlace y la parte inferior es la de enlace, esta última brinda el traslape necesario para obtener el orbital molecular de conjugación (π_1). Una vez dadas las situaciones anteriores, el orbital de no enlace (parte

central del lado izquierdo de la figura 2.8) presenta una disposición de orbitales los cuales pueden presentar interacciones tipo π_{p-d} -con el orbital d_{xz} , por ejemplo- de enlace (π_2) y de antienlace (π_4) [38].

En lo que respecta al efecto de los ligantes, se ha reportado que aquellos con naturaleza aceptora π en posición *trans* a los enlaces M-C favorecen las estructuras planas y por otra parte, ligantes donadores σ y π favorecen la pérdida de planaridad en la misma posición [38].

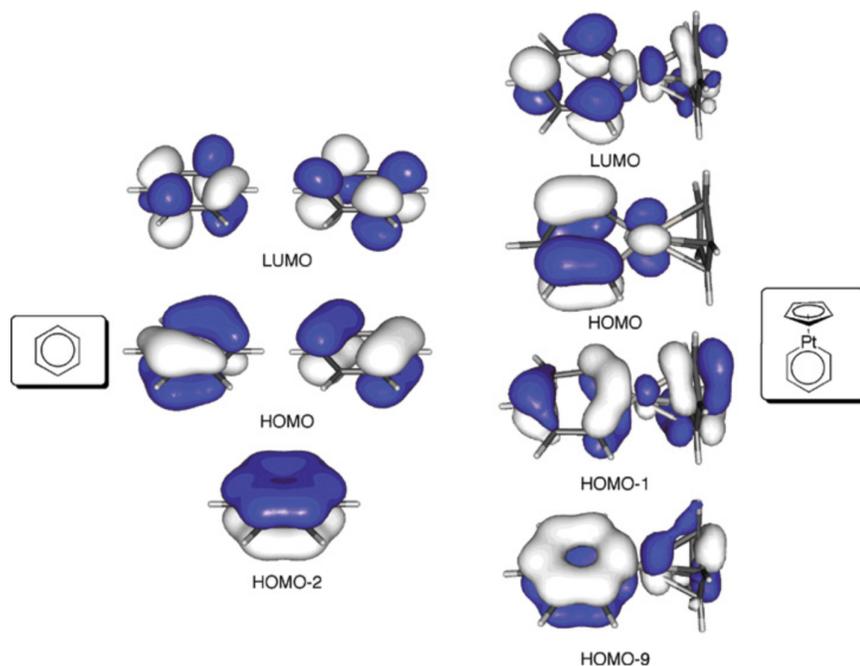


Figura 2.9: Orbitales moleculares representativos calculados para el benceno (izquierda) y para el ciclopentadienilplatinobenceno (derecha).

Diversos estudios de la densidad de corriente electrónica de los metalobencenos [17,32] han estimado que los sistemas de 18 electrones pueden ser clasificados como aromáticos mientras que los sistemas de 16 electrones muestran una naturaleza antagónica.

Periyasamy, et. al. [32] sugirieron que las corrientes diatrópicas y paratrópicas en un anillo están relacionadas con contribuciones específicas de orbitales moleculares en particular, lo cual permite la determinar cuáles electrones en un sistema conjugado son explícitamente responsables de las corrientes de anillo. Por ejemplo, para un anillo simple con 6 electrones π , se ha determinado que cuatro de ellos son responsables de la corriente diatrópica y

únicamente dos de la corriente paratrópica.

Estos estudios revelaron además que los metalobencenos son sistemas que poseen 10 electrones π , lo cual coincide con la regla de Hückel ($4n + 2$) lo cual no es un buen primer argumento para basar la aromaticidad de los metalobencenos pues se han encontrado especies que presentan características aromáticas y no necesariamente se ajustan a esta proposición.

Los estudios de la estructura electrónica de los metalobencenos en cambio [17, 32] permitieron estimar que para el caso de metalobencenos de 18 electrones, las transiciones más abundantes son aquellas permitidas por el momento angular traslacional y las cuales se asocian con las corrientes diatrópicas mientras que las permitidas por el momento angular rotacional son menos comunes y se asocian a las corrientes paratrópicas. Como resultado se obtiene una corriente diatrópica global. Por otra parte, en los arreglos de 16 electrones, el orbital HOMO de los arreglos de 18e se convierte en el LUMO en los de 16e tal y como se esquematiza en la figura 2.10; en el primer caso (figura 2.10a), no hay transiciones permitidas para ocupar este orbital mientras que para los de 16e (figura 2.10b) estas transiciones sí se pueden llevar a cabo vía momento angular rotacional lo que tiene como consecuencia un aumento en la corriente paratrópica presente en el anillo. [32]

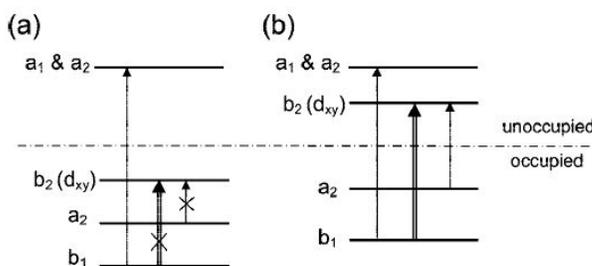


Figura 2.10: Esquema que resume la diferencia en las transiciones que contribuyen a las corrientes de anillo de los metalobencenos de 18 (a) y 16 (b) electrones.

En conformidad con lo discutido anteriormente, el estudio de estos sistemas requiere el uso de criterios que utilizan manifestaciones de las distintas propiedades de la aromaticidad. Pérez, A. (2018) [31], sugiere que los métodos de análisis mecánico-cuánticos son excelentes descriptores de la estructura electrónica de los MCPs. Además, se sugiere una ligera tendencia en los metales de transición con números pares de electrones d.

Capítulo 3

Marco teórico

“I want to know how god created the world. I am not interested in this or that phenomenon.

I want to know his thoughts, the rest are details.”

A. Einstein

3.1. Métodos de la química cuántica y computacional

La química computacional abarca un amplio rango de métodos matemáticos que pueden dividirse en dos grandes categorías las cuales se esquematizan a continuación [31].

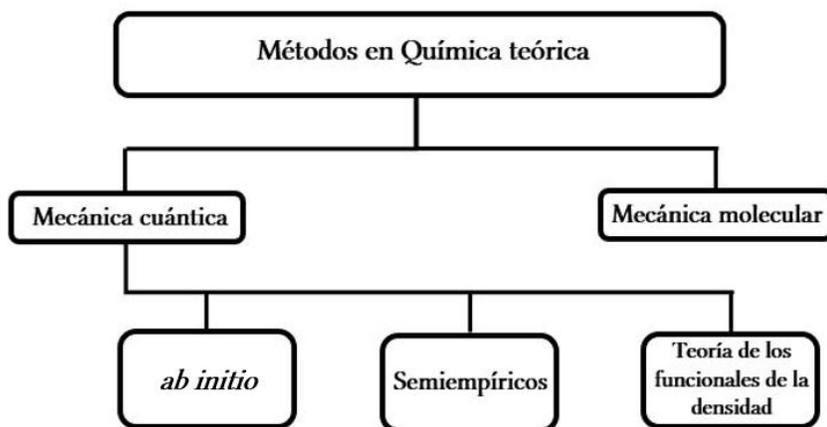


Figura 3.1: métodos en química teórica

De manera general, la división de los métodos se debe a la forma en la que éstos modelan la naturaleza física de los átomos.

La *mecánica molecular* aplica las leyes de la física clásica a los átomos considerándolos esferas rígidas y no considera explícitamente los efectos electrónicos. Por otra parte, la mecánica cuántica, basada en las leyes de la física cuántica, describe un sistema químico mediante el tratamiento que parte de la estructura electrónica.

Los métodos que desarrolla la mecánica cuántica son los más diversos con la finalidad de mejorar su eficiencia pues, a pesar de ser la rama de la ciencia que más ha avanzado en el último siglo [19], la solución de problemas como la estructura electrónica de átomos multielectrónicos no ha sido resuelta analíticamente, y se tienen que evaluar mediante métodos de aproximación [24].

Los métodos *ab initio* (a primeros principios), resuelven de manera aproximada la ecuación de Schrödinger para obtener los valores propios de energía y las funciones de onda propias del sistema de interés; su nombre se deriva de la utilización únicamente de constantes físicas fundamentales. Los métodos semiempíricos, resuelven de manera aproximada la ecuación de Schrödinger con la diferencia de que sólo consideran electrones de valencia, con lo que se reduce el número de operaciones a resolver y el costo computacional.

En algunas variantes, estos métodos se parametrizan y ajustan a valores experimentales para reproducir los cálculos teóricos o bien, experimentales [8, 24].

Finalmente, los métodos provenientes de la *teoría de los funcionales de la densidad* (DFT) no intentan aproximarse a la resolución de la función de onda molecular como los métodos anteriores, en su lugar, calculan la densidad de probabilidad electrónica del sistema y la energía electrónica molecular a partir de ella. La ventaja principal de estos métodos es su eficiencia, pues resulta mucho más rápido que los métodos anteriores y conlleva un menor costo computacional. Este trabajo se centra en los cálculos basados en este nivel de teoría [12, 28, 37].

3.1.1. Métodos de aproximación para la solución de un sistema de N partículas

El problema electrónico. Método de Hartree-Fock

Para un sistema de N partículas, la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo toma la forma:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano para un sistema de M núcleos y N electrones. Este operador toma la forma [27, 37]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^M \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 + \sum_{j=1}^{M-1} \sum_{k>j}^M \frac{Z_k Z_j e^2}{r_{kj}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{l>i}^N \frac{e^2}{r_{il}} - \sum_j^M \sum_i^N \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} \quad (3.2)$$

Donde \hbar es la constante de Planck dividida por 2π , m_e es la masa del electrón, M_j y Z_j son la masa y la carga del núcleo j , respectivamente. La distancia entre la i -ésima y l -ésima partícula se designa como r_{il} y e es la carga del protón.

La mayoría de los cálculos de estructura electrónica resuelven el problema electrónico bajo la aproximación de separar la energía cinética de los núcleos atómicos de la energía cinética de los electrones, lo que se conoce como la *aproximación de Born-Oppenheimer*. Bajo esta aproximación, la ecuación (3.2) toma la forma:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{l>i}^N \frac{e^2}{r_{il}} - \sum_j^M \sum_i^N \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} + V_{NN} \right) \Psi_{el} = U \Psi_{el} \quad (3.3)$$

Con

$$V_{NN} = \sum_{j=1}^{M-1} \sum_{k>j}^M \frac{Z_k Z_j e^2}{r_{kj}}$$

En donde se consideran las posiciones de los núcleos atómicos constantes y por ende, V_{NN} también se vuelve constante. En la ecuación (2.3), lo incluido en el paréntesis se conoce como hamiltoniano electrónico y el primer paso de la solución de este problema es el encontrar funciones de onda que sean propias de este operador.

Desafortunadamente, este problema no se puede resolver analíticamente y se tiene que recurrir a aproximaciones al operador \hat{H}_{el} para poder obtener funciones de onda aproximadas a las eigenfunciones de dicho operador. La obtención de una función de onda aproximada para el estado fundamental de un sistema, permite el cálculo de las propiedades del mismo de acuerdo con los postulados de la mecánica cuántica [37].

La función de onda antisimétrica más simple que se puede utilizar para describir el estado fundamental de un sistema de N electrones es un determinante de Slater:

$$\Phi_{HF}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.4)$$

Donde $\chi_i(x_i)$ es un espín-orbital el cual describe la distribución espacial y de espín de un electrón en un sistema electrónico. La distribución espacial está descrita por un orbital espacial $\psi(r)$ y el espín por alguna de las funciones ortonormales $\alpha(\omega)$ o $\beta(\omega)$.

Los espines orbitales involucrados en la mejor función variacional obtenida, satisfacen necesariamente el conjunto de ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\hat{f}(x_i)\chi_n(x_i) = \hat{h}_{HF}(x_i)\chi_n(x_i) + \left[\sum_{i=1}^N \hat{J}(x_i) - \hat{K}_i(x_i) \right] \chi_n(x_i) = \epsilon_n \chi_n(x_i) \quad (3.5)$$

Donde $\hat{f}(x_i)$ es el operador de Fock, $\hat{h}_{HF}(x_i)$ es la parte correspondiente a la energía cinética del electrón y su atracción con los núcleos atómicos, $\hat{J}(x_i)$ se conoce como operador coulombico y representa la energía potencial promedio en x_i debida a un electrón que se encuentre descrito por χ_i y $\hat{K}_i(x_i)$ se denomina operador de intercambio, que a diferencia del operado coulombico, no tiene una interpretación clásica, ya que debe su existencia a la naturaleza antisimétrica de la función de onda y a la relación de intercambio que toma en cuenta la dependencia en los movimientos de electrones con espines paralelos [35].

Este conjunto de ecuaciones, se puede resolver a través de una elección inicial de espín orbitales que conducirán a un campo promedio de energía potencial para cada uno de los electrones que constituyen el sistema. Dicho campo, se sustituye en las ecuaciones

de HF y se encuentran nuevos espín orbitales; estos permiten calcular nuevamente los campos percibidos por los electrones hasta que exista una “auto-consistencia”, es decir, que los campos percibidos por los electrones no cambien en una iteración comparada con la anterior y que los espín orbitales para construir el operador $\hat{f}(x_i)$ sean los mismos que sus soluciones. Este método se denomina como el *método del campo autoconsistente de Hartree-Fock* [27].

3.1.2. Teoría de los funcionales de la densidad (DFT)

A comparación de los métodos *ab initio* los cuales utilizan como cantidad central a la función de onda y de la cual se puede obtener toda la información de un sistema, la entidad abordada en este modelo es la densidad electrónica. Esta depende únicamente de las coordenadas espaciales y la justificación del uso de este observable reside en el operador Hamiltoniano, el cual está definido por el número de electrones N , las posiciones atómicas R_A y las cargas atómicas Z_A . La densidad electrónica se relaciona con estas variables de la siguiente forma [8]:

$$\int \rho(r) dr = N \quad (3.6)$$

Debido a que los núcleos atómicos son considerados cargas puntuales es evidente que la densidad presenta un máximo en las posiciones atómicas R_A . Matemáticamente:

$$\left. \frac{\partial \rho(r)}{\partial r} \right|_{R_A} = -2Z_A \rho(R_A) \quad (3.7)$$

Donde Z es el número atómico. En 1964, Hohenberg y Kohn demostraron mediante la postulación de dos teoremas que la energía del estado fundamental, la función de onda y demás propiedades electrónicas están determinadas por la densidad electrónica de dicho estado.

Teorema de unicidad

“La energía de un sistema cuántico de N partículas está determinada unívocamente por la densidad de partículas”

Es decir, la energía del estado fundamental es funcional de la densidad electrónica [9].

Teorema variacional del funcional de la densidad

“Para la densidad electrónica del estado fundamental correspondiente a un cierto potencial externo, se tiene que para cualquier densidad distinta a la de dicho estado:

$$E[\rho_o] < E[\rho_o'] \quad (3.8)$$

Una densidad diferente a la densidad real del estado fundamental dará siempre como resultado una energía superior a la del estado fundamental”.

La prueba de este teorema se puede realizar tomando en cuenta estados no degenerados. Considere un potencial externo V para el cual existe una función $|\psi_o\rangle$ en el dominio del espacio de las funciones de onda. Como esta función describe el estado fundamental, se debe cumplir que no exista una función $|\psi_o\rangle$ que sea de manera simultanea el estado fundamental para dos diferentes potenciales V y V' que difieren más allá de una constante ($V' = V + k$).

Cosiderando $|\psi_o\rangle$ como el estado fundamental para dos potenciales V y V' satisfaciendo la ecuación de Scrödinger:

$$\hat{H}|\psi_o\rangle = [\hat{T} + \hat{V}]|\psi_o\rangle = E_o|\psi_o\rangle$$

$$\hat{H}'|\psi_o\rangle = [\hat{T} + \hat{V}']|\psi_o\rangle = E'_o|\psi_o\rangle$$

Restando estas ecuaciones llegamos a:

$$[\hat{V} - \hat{V}']|\psi_o\rangle = [E_o - E'_o]|\psi_o\rangle$$

Ya que el lado derecho de la ecuación es una constante y el izquierdo necesariamente una función debido a la definición del potencial externo V' entonces no se cumple la igualdad y llegamos a un absurdo [12, 28].

Tomando en cuenta además que las funciones $|\psi_o\rangle$ no son degeneradas, el principio variacional toma la forma:

$$E_o = \langle \Psi_o | \hat{H} | \Psi_o \rangle < \langle \Psi'_o | \hat{H} | \Psi'_o \rangle$$

El lado derecho de la desigualdad puede ser evaluado sumando y restando el potencial externo V' correspondiente a $|\Psi'_o\rangle$

$$E_o < E'_o + \langle \Psi'_o | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi'_o \rangle$$

Tomando en cuenta el carácter multiplicativo de los potenciales y asumiendo que los dos estados generan la misma densidad tenemos:

$$E_o < E'_o + \int \rho_o(r)[v(r) - v'(r)]d^3r$$

Lo cual también se puede aplicar intercambiando las cantidades:

$$E'_o < E_o + \int \rho_o(r)[v'(r) - v(r)]d^3r$$

La suma de estas dos últimas ecuaciones nos lleva a una contradicción:

$$E_o + E'_o < E'_o + E_o$$

$$0 < 0$$

Por lo que el teorema queda demostrado [28].

Como se ha mencionado, el hamiltoniano electrónico basados en la aproximación de Born-Oppenheimer, es la suma de la energía cinética, el potencial debido a la atracción entre el núcleo y los electrones y el potencial debido a la repulsión entre los electrones. De este modo, se puede escribir [8]:

$$E[\rho(r)] = T_{N_i}[\rho(r)] + V_{NA_i}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (3.9)$$

Donde los sumandos son respectivamente: la energía cinética de las partículas como electrones no interactuantes, la interacción electrón-núcleo A, la repulsión clásica electrón-electrón, la corrección de la energía cinética derivada de la interacción natural de los electrones y las correcciones no clásicas de la repulsión electrón-electrón. Los funcionales clásicos de energía cinética y potencial se agrupan en un solo funcional conocido como Funcional de *Hohenberg y Kohn o Funcional universal* [37].

Por otra parte, los términos desconocidos se agrupan en lo que se conoce como EXC típicamente referido a la energía de intercambio y correlación.

Método de Kohn-Sham (KS).

Si se propone la determinación de orbitales χ_i que minimicen la energía del sistema, se puede establecer una nueva ecuación de funciones propias y valores propios de la forma:

$$h^{KS}\chi_i = \epsilon_i\chi_i \quad (3.10)$$

Donde el operador de un electrón de Kohn-Sham se define como:

$$h^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_k^{nucleo} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{XC} \quad (3.11)$$

Para un sistema de N electrones, estos orbitales toman la forma de una *eigenfunción determinantal* como lo fue en el caso de los orbitales de Slater. Es decir:

$$\Phi_{KS}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(r_1) & \chi_2(r_1) & \cdots & \chi_N(r_1) \\ \chi_1(r_2) & \chi_2(r_2) & \cdots & \chi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(r_N) & \chi_2(r_N) & \cdots & \chi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (3.12)$$

De manera similar al método de Hartree-Fock-Roothan, el método de Kohn-Sham se resuelve mediante un método iterativo de campo autoconsistente (SCF):

1. Tomar la información del sistema molecular (coordenadas nucleares, cargas y número de electrones) y los orbitales de referencia iniciales.
2. Calcular los operadores bi-electrónicos de la matriz de Fock.
3. Resolver las ecuaciones de Kohn-Sham-Roothan.
4. Calcular la energía de intercambio y correlación usando los orbitales dados y luego la energía electrónica total.
5. Comparar los orbitales y la energía total con los anteriores y luego tomarlos como la solución si la diferencia es menor que un valor predeterminado de tolerancia. Si no lo es, se regresa al paso número 2.

La principal diferencia entre el SCF de KS y de HF es que la energía de correlación es calculada de manera separada ya que en DFT la energía total no es representada por las energías orbitales sino por los orbitales de KS. Como el método KS usa un funcional aproximado para el intercambio y correlación, el valor esperado del potencial V_{XC} no es igual a la energía exacta E_{XC} [12, 28].

3.1.3. Funcionales de la densidad

En la teoría de los funcionales de la densidad debemos tratar las contribuciones del intercambio y la correlación de manera aproximada ya que no tenemos la forma exacta del funcional. A pesar de que el método KS es exacto para el hipotético funcional exacto E_{XC} , no podemos decir qué tan confiable es sin considerar el funcional utilizado.

Existen distintos funcionales basados en distintos principios físicos y son clasificados según sus características:

- *Aproximación de la densidad local (LDA)*. Funcionales que únicamente incluyen a la densidad electrónica. Funcionales de correlación: VWN (Vosko, Wilk, and Nusair), Perdew81. De intercambio: LSDA.
- *Aproximación del gradiente generalizado (GGA)*. Corrigen los funcionales LDA con el gradiente de la densidad ($\nabla\rho$). Intercambio: B (Becke), CAM, FT97, O, PW, mPW, X, B86, LG, P, PBE, mPBE. Correlación: B88, P86, LYP, PW91.
- *Funcionales Meta-GGA*. Añaden la densidad de energía cinética (τ). Esta cantidad está relacionada con el laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho$). Ejemplos: B95, B98, ISM, KCIS, PKZB, TPSS, VSXC.
- *Funcionales híbridos*. Mezclan alguno de los métodos anteriores con un porcentaje de la integral de intercambio Hartree-Fock. Ejemplos: B3LYP, B1PW91, B1LYP, B1B95, mPW1PW91, PBE1PBE, M06-2X.
- *Funcionales semiempíricos*. Son desarrollados con la finalidad de reproducir propiedades mediante parámetros semiempíricos, como su nombre lo indica. Surgen como correcciones a otros funcionales para poder describir adecuadamente las propiedades de un sistema. Su limitación se encuentra en la falta de generalidad de los parámetros utilizados. Son buenos para los sistemas para los que fueron diseñados.

A pesar del gran éxito que ha tenido DFT en química cuántica en la descripción de sistemas más complejos y grandes además de su relativo bajo costo computacional, se tienen problemas en la descripción de algunos otros sistemas, pues siempre hará falta optimizar los funcionales existentes para que sean más completos en la descripción de sistemas moleculares [2, 12, 15, 28].

3.1.4. Conjunto de funciones base

Con la finalidad de resolver el problema de la energía y la función de onda mediante el tratamiento HFR o DFT, los orbitales atómicos de partida deben ser especificados [2].

Un conjunto de funciones de base (*conjunto base*) permite obtener una representación de la parte radial de los orbitales de un sistema químico (átomos y/o moléculas) siendo parte del modelo químico junto con el método teórico. La mayoría de las implementaciones *ab initio*, los métodos semiempíricos y los métodos DFT requieren de un conjunto de funciones base [9].

La expansión de una función desconocida como un orbital en un conjunto de funciones conocidas, no es una aproximación si se tiene una base completa [9], es decir, si el conjunto de orbitales atómicos es infinito, entonces obtendríamos el más bajo nivel de energía de forma exacta. Esto es conocido como límite Hartree-Fock [2].

Debido a que un conjunto infinito de orbitales es computacionalmente impráctico, se tienen que utilizar conjuntos de funciones que pueden representar los orbitales atómicos. Es de esperar que cuando se utiliza un conjunto base pequeño, la representación es más pobre. Otro factor que influye en la precisión de la representación es el tipo de funciones que constituyen el conjunto base. De modo que lo deseable es encontrar un conjunto que reproduzca lo mejor posible las funciones de onda y den un buen nivel de precisión. En la práctica, el costo computacional escala en orden de N^4 en el caso de los métodos *ab initio* y como N^3 en el caso de cálculos DFT, de modo que otro factor a considerar es utilizar un conjunto base lo menos grande posible sin comprometer la precisión del resultado [18].

El punto de partida más lógico es utilizar las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrogeno, las cuales toman la forma [18]:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.13)$$

No obstante, las soluciones dadas por los polinomios de Laguerre son extremadamente problemáticos para su cómputo.

Comúnmente, se utilizan dos tipos de funciones de base que reproducen el comportamiento de la parte radial de la función de onda que, como tal, no son soluciones de la ecuación de Schrödinger, los *orbitales tipo Slater* (STO) y los *orbitales tipo Gaussiano* (GTO). Los orbitales tipo Slater tienen la forma [18]:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (3.14)$$

Donde N es la constante de normalización y Y son los armónicos esféricos. Éstos no tienen ningún nodo radial y se introducen mediante combinaciones lineales de STOs. La dependencia exponencial provee de una convergencia rápida al incrementar el número de funciones. Los orbitales de tipo Gaussiano tienen la forma [18]:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (3.15)$$

En coordenadas cartesianas:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (3.16)$$

La dependencia en r^2 hace que los GTOs sean inferiores a los STOs en dos aspectos: en el núcleo, los GTO tienen un máximo más suave en contraste con los STO los cuales no definen la derivada en su máximo. El segundo aspecto radica en el hecho de que los GTOs tienen problemas para representar apropiadamente a los orbitales en las cercanías del núcleo [18].

Otra diferencia es que las GTOs decaen más rápidamente al alejarse del núcleo y por lo tanto las propiedades asintóticas de la función de onda no se representan con propiedad. La razón principal de que se utilicen con más frecuencia los GTO que los STO a pesar de describir relativamente mejor las propiedades electrónicas, es que las integrales bielectrónicas se pueden calcular de forma analítica, lo cual simplifica el problema, además, permiten un manejo más simple de los problemas [18].

La base más pequeña disponible se denomina base mínima o zeta (single- ζ). Esta solo incorpora las funciones de base necesarias para contener todos los electrones de los átomos neutros. Esta base permite hacer cálculos rápidos de moléculas pequeñas y abordar sistemas moleculares con muy poca precisión [9].

La primera mejora que se implementa es aumentar el tamaño de la base duplicando el número de todas las funciones; estas son las denominadas doble zeta (double- ζ). Una de sus variantes consiste en duplicar solamente el número de orbitales de valencia para producir las llamadas bases de valencia dividida (Split-valence) [9].

Un conjunto de bases más completa está dada por las funciones triple zeta (triple- ζ) que como su nombre lo indica, triplican la base mínima; esto incluye también su variante de Split-valence. La progresión continúa a las bases cuádruple ζ , quintuple ζ , etc [9].

Existen otros conjuntos desarrollados por Pople que pertenecen al grupo de valencias divididas. Estas bases adoptan la notación $K-nlm$ G donde K es el número de GTO primitivas empleadas para la representación de los orbitales internos o de core. Los números nlm expresan tanto el número de funciones en que se dividieron los orbitales de valencia como la cantidad de funciones gaussianas primitivas que son utilizadas para su representación. Por ejemplo, la base 3-21 G es una de valencia dividida donde los electrones de core se representan por el producto de tres gaussianas primitivas seguida de funciones base de dos tamaños diferentes para representar los orbitales de valencia. (por tamaño entiéndase como el número de funciones primitivas empleadas). La primera parte, es el producto de dos gaussianas primitivas y la segunda representa la contracción de una [9].

Funciones polarizadas, difusas y de potenciales efectivos

Se entiende como polarización al recurso de adicionar al conjunto base funciones que la polaricen. Estas permiten aumentar el tamaño de los orbitales y no alterar su forma, pues se añaden orbitales de mayor momento angular respecto a las elegidas inicialmente para la descripción de un átomo. Por ejemplo, si se añaden funciones p a los átomos de hidrógeno y funciones d a átomos pesados a una base doble zeta, se tiene lo que se conoce como DZP. De manera análoga, se pueden añadir múltiples conjuntos de funciones de polarización, con diferentes exponentes. Por ejemplo, si se añaden dos conjuntos de polarización con diferentes exponentes a una base triple zeta, tendemos como resultado una TZ2P [18].

La incorporación de funciones difusas permite a los orbitales ocupar un espacio mayor, su importancia es clave al describir mejor la parte final de la función de onda pues describen mejor a los electrones que se encuentran distantes al núcleo. Son útiles al representar aniones, radicales libres, moléculas con pares electrónicos no compartidos, etc. Se añaden entre paréntesis después de la función base en el orden (funciones difusas para átomos pesados, funciones difusas para átomos ligeros).

Por ejemplo, la base 6-311G++(3df, 3dp). Es una base triple zeta de valencia dividida con funciones difusas en átomos pesados y ligeros y un alto momento angular (++) : tres funciones d y una f para describir átomos pesados, y 3d y una p para átomos de hidrógeno [9].

Un potencial efectivo o pseudopotencial mantiene el espíritu de los métodos semiempíricos, en donde los electrones se modelan con una función apropiada y solo los orbitales de valencia se tratan de forma explícita.

Dan buenos resultados a un costo computacional menor respecto de un cálculo que implica a todos los electrones ya que, además, permiten incorporar efectos relativistas escalares sin tener que efectuar el cálculo completo de la ecuación de Dirac [9].

3.2. Teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM)

La teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM por sus siglas en inglés) es un enfoque a partir del cual se da una validación de la hipótesis de la estructura molecular con base en las leyes y teoremas de la mecánica cuántica [35]. Esta teoría fue desarrollada por Richard Bader y colaboradores a finales del siglo XX; Define los átomos en las moléculas y sus propiedades en términos de la densidad electrónica $\rho(r)$, que es un campo escalar el cual puede ser obtenido de manera experimental o mediante los métodos de la teoría de los funcionales de la densidad [3, 26].

Propiedades topológicas de la densidad electrónica

Al ser la densidad electrónica un observable físico que tiene un valor definido para cada punto en el espacio, se puede entonces analizar su naturaleza geométrica. Esta topología está determinada por las fuerzas atractivas que ejercen los núcleos sobre los electrones. Este hecho le da al campo escalar $\rho(r)$ su principal característica topológica: los máximos locales en las posiciones nucleares [3, 35].

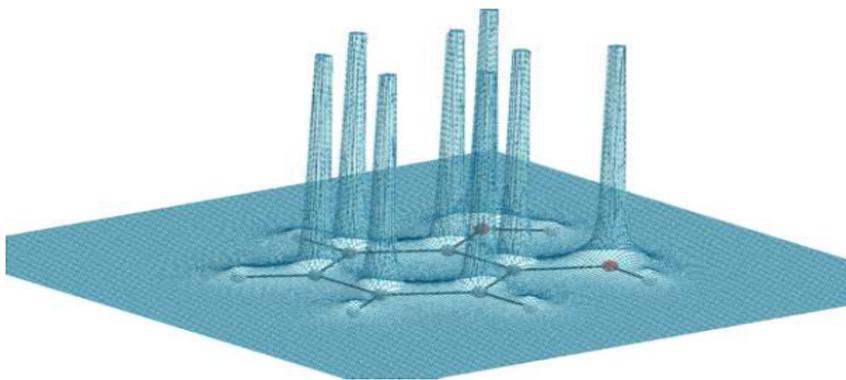


Figura 3.2: Mapa de la densidad electrónica de la molécula de catecol

Las propiedades topológicas de la densidad electrónica pueden examinarse de manera conveniente en términos de sus puntos críticos [35]. Un punto crítico (r_c) en la densidad electrónica es un punto en el espacio para el cual el gradiente de la densidad toma la forma

matemática [3, 26]:

$$\nabla\rho(r) = \frac{\partial\rho(r)}{\partial x} + \frac{\partial\rho(r)}{\partial y} + \frac{\partial\rho(r)}{\partial z} = \begin{cases} = \bar{0} & \longleftrightarrow r = r_0 \\ \neq \bar{0} & \longleftrightarrow r \neq r_0 \end{cases} \quad (3.17)$$

Del cálculo vectorial se sabe que el gradiente de un campo escalar es un vector cuya dirección está orientada hacia donde la función incrementa o decrece de forma más rápida, de modo que el campo gradiente será perpendicular a las curvas de nivel de la densidad electrónica. Se puede discernir entre un mínimo o máximo local y puntos de silla mediante la segunda derivada del gradiente de la densidad electrónica. Los elementos del tensor $\nabla\nabla\rho(r)$ son las nueve segundas derivadas de $\rho(r)$ que pueden tener el arreglo de la matriz Hessiana A_{r_c} [26]:

$$A_{r_c} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{r_0} \quad (3.18)$$

La matriz hessiana puede ser diagonalizada, pues es real y simétrica. La diagonalización de A es equivalente a la rotación del sistema original de coordenadas $r(x, y, z)$ alineando a unas nuevas coordenadas $r'(x', y', z')$ con los ejes principales de curvatura del punto crítico [3].

Dado que A es real y simétrica, entonces A es una matriz hermitiana que tiene eigenvalores reales λ dados por:

$$\det|A - \lambda I| = 0$$

Las matrices hermitianas tienen la característica de que sus eigenvalores asociados a eigenvalores distintos son necesariamente ortogonales, y los que son degenerados, pueden ser escogidos como ortogonales a través de un proceso de ortogonalización como el de Gram-Schmidt [35].

Si se coloca un conjunto de tres vectores ortonormales cada uno asociado con uno de los valores propios de la matriz A se forma la matriz C que tiene la característica de ser unitaria, real y ortogonal: $C^{-1} = C^\dagger = \tilde{C}$. De ahí que el proceso de diagonalización de la matriz A trae como resultado una matriz diagonal W cuyos elementos de la diagonal principal, son los eigenvalores de la matriz A [35]:

$$\tilde{C}AC = W$$

La diagonalización de A, denotada por la matriz Λ toma la forma:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(r')}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho(r')}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho(r')}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{r'=r_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}_{r'=r_c} \quad (3.19)$$

Donde cada valor de λ es un valor propio de la matriz Hessiana y corresponden a las curvaturas de la densidad respecto a los ejes principales. Una propiedad importante de la matriz Hessiana diagonalizada es que es invariante a la rotación del sistema de coordenadas; este es el Laplaciano de la densidad [3, 26]:

$$\nabla^2 \rho(r) = \nabla \cdot \nabla \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} \quad (3.20)$$

Donde:

$$\frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} = \lambda_1 \quad \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} = \lambda_2 \quad \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} = \lambda_3 \quad (3.21)$$

El campo gradiente converge en un núcleo el cual actúa como atractor de estas líneas de campo las cuales se extienden en una porción de espacio físico asociado con ese núcleo y el cual es definido como *cuenca de un átomo en una molécula*. Ocasionalmente los máximos locales pueden situarse en posiciones diferentes a núcleos atómicos, especialmente en metales, semiconductores y sistemas como electrones solvatados [3, 26].

Mientras todos los eigenvalores de la matriz hessiana de ρ evaluada en un punto crítico sean reales, pueden ser igual con cero. Se define entonces el *rango* de un punto crítico (ω) como el número de eigenvalores diferentes de cero en un punto crítico, mientras que la *firma* (σ) es simplemente la suma algebraica de los signos de los eigenvalores [3].

Existen cuatro tipos de puntos críticos estables que tienen tres eigenvalores diferentes de cero:

(ω, σ)	Descripción	Tipo de punto crítico
(3,-3)	Tres curvaturas negativas: ρ es un máximo local	NCP
(3, -1)	dos curvaturas negativas: ρ es máximo en el plano definido por los correspondientes eigenvectores pero un mínimo en el eje perpendicular a ese plano	BCP
(3,+1)	Dos curvaturas positivas: ρ es un mínimo en el plano definido por los correspondientes eigenvectores pero máximo en el eje perpendicular a ese plano	RCP
(3,+3)	Tres curvaturas positivas: ρ es un máximo local	CCP

Tabla 3.1: Clasificación de puntos críticos de la densidad electrónica

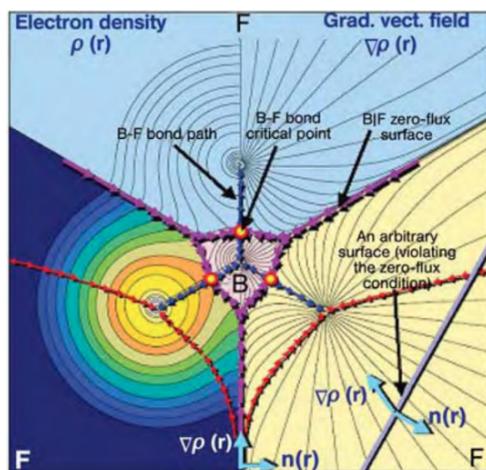


Figura 3.3: Densidad electrónica (izquierda) y campo gradiente de la densidad (derecha) en el plano molecular del BF_3 . Las flechas púrpuras delimitan las cuencas atómicas

3.2.1. Elipticidad e índice de delocalización electrónica

De acuerdo con la teoría cuántica de átomos en moléculas, la densidad de carga a lo largo de una trayectoria de enlace obtiene su valor mínimo en el punto crítico de enlace y está asociada a la curvatura del eigenvalor de la matriz hessiana de la densidad evaluado en el punto crítico. Bajo esta condición, λ_3 es positiva. los valores de λ_1 y λ_2 los cuales son perpendiculares al eje de la trayectoria de enlace son negativos [3].

En un enlace con simetría cilíndrica, estos dos valores de la curvatura de ρ evaluado en el punto crítico son de igual magnitud. Sin embargo, si la densidad electrónica está preferencialmente acumulada en un determinado plano a lo largo de la trayectoria de enlace (como sucede por ejemplo en un enlace con carácter π) la razón entre estos dos eigenvalores cambia. Se puede definir entonces a la elipticidad (ε) como la medida del grado de acumulación de la densidad de carga en un determinado plano [3].

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (3.22)$$

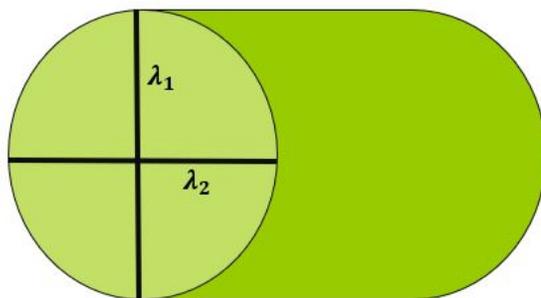


Figura 3.4: Esquema que ilustra la acumulación de densidad en una trayectoria de enlace

Es de esperarse que en un sistema aromático, la elipticidad de todos los enlaces que conformen el anillo sean de igual magnitud.

Esto deja de ser cierto en sistemas heterocíclicos donde la presencia del heteroátomo cambiará el valor de la elipticidad del enlace X-C.

Por otra parte, los índices de delocalización electrónica, los cuales se pueden clasificar dentro del tercer grupo de descriptores de la aromaticidad. Están definidos a partir de la densidad de pares $\gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ la cual puede ser interpretada como la densidad de probabilidad de tener simultáneamente dos electrones en las posiciones \vec{r}_1 y \vec{r}_2 sin considerar las posiciones de los otros $N - 2$ electrones [4, 14].

Esta magnitud puede ser separada en dos partes: la no correlacionada y la que incluye los efectos del intercambio y correlación:

$$\gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) + \gamma_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3.23)$$

La parte no correlacionada $\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)$ provee de la probabilidad de encontrar simultáneamente dos electrones independientes en las posiciones \vec{r}_1 y \vec{r}_2 no considerando las posiciones de los otros $N - 1$ electrones. La densidad de intercambio y correlación, la cual es la diferencia de la densidad de pares y la parte no correlacionada es la medida en la cual la densidad se excluye de \vec{r}_2 por la presencia de un electrón en \vec{r}_1 .

Se puede definir entonces al índice de delocalización como la integral doble de la densidad de intercambio-correlación sobre dos cuencas atómicas:

$$\delta(A, B) = -2 \int_B \int_A \gamma_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.24)$$

$\delta(A, B)$ es una medida del número de pares electrónicos delocalizados o compartidos entre dos cuencas atómicas A y B. Para el caso de cálculos DFT, $\delta(A, B)$ puede calcularse como:

$$\delta(A, B) = 2 \sum_{ij} S_{ij}(A) S_{ij}(B)$$

Donde las sumas corren sobre todos los orbitales moleculares ocupados de la molécula y S_{ij} son las integrales de solapamiento entre las cuencas atómicas de los átomos A y B [14].

3.3. Cálculo de propiedades magnéticas

En ausencia de perturbaciones externas (excepto la magnética), se puede calcular la energía de interacción clásica entre dos dipolos magnéticos, o entre un dipolo y el campo magnético externo mediante un producto escalar que constituye lo que se conoce como *hamiltoniano de espín magnético nuclear*:

$$\hat{H}_s = C_{SS} \vec{S} \cdot \vec{S} + C_{SI} \vec{S} \cdot \vec{I} + C_{SB} \vec{S} \cdot \vec{B} + C_{II} \vec{I} \cdot \vec{I} + C_{IB} \vec{I} \cdot \vec{B} \quad (3.25)$$

Donde C son constantes que parametrizan la dependencia de cada interacción, I es el dipolo magnético que está asociado con los espines electrónicos, B es el campo magnético externo y S corresponde al dipolo magnético asociado a los espines nucleares. Frecuentemente, este hamiltoniano se escribe de la forma:

$$\hat{H}_s = - \sum_{c=1}^N \hbar \gamma_c \vec{B} (\vec{1} - \vec{\sigma}_c) \cdot \vec{I}_c + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{c=1}^N \sum_{D=1 \neq c}^N \gamma_C \gamma_D \vec{I} \cdot (D_{CD} + J_{CD}) \cdot \vec{I}_D \quad (3.26)$$

Donde $\hbar \gamma_i$ se deriva de la definición estándar del dipolo magnético nuclear, $\vec{1}$ es un tensor unitario y σ_c es el *tensor de desplazamiento nuclear*; D_{CD} y J_{CD} son los tensores que corresponden a los acoplamientos [20].

El tensor de desplazamiento nuclear se puede expresar como:

$$\sigma_{ji}^N = \frac{\partial^2 E}{\partial B_i \partial m_{N_j}} \quad (3.27)$$

donde i y j son las componentes del campo magnético externo y del momento magnético, respectivamente.

Esta definición, exige la derivada del operador hamiltoniano con respecto al campo magnético y con respecto al dipolo magnético del j -ésimo núcleo y el uso de espín orbitales dependientes del campo magnético [7].

3.4. Flujo de la densidad de corriente electrónica

La densidad de corriente electrónica inducida magnéticamente está dada por la expresión [21] :

$$J(r) = - \left(\frac{N_e}{2m} \right) \int [\psi^* \hat{p} \psi + (\hat{p} \psi)^* \psi] d\tau' - \left(\frac{e^2}{mc} \right) \rho(r) A(r) \quad (3.28)$$

Donde la integral corre sobre las coordenadas espaciales y de espín de todos los electrones excepto uno. Además, $A(r)$ está definido como:

$$A(r) = \frac{1}{2} \bar{B} \times (r - d) \quad (3.29)$$

$J(r)$ es un campo vectorial cuya topología determina la respuesta medible de un sistema bajo perturbaciones magnéticas externas; es una cantidad real la cual desaparece para sistemas de capa cerrada en ausencia de un campo magnético externo [21].

En términos clásicos, de acuerdo con la ley de inducción de Faraday, el flujo de campo magnético a través de un conductor inducirá una fuerza electromotriz en dicho conductor. La dirección de la corriente eléctrica inducida, generará a su vez un nuevo campo magnético inducido que de acuerdo con la Ley de Lenz, se opondrá al campo generador de la fem [39].

En términos cuánticos, esto esencialmente no cambia. Cuando se incide un campo magnético externo perpendicular, se genera una densidad de corriente. Esto está íntimamente relacionado con las propiedades de la resonancia magnética nuclear de los sistemas a estudiar y ha sido una de las técnicas experimentales más utilizadas para profundizar en la naturaleza de los enlaces químicos.

Esta idea está asociada al movimiento electrónico en la conjugación de una molécula [6]. A diferencia de los términos clásicos, en sentido cuántico, la dirección de la circulación de la corriente depende estrictamente de la simetría de los orbitales.

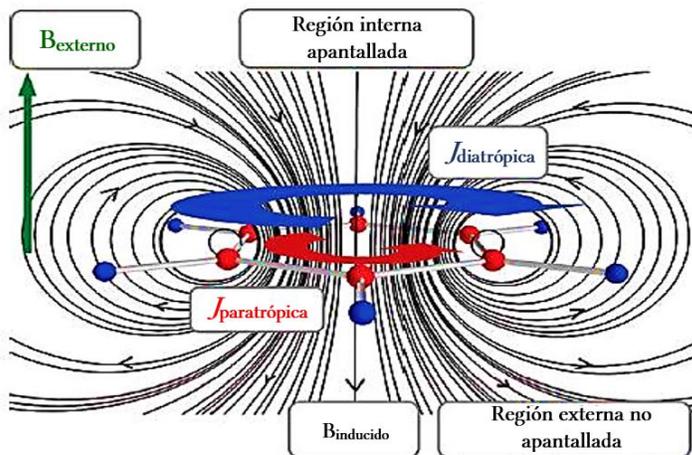


Figura 3.5: Campos magnéticos involucrados en la generación de corrientes de anillo

En presencia de un campo magnético externo perpendicular aplicado sobre el eje z positivo al plano de la molécula (xy), la densidad de corriente inducida en sentido de las manecillas del reloj (diatrópica) está asociado con la aromaticidad. Si esto ocurre en sentido antihorario (paratrópica), se hablará entonces de una molécula antiaromática [5, 36].



Figura 3.6: Tipos de corrientes de anillo esperadas en los sistemas de estudio. En rojo: corriente diatrópica, azul: corriente paratrópica y amarillo: corriente local del átomo metálico.

Conociendo entonces la densidad de corriente electrónica inducida, se puede calcular el flujo a través de un plano perpendicular a un enlace [6].

Capítulo 4

Objetivos

*“We must keep an open mind,
but not so open that our brains fall out”*

Walter Kotschnig

4.1. Objetivo general

Estudiar la estructura electrónica de los metallociclopentadienos de números pares de electrones d de la primera y segunda serie de transición con base en los criterios: energético, estructural y de comportamiento magnético para la descripción de la aromaticidad y los factores que la afectan así como la generación de conocimientos sobre su estructura, reactividad y la comprensión de los procesos en los cuales se involucran.

4.1.1. Objetivos particulares

- Construcción de las estructuras para llevar a cabo el cálculo de optimización y frecuencia con el programa Avogadro.
- Realizar el cálculo de optimización de geometría y frecuencias de vibración en el programa Gaussian 16 con el método DFT, el funcional M062X y la base Def2TZDP de las estructuras presentadas así como de las respectivas especies involucradas en

el proceso isodésmico que se utilizará para la determinación de la energía de estabilización aromática.

- Realizar el cálculo de RMN en el programa Gaussian 16 con el método GIAO, y la base Sapporo-TZP-2012 para la generación de las funciones de onda perturbadas.
- Tratar la función de onda obtenida por el cálculo de RMN en el programa Aimall para la generación de campos vectoriales de densidad de corriente electrónica.
- Calcular la ASE a partir de los datos termodinámicos obtenidos por el cálculo de opt+freq.
- Realizar el análisis comparativo de las longitudes de los enlaces entre las especies estudiados y los análogos referenciales los cuales son el anión ciclopentadienilo y la molécula de tiofeno.
- Determinar la presencia y obtener el flujo de densidad de corriente en los anillos utilizando el método *GIMIC* mediante la visualización de los datos obtenidos en el programa *paraview* e integrando en segmentos de plano perpendiculares a los enlaces de interés.
- Llevar a cabo el análisis cualitativo de los orbitales moleculares para la posterior propuesta del como se lleva a cabo la interacción de los orbitales *d* en la generación de los enlaces y como la conjugación juega un papel como estabilizador de la estructura electrónica.
- Realizar el tratamiento de la elipticidad de los enlaces y el índice de delocalización electrónica; propiedades obtenidas a partir de los cálculos QTAIM tanto de la especie de referencia como de los aductos estudiados.

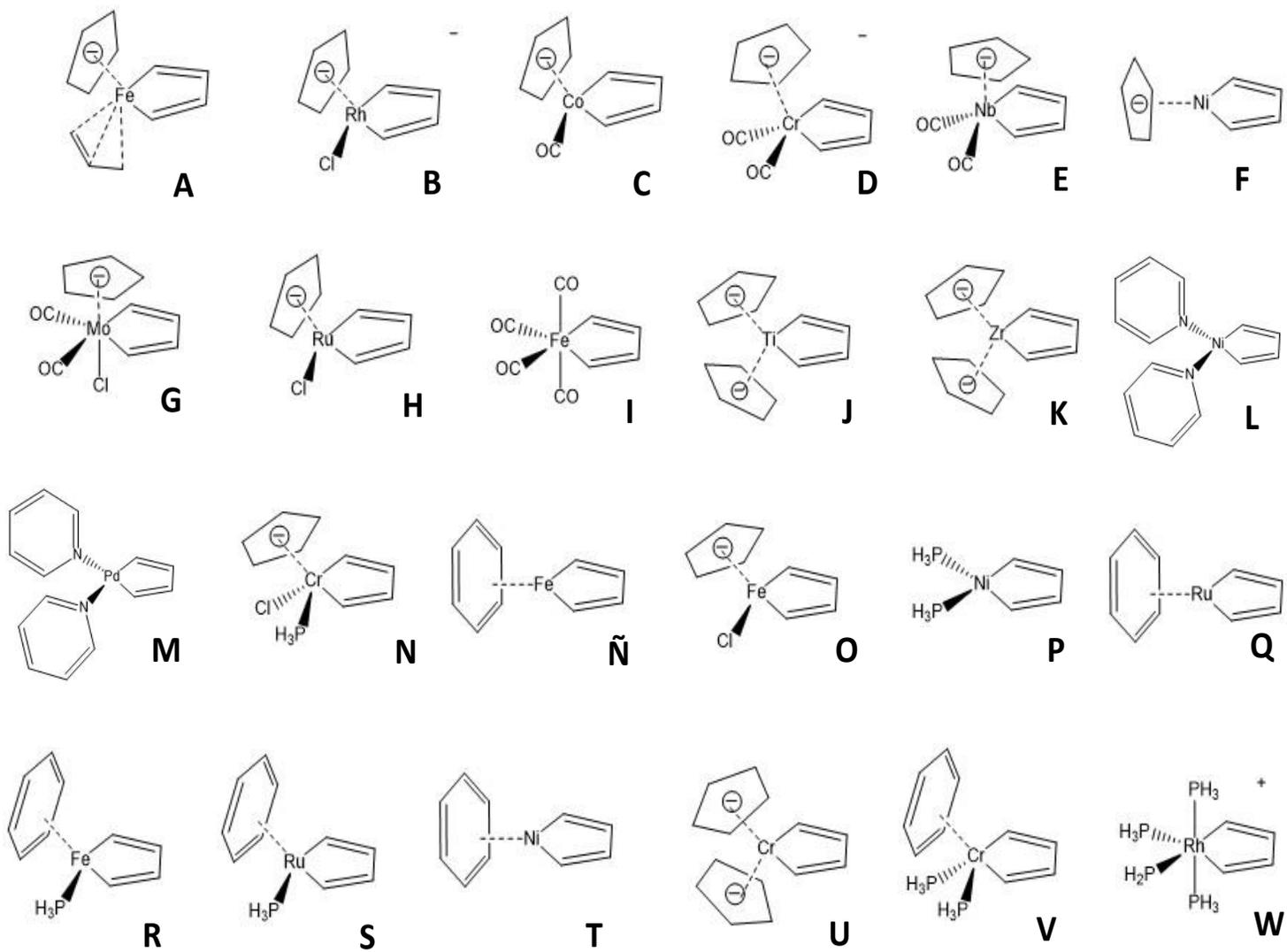


Figura 4.1: Metalociclopentadienos estruados en esta tesis

Capítulo 5

Metodología

*“What a strange and complicated beast
a wave function is”*

J. C. Cramer

5.1. Optimización de geometría

La primera parte del procedimiento consiste en la construcción de las estructuras en el software *Avogadro*. Se realizó la optimización de geometría y el cálculo de frecuencias de vibración mediante el método DFT con el funcional M062X y el conjunto de funciones base Def2 TZVP. El funcional mencionado depende de tres variables, la densidad de espín ρ_σ el gradiente reducido de la densidad de espín x_σ y la densidad de energía cinética τ_σ . Es un funcional híbrido meta GGA el cual toma un 54% de la energía de intercambio HF [40].

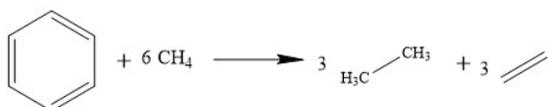
Por parte del conjunto base utilizado, utiliza funciones gaussianas de valencia dividida triple ζ polarizadas; es una base consistente en tamaño y además, los efectos relativistas en los electrones de core en los metales de transición se consideran utilizando potenciales relativistas de core efectivos. [15].

Bajo la teoría de funcionales de la densidad, se puede calcular el gradiente de la energía total como función de las coordenadas nucleares. Por ende, es posible moverlas en la dirección del negativo de dicho gradiente para localizar un mínimo local en la hipersuperficie de energía total. Este proceso se conoce como *optimización de geometría* y consiste en los siguientes pasos [15, 35]:

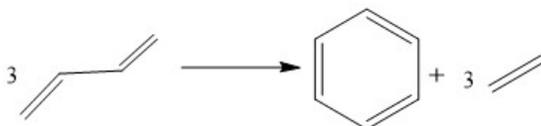
1. Especificar un sistema electrónico.
 - Conjunto de coordenadas nucleares
 - Conjunto de números atómicos
 - Número de electrones
2. Obtener la densidad electrónica aproximada a la del estado fundamental del sistema mediante el SCF-DFT.
3. Calcular el gradiente de la energía del sistema como función de las coordenadas nucleares.
4. Si el gradiente es lo suficientemente pequeño y los valores propios del hessiano son positivos, entonces ha finalizado la optimización de geometría. En caso contrario, se deben mover las coordenadas nucleares en la dirección opuesta al gradiente de la energía total y repetir el procedimiento a partir del paso 2.

5.2. Evaluación de la aromaticidad en términos del criterio energético. Reacciones isodésmicas y homodésmicas

Un proceso isodésmico es aquel en el que los tipos de enlaces que se generan al formarse los productos son los mismos que se rompen en los reactivos. Por ejemplo:



Aquí, se tienen tres enlaces dobles y tres enlaces sencillos C-C. Por otra parte, en un proceso homodésmico, además de cumplirse los puntos anteriores, el número de átomos de hidrógeno unidos a carbonos de la misma hibridación debe ser el mismo en reactivos y productos. Por ejemplo:



En esta reacción, además de mantener el mismo número de enlaces sencillos y dobles (3 y 6, respectivamente), el número de átomos de hidrógeno unidos a carbonos sp^2 es el mismo. Se puede ver la diferencia con la primera reacción donde en los reactivos tenemos 6 hidrógenos unidos a carbonos sp^2 y 24 unidos a carbonos sp^3 mientras que en productos tenemos 18 hidrógenos unidos a carbonos sp^3 y 12 unidos a carbonos sp^2 [29]. Para el presente caso de estudio se propone el proceso isodésmico siguiente:

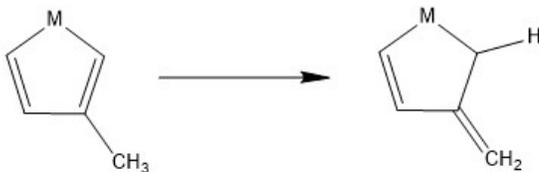


Figura 5.1: Proceso isodésmico propuesto para la determinación de la energía de estabilización aromática

La expresión para el cambio de energía libre de Gibbs de este proceso toma la forma¹:

$$\Delta_{isodes}G^o = G_{fp}^o - G_{fr}^o \quad (5.1)$$

Donde las energías libres de formación de productos y reactivos se obtienen a partir del cálculo de optimización de geometría y frecuencia respectivo. Nótese que si $\Delta_{isodes}G^o < 0$, se promueve el movimiento electrónico hacia el metilo sustituyente formando un doble enlace, sin embargo, si $\Delta_{isodes}G^o > 0$, este movimiento electrónico no es accesible, de modo que se puede proponer que el ambiente electrónico dentro del ciclo promueve una relativa estabilidad. A este cambio en energía se le conoce como *energía de estabilización aromática* (ASE) y es un buen primer criterio para dar tratamientos posteriores mediante otros descriptores para identificar algún grado de aromaticidad [1].

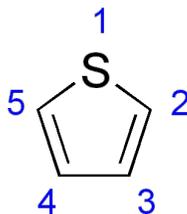
5.3. Evaluación de la aromaticidad en términos del criterio estructural

Una vez identificadas las especies con una barrera de ASE positiva, se lleva a cabo el tratamiento estructural de caracterización. Debido a que ninguna de las pruebas basadas en la estructura mencionadas en los antecedentes de este trabajo puede ser aplicable en este tipo de sistemas, únicamente se hará un tratamiento comparativo de las distancias de enlace de los sistemas con dos referencias: el anión ciclopentadienilo y el tiofeno, ambas aromáticas y cuyas distancias de enlace pueden servir como parámetros referenciales [31].

¹La evaluación de la energía libre no está determinada por algún tratamiento termoestadístico donde tendría que definirse un colectivo dependiente de las variables termodinámicas y la obtención de la respectiva función de partición para generar el valor promedio. Las energías obtienen unidades únicamente transformando las dadas por la optimización (Ha/molec) a kcal/mol

El análisis comparativo se realiza de la siguiente forma:

1. Promediar distancias C-C en el anión ciclopentadienilo
2. En el caso del tiofeno, se compararán tres tipos de enlace. Considere la estructura:



Los enlaces que comparar son: S-C2, C2-C3, y C3-C4 y promediar con S-C5, C5-C4 respectivamente para los dos primeros enlaces.

3. Medir los mismos enlaces para las estructuras estudiadas.

La respuesta será favorable cuando los enlaces C-C sean lo más similares con las referencias, pues darán un indicio estructural positivo para que se lleve a cabo la conjugación. Se esperan diferencias significativas en la distancia del metal de transición a los carbonos adyacentes debido a los distintos radios covalentes que se están analizando. Su comparación se hará en términos del azufre como heteroátomo debido a que es más equiparable en tamaño con los metales de transición respecto a sus análogos de oxígeno y nitrógeno.

5.4. Evaluación de la aromaticidad en términos del criterio de estructura electrónica

5.4.1. Cálculo del flujo de densidad de corriente inducida

El procedimiento del cálculo de densidades de corriente comienza con la generación de la función de onda perturbada a partir del cálculo de RMN de las estructuras ya optimizadas. Dicho cálculo se hace utilizando el método *GIAO* (Gauge-including atomic orbitals). Como se mencionó en la sección anterior, la derivada del operador hamiltoniano requiere el uso de espín orbitales dependientes del campo y que dependen de las coordenadas espaciales.

Este método utiliza las funciones base de cada átomo en la molécula para definir el origen de la función dependiente del campo:

$$\chi_{\mu}(\vec{B}) = \exp \left[-\frac{i}{2c} \left(\vec{B} \times \vec{R}_{\mu} \right) \cdot \vec{r} \right] \chi_{\mu}(\vec{0}) \quad (5.2)$$

Donde \vec{R}_{μ} es el vector de posición de la función base $\chi_{\mu}(\vec{B})$ y $\chi_{\mu}(\vec{0})$ es el espín orbital dependiente e independiente del campo magnético, respectivamente. [7]. Para este cálculo, se utilizó la base *Sapporo TZP-2012* el cual es un conjunto base GTO triple ζ *full-electron* adecuado para este cálculo pues al considerar todos los electrones no es necesario reproducir los efectos relativistas y de correlación en los electrones de core y los orbitales de valencia ² [30].

Al finalizar el cálculo, se visualizan los resultados en el software *aimall* donde, con la información de la función de onda perturbada, se construyen los segmentos de plano donde se integrará numéricamente la densidad de corriente que pasa a través del plano; Uno de los métodos para cuantificar la circulación electrónica es el método GIMIC (*Gauge-including magnetically induced current method*) el cual calcula el flujo que atraviesa un plano perpendicular a la molécula.

Los planos propuestos para llevar a cabo la integración son los siguientes [6, 36]:

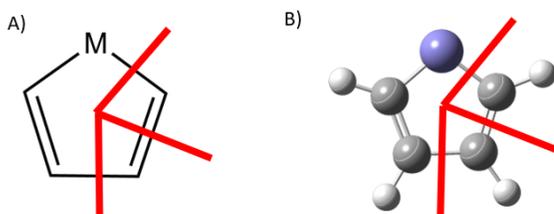


Figura 5.2: Segmentos de plano propuestos para la integración de la densidad de corriente inducida. a) representación 2D y b) representación 3D

²Como este conjunto base no está implementado en Gaussian16 debe indicarse en el archivo de entrada que se implementará manualmente la función de base para cada átomo; Los conjunto bases están disponibles en la página del Quantum chemistry group, Sapporo, Japan. (<http://sapporo.center.ims.ac.jp/sapporo/>)

La expresión que permite calcular el flujo de corriente por una superficie está dada por [36]:

$$\Phi = \int_S J \cdot n \, dS \quad (5.3)$$

Esta integración se lleva a cabo mediante métodos de cuadratura. En la práctica además, debe cortarse el plano justo en el punto crítico de anillo (BCP) pues, si los planos se dejaran tal y como se construyen, algunos de ellos cortarían otro enlace del anillo por lo que el flujo sería igual con cero debido a que es un campo conservativo y la corriente que entra al plano por un lado, sería la misma en magnitud que saldría por el otro. Tomando en cuenta lo anterior, se pueden dar los siguientes casos [6]:

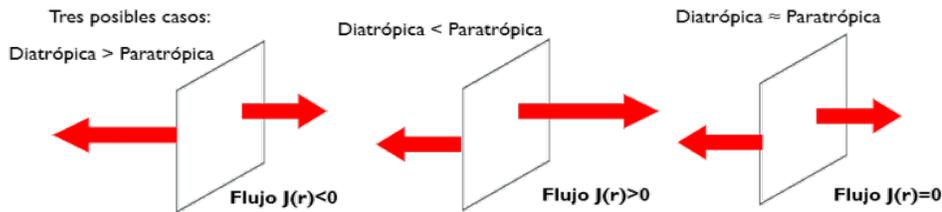


Figura 5.3: Circunstancias en la integración de la corriente inducida en un segmento de plano perpendicular a un enlace de interés

5.4.2. Análisis cualitativo de orbitales moleculares

Como se mencionó en los objetivos de esta tesis, se evaluó el efecto de la ocupación de los orbitales d del centro metálico y su contribución a los orbitales moleculares frontera.

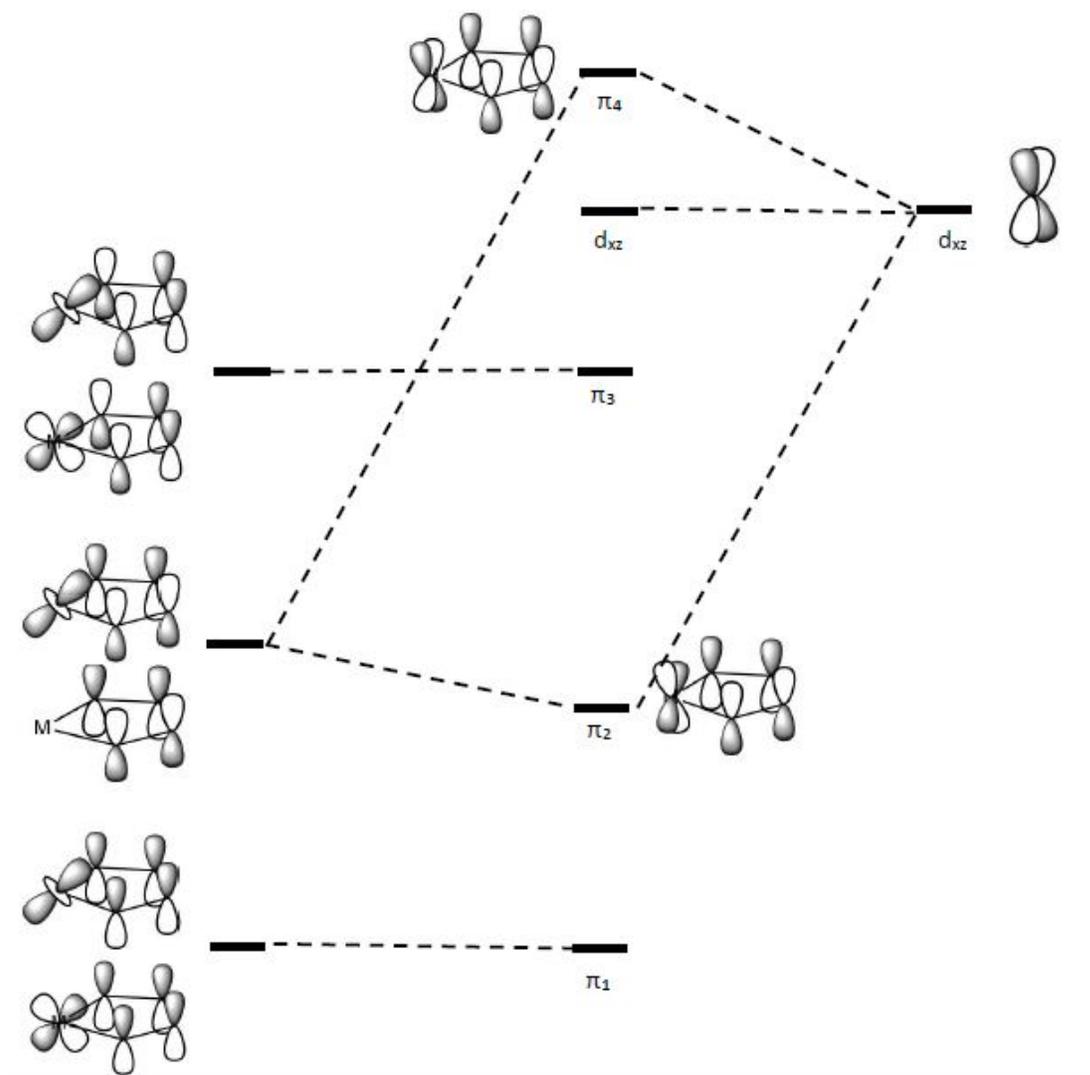


Figura 5.4: Diagrama de orbitales moleculares representativos de las interacciones π en los complejos estudiados.

La interpretación del diagrama expuesto en la figura 5.4 es esencialmente la misma que la del presentado en la figura 2.8. en el cual, los orbitales moleculares π esperados en la combinación lineal son el resultado de considerar la interacción entre dos segmentos: el centro metálico y el anillo de carbonos.

A diferencia del diagrama previsto para los metalobencenos, en el caso de los metalociclopentadienos, existen dos posibles traslapes entre los orbitales p_π conjugados del segmento de carbonos con los orbitales d del centro metálico. El primero de ellos es la participación del orbital d_{z^2} en un ángulo de inclinación tal que el traslape sea efectivo con el anillo conjugado; el segundo traslape está dado por el mismo principio expuesto en el diagrama para los metalobencenos de la figura 2.8.

Otro aspecto de interés en esta tesis, es evaluar la influencia cualitativa de los orbitales d del centro metálico sobre la densidad de corriente inducida.

De acuerdo con Pople [33], Cuando hay presencia de un campo magnético en un sistema cíclico aromático, la combinación lineal de orbitales atómicos para expresar los orbitales moleculares π no es adecuada, por lo que se tienen que considerar combinaciones lineales de orbitales atómicos que contengan las afectaciones producidas por el campo magnético externo en el momento angular total.

Así mismo, Pople [33] propone un método en el cual, para sistemas cíclicos hidrocarbonados, es posible dar una estimación de la magnitud de corriente inducida conociendo los orbitales optimizados, la magnitud del campo aplicado y el área del anillo. Sus estudios muestran que en función de la magnitud de la integral de traslape, el valor de corriente inducida es mucho más apreciable.

Debido a que en este trabajo no se trataron anillos hidrocarbonados, basados en la idea de Pople, se puede plantear que en medida de la participación de los orbitales atómicos del metal transición en la conjugación con el anillo del MCP, se podrá presentar una asociación con la densidad de corriente inducida.

5.4.3. Elipticidad e índice de delocalización electrónica

Para evaluar el grado de desviación de la elipticidad entre enlaces adyacentes, se determinará la varianza entre las tres elipticidades. Nótese que mientras más pequeña sea la magnitud de este estimado, más parecidos serán los enlaces entre sí.

$$var_{\varepsilon} = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^3 (\varepsilon_k - \bar{\varepsilon})^2 \quad (5.4)$$

En la evaluación del EDI para sistemas aromáticos, Los índices de delocalización entre átomos adyacentes deben ser esencialmente los mismos, por lo que en este trabajo se vuelve a plantear la evaluación de la varianza de los índices de delocalización electrónica entre los átomos M-C2, C2-C3 y C3-C4.

$$var_{IDE} = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^3 (IDE_k - \overline{IDE})^2 \quad (5.5)$$

Nótese que para sistemas homoatómicos (como hidrocarburos aromáticos), las varianzas analizadas deben ser igual con cero, sin embargo como este trabajo evalúa sistemas heterocíclicos, el análisis de ambos estadísticos estará en función de su evaluación en la molécula de tiofeno, que es nuestro referente aromático.

Capítulo 6

Resultados y Discusión

*“ The task is not so much to see what no one has seen yet,
but to think what nobody has yet thought
about that which everybody sees”
E. Schrödinger*

6.1. Evaluación de la aromaticidad en términos estructurales

6.1.1. Análisis comparativo de longitudes de enlace

Como se mencionó en capítulos anteriores, de los tres grandes criterios para estudiar la aromaticidad en sistemas heteronucleares, el criterio estructural es el menos preciso para dar una predicción correcta sobre el carácter aromático de las especies.

Como prueba de ello, se evaluó la distancia en las longitudes de enlace. Como era esperarse, las distancias entre el enlace heteroátomo-carbono fueron superiores al enlace C-C en un sistema aromático orgánico.

Especie	M-C2(Å)	C2-C3(Å)	C3-C4(Å)
Cp	1.41	1.41	1.41
Tiofeno	1.71	1.36	1.42

Tabla 6.1: Distancias de enlace en las moléculas de referencia

Como se puede ver en la tabla 6.2 y comparando con los datos de las moléculas de referencia de la tabla 6.1, no es posible pronosticar un comportamiento aromático con base únicamente en este criterio debido a que los enlaces metal-carbono son muy superiores a los enlaces del anión ciclopentadienilo y también al enlace S-C de la molécula de tiofeno. Este incremento en la distancia se debe al eventual aumento en el radio covalente de los átomos metálicos.

Comparando los fragmentos hidrocarbonados conjugados, el enlace C2-C3 es muy similar entre los sistemas estudiados excepto en la molécula **Q** que corresponde al arreglo de 16 electrones del rutenociclopentadieno (II) el cual se eleva sobre manera asemejándose más a la longitud del enlace sencillo C-C que es de aproximadamente 1.54 Å. También puede verse que en la mayoría de las moléculas este enlace se aproxima a la longitud de enlace doble C-C (1.34 Å).

En lo que respecta al enlace C3-C4, nuevamente se observa una aproximación a la distancia del enlace sencillo y de igual manera la excepción de la molécula **Q** en la cual este enlace se vuelve prácticamente doble.

En este caso, para poder dar un primer pronóstico sobre algún comportamiento aromático, es necesario que al menos los enlaces C2-C3 y C3-C4 se asemejaran entre sí o bien, que fueran superiores a la distancia del enlace doble e inferiores a la distancia del enlace sencillo C-C, respectivamente como es el caso del tiofeno, donde el enlace C2-C3 es superior a los 1.34 Å del enlace doble C-C y el enlace C3-C4 es inferior a los 1.54 Å del enlace sencillo.

Especie	M-C2 (Å)	C2-C3 (Å)	C3-C4 (Å)
A	1.99	1.33	1.46
B	1.96	1.34	1.46
C	1.95	1.34	1.46
D	2.13	1.34	1.45
E	2.10	1.37	1.46
F	1.96	1.34	1.48
G	2.17	1.34	1.46
H	1.94	1.36	1.42
I	2.04	1.34	1.46
J	2.12	1.34	1.47
K	2.24	1.35	1.48
L	1.96	1.34	1.48
M	1.99	1.34	1.47
N	2.04	1.33	1.46
Ñ	2.00	1.34	1.45
O	1.92	1.34	1.45
P	1.97	1.34	1.47
Q	1.84	1.48	1.34
R	2.01	1.35	1.46
S	2.03	1.35	1.45
T	1.92	1.34	1.47
U	2.06	1.34	1.46
V	2.14	1.35	1.45
W	2.04	1.34	1.45

Tabla 6.2: Longitudes de enlace de los MCP's estudiados

6.2. Análisis de la aromaticidad en términos energéticos

6.2.1. Energía de estabilización aromática

Evaluando la ecuación 5.1 con los valores de energía libre dados por el cálculo de optimización de geometría de las respectivas especies involucradas en el proceso ejemplificado por la figura 5.1 para cada uno de los MCP's estudiados, una diferencia positiva indica que los electrones π dentro del anillo tienen preferencia por estar justamente dentro del ciclo mientras que una diferencia negativa de energías libres indica que la promoción de un par electrónico perteneciente a los electrones π dentro del anillo hacia el grupo metilo sustituyente es favorable, de modo que no hay una estabilización por parte de la existencia de una conjugación. Bajo el nivel de teoría utilizado, los valores de ASE para el anión ciclopentadienilo y la molécula de tiofeno son 27.0 y 18.0 kcal mol⁻¹ respectivamente.

De acuerdo con las tablas 6.3 y 6.4 las cuales presentan los valores de energía de estabilización aromática para las especies estudiadas, se puede observar que en el caso de arreglos de 16 electrones, las barreras que son positivas no son significativas, pues a pesar de que la diferencia es superior a cero, los valores son tan pequeños que podría proponerse bajo esta interpretación que serían sistemas no aromáticos.

Además, se puede observar que para el caso de arreglos de 16 electrones con seis electrones d , el cambio en energía libre es mucho más negativo con respecto a las otras barreras negativas. Esto puede explicarse debido a que con ese número de electrones en los orbitales d de los átomos de hierro y rutenio, las coordinaciones predilectas son de 18 electrones y no de 16, por lo que no son sistemas estables. Bajo este punto de vista, los únicos compuestos de 16 electrones con barreras ligeramente positivas son **H**, **J**, **K** y **N** por lo que se puede seguir evaluando su carácter aromático en términos de los demás criterios para dar una mejor descripción de su carácter aromático.

Por otra parte, para los sistemas de 18 electrones es interesante analizar las tendencias. Nuevamente, los metales con dos electrones en los orbitales d presentan barreras positivas y además, contrario a lo sucedido en arreglos de 16 electrones, aquí los sistemas d^6 presentan energías de estabilización positivas, por lo que estas dos configuraciones son buenos candidatos a poseer características aromáticas importantes.

El último punto a discutir bajo este criterio es la presencia persistente de barreras negativas en MCPs con metales que tienen ocho electrones d tanto en conformaciones de 16 y 18 electrones las cuales sugieren que estos sistemas no son candidatos en ninguna de las conformaciones a presentar características aromáticas. Como se puede ver, a pesar de que la capacidad de predicción de este descriptor de aromaticidad es muy bueno, no es suficiente para caracterizar lo que sucede dentro de los sistemas en términos electrónicos no obstante es una buena primera aproximación para proponer a los complejos de 18e con 6 electrones d , como aromáticos.

Especie	ASE (kcal mol ⁻¹)
d ⁰	
J	1.753
K	1.018
d ²	
E	-3.443
N	1.103
d ⁴	
H	1.057
O	-1.182
d ⁶	
Ñ	-8.969
Q	-26.162
d ⁸	
L	-5.494
M	-5.190
P	-6.111

Tabla 6.3: Energía de estabilización aromática para arreglos de 16 electrones

Especie	ASE (kcal mol ⁻¹)
d ²	
G	0.491
U	5.464
d ⁴	
A	-0.426
D	-0.269
V	2.572
d ⁶	
B	-2.171
C	0.350
I	3.651
R	1.083
S	3.735
W	5.299
d ⁸	
F	-5.974
T	-5.547

Tabla 6.4: Energía de estabilización aromática para arreglos de 18 electrones

6.3. Evaluación de la aromaticidad en términos de la estructura electrónica

6.3.1. Análisis de orbitales moleculares

El análisis de los orbitales moleculares está basado en la ocupación del diagrama de la figura 5.4. En el anexo B se presentan los últimos diez orbitales ocupados de los diferentes sistemas de estudio. Se puede observar que todas las especies presentan la conjugación buscada. No obstante, la participación de los orbitales del metal a la conjugación puede darse de forma adecuada o no, dependiendo de distintos factores como la naturaleza de los ligantes, la geometría de la esfera de coordinación y la cantidad de electrones disponibles en los orbitales metálicos. El orbital HOMO en todos los casos pertenece al orbital de antienlace π_4 . Por otra parte se pueden observar contribuciones π de los orbitales d perpendiculares al plano del anillo como lo pueden ser d_{xz} , y d_{yz} ; La participación del orbital d_{z^2} está asociado a una ligera desviación de la planaridad para maximizar el traslape orbital.

Otra característica importante es que la contribución más significativa es la de los orbitales d perpendiculares al orbital que permite la conjugación -pero que se encuentran orientados en el mismo eje- debido a que existe un fenómeno de retro-donación de estos orbitales hacia los orbitales de antienlace del fragmento orgánico [38].

Cuando la cantidad de electrones d es seis, dos de ellos se delocalizan en el anillo (retro-donan) y el resto quedan disponibles para el campo ligante. Cuando existen 2 electrones d , solo se encuentran disponibles los electrones que se conjugan pero no hay electrones disponibles para estabilizar el ciclo, el resultado es un ligero aporte de los orbitales metálicos; para el caso de cuatro electrones d , existe una competencia entre el ambiente ligante y la conjugación dentro del ciclo, dependiendo de la naturaleza del ligante, podemos obtener una participación abundante o no, de los orbitales metálicos. Con ocho electrones d , el metal participa activamente en la conjugación, tiene suficientes para retro-donar, sin embargo, hay un exceso de electrones, lo que promueve una desestabilización en el sistema. Lamentablemente, con este criterio no se pudo dar una caracterización completa de la aro-

maticidad sin embargo, provee de argumentos suficientes para construir un criterio sobre la estructura electrónica de los sistemas de estudio.

6.3.2. Análisis del flujo de densidad de corriente inducida magnéticamente

El análisis de la densidad de corriente es parte fundamental de esta tesis debido a que es el primero de los criterios en evaluar las características electrónicas de los sistemas bajo campos magnéticos externos. A continuación se ilustra cómo se visualiza el plano propuesto para la integración de la densidad de corriente obtenido en el software *aimall*

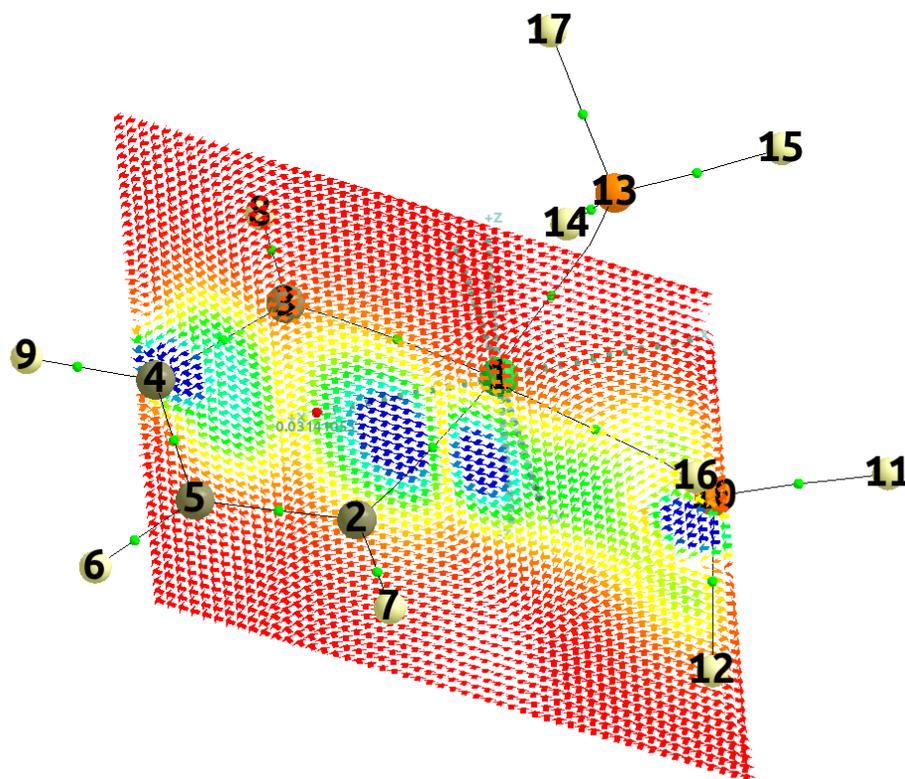


Figura 6.1: vista del segmento de plano perpendicular al enlace Ni-C2 en el Niquelociclopentadieno (II). La magnitud del campo vectorial de densidad de corriente de mayor a menor va de colores fríos a cálidos, respectivamente.

Una de las ventajas con respecto a los otros métodos es que brinda información reproducible de manera gráfica. Por ejemplo, cuando se construye un segmento de plano paralelo al plano molecular, se puede revisar el comportamiento de las corrientes dentro del sistema:

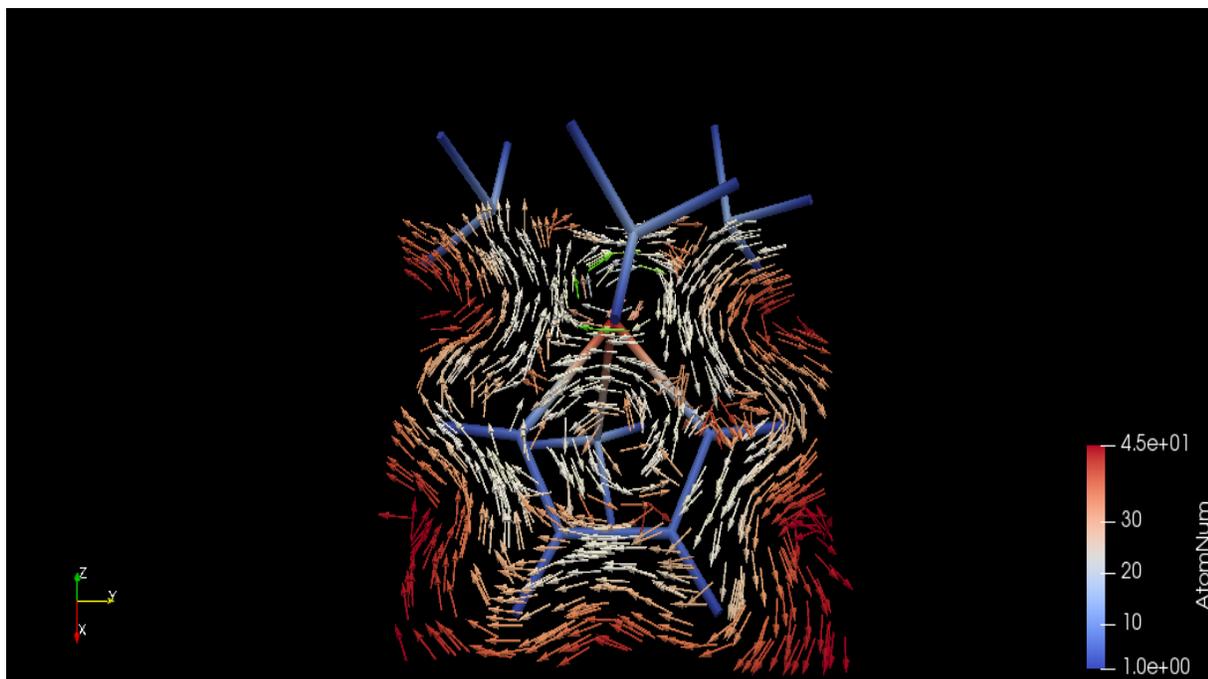


Figura 6.2: Segmento de plano paralelo al plano del anillo a 1 Bohr de distancia en la molécula de cobaltociclopentadieno.

Como se mencionó anteriormente, la integración de la densidad de corriente que pasa a través de estos segmentos de planos provee de información cuantitativa a cerca del flujo neto de las corrientes presentes en el anillo [6, 36].

Especie	flujo M-C2 (nA T ⁻¹)	flujo C2-C3 (nA T ⁻¹)	flujo C3-C4 (nA T ⁻¹)
d ⁰			
J	0.669	-1.269	0.140
K	1.155	-0.331	-0.277
d ²			
E	28.610	21.478	20.578
N	7.279	-0.398	-0.700
d ⁴			
H	16.747	14.175	13.577
O	11.314	13.847	13.928
d ⁶			
Ñ	7.279	-0.398	-0.700
Q	58.387	55.413	55.993
d ⁸			
L	9.187	2.797	2.869
M	10.824	4.977	4.506
P	14.724	3.331	2.908

Tabla 6.5: Flujos de densidad de corriente inducida para arreglos de 16 electrones

Especie	flujo M-C2 (nA T ⁻¹)	flujo C2-C3 (nA T ⁻¹)	flujo C3-C4 (nA T ⁻¹)
d ²			
G	4.220	-4.109	-5.360
U	-2.300	-6.615	-7.432
d ⁴			
A	4.170	-0.730	-1.060
D	0.032	-4.280	-4.270
V	3.870	-3.370	-3.937
d ⁶			
B	1.850	-0.568	-1.089
C	-1.479	-3.495	-3.734
I	3.802	-5.820	-5.750
R	-1.327	-6.870	-7.021
S	-1.940	-5.157	-5.116
W	-1.811	-7.979	-8.495
d ⁸			
F	1.894	0.067	-0.050
T	5.064	2.672	2.495

Tabla 6.6: Flujos de densidad de corriente inducida para arreglos de 18 electrones

Como se puede observar, los datos permiten establecer una relación de los descriptores anteriores con el comportamiento de la densidad de corriente. Para el caso de sistemas de 16 electrones, para metales con dos electrones d , se tienen prácticamente flujos nulos. Otro aspecto interesante es la existencia de corrientes paratrópicas muy elevadas para el caso de **E**, **H** y **Q**, el primero de niobio y los segundos con rutenio como metales de transición. Ambos elementos presentan predilección por ambientes octaédricos de 18 electrones por lo que la presencia de esta elevada corriente antihoraria así como la energía de estabilización encontrada pueden empezar a caracterizar a estos arreglos como antiaromáticos.

Por parte de los sistemas d^8 también se llega a la misma conclusión con respecto a los descriptores evaluados hasta el momento, es decir, se pueden clasificar como antiaromáticos. En lo que respecta a sistemas con 18 electrones, se vuelve a encontrar una relación con la energía de estabilización aromática y comparten esencialmente la misma discusión: los sistemas d^2 y d^6 son las especies que presentan corrientes diatrópicas relativamente más elevadas.

En este caso puede identificarse un caso muy peculiar bajo este criterio: los sistemas d^4 de 18 electrones presentan corrientes diatrópicas. Como se afirmó en el análisis de orbitales moleculares, nada impide que exista delocalización, aunque la menor contribución de estos sistemas a la delocalización con respecto a los metales d^6 se refleja claramente en la magnitud de la corriente diatrópica.

Cabe señalar que a pesar de haber identificado a las especies más aromáticas, respecto a las corrientes presentadas en la tabla 6.7 de las moléculas de referencia, son claramente menos aromáticas.

Especie	flujo M-C2 (nA T ⁻¹)	flujo C2-C3 (nA T ⁻¹)	flujo C3-C4 (nA T ⁻¹)
Cp	-13.858	-13.858	-13.721
Tiofeno	-11.337	-12.326	-12.279

Tabla 6.7: Flujos de densidad de corriente de moléculas de referencia

Estudiando ahora específicamente el vínculo entre la estructura electrónica y la densidad de corriente inducida, se obtienen las siguientes observaciones.

Especie	participación de orbital d en HOMO	participación de orbital d en HOMO(-1)	naturaleza de corriente inducida
d^0			
J	nula	nula	nula
K	nula	nula	nula
d^2			
E	poco	poco	paratrópica
N	nula	nula	nula
d^4			
H	poca	poca	paratrópica
O	poca	poca	diatrópica
d^6			
Ñ	abundante	abundante	nula
Q	nula	nula	muy paratrópica
d^8			
L	poca	poca	paratrópica
M	mucha	abundante	paratrópica
P	abundante	abundante	paratrópica

Tabla 6.8: Participación de los orbitales d en los HOMO frontera y naturaleza de la densidad de corriente para sistemas de 16 electrones

Especie	participación de orbital d en HOMO	participación de orbital d en HOMO(-1)	naturaleza de corriente inducida
d^2			
G	poca	poca	diatrópica
U	poca	poca	diatrópica
d^4			
A	poca	poca	poco diatrópica
D	nula	poca	diatrópica
V	nula	poca	diatrópica
d^6			
B	mucha	abundante	diatrópica
C	abundante	poca	diatrópica
I	poca	poca	diatrópica
R	mucha	abundante	diatrópica
S	mucha	abundante	diatrópica
W	mucha	mucha	diatrópica
d^8			
F	abundante	nula	nula
T	abundante	abundante	paratrópica

Tabla 6.9: Participación de los orbitales d en los HOMO de frontera y naturaleza de la densidad de corriente inducida para sistemas de 18 electrones

Con base en los comportamientos expuestos en las tablas 6.8 y 6.9, se puede establecer que se sigue la misma tendencia establecida por Pople [33] para los hidrocarburos cíclicos aromáticos. Por ejemplo, para el caso de las moléculas **J** y **K** las cuales no tienen una aportación importante de los orbitales del centro metálico en los orbitales moleculares de frontera (ver anexo B) no se observa ninguna densidad de corriente significativa en el análisis GIMIC.

Por parte de los sistemas donde existe una ligera participación de los orbitales de enlace, se puede distinguir una densidad de corriente paratrópica o diatrópica. Las características de la corriente inducida podrían ser dependientes en este caso, de la población del momento angular intrínseco en los orbitales frontera.

Además, para los casos donde la participación de los orbitales d es abundante o mucha, se pueden distinguir corrientes diatrópicas. Lo anterior justifica entonces, que cuando los electrones d se encuentran en los orbitales que participan en los HOMO frontera, su acceso a los orbitales LUMO, es accesible bajo la perturbación del campo magnético externo, por lo que es de esperarse que las corrientes inducidas sea mucho más distinguibles que aquellas especies donde estos electrones son pocos y los orbitales atómicos donde se encuentran no participan de forma activa en la conjugación ni en los orbitales de frontera.

Cabe señalar que a pesar de que las tendencias indican una asociación entre ambos descriptores, el modelo matemático propuesto [33] no puede aplicarse para estos sistemas puesto que la solución del problema es de un alto costo computacional y la teoría solo está desarrollada para anillos hidrocarbonados, no obstante, es de resaltar que bajo su premisa, se pueden establecer tendencias en el estudio de sistemas heterocíclicos.

6.3.3. Elipticidad e índice de delocalización electrónica.

Como se estableció en el capítulo anterior, la elipticidad evalúa la geometría de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace. Como se podría esperar, si los sistemas de estudio son aromáticos, la variación entre los enlaces M-C2, C2-C3 y C3-C4, debería ser mínima. No obstante, la presencia del heteroátomo en el primer enlace citado, permite establecer como primer pronóstico que la acumulación de carga en este enlace debe ser semejante a la de los enlaces C2-C3 y C3-C4 pero no lo suficientemente alta como se esperaría en un enlace doble. Si la elipticidad de este enlace es lo suficientemente grande, la densidad de carga está preferencialmente acumulada en este punto lo que indicaría que el metal está formando una doble ligadura con el carbono adyacente, sin embargo, si la elipticidad es lo suficientemente pequeña, entonces esta acumulación no se ve favorecida en este enlace y la naturaleza geométrica de esta ligadura es mayoritariamente cilíndrica debido a la presencia únicamente de un enlace sencillo.

Por otra parte, las elipticidades de los enlaces C2-C3 y C3-C4 se deberían ajustar al criterio anterior, aunque a diferencia del enlace metal-carbono, la similitud entre estos dos fragmentos brinda una mayor información sobre la homogeneidad de la densidad electrónica en la parte hidrocarbonada del anillo.

Por parte del índice de delocalización electrónica (EDI), su análisis se lleva a cabo en función de qué tan próximo están los valores al orden de enlace.

Nuevamente, se espera un comportamiento similar entre los enlaces adyacentes pues esto indicará que los electrones dentro del anillo se delocalizan equitativamente entre las cuencas atómicas de los átomos respectivos.

Especie	ε M-C2	ε C2-C3	ε C3-C4	var ε
d^0				
J	0.090	0.236	0.086	0.007
K	0.066	0.203	0.074	0.006
d^2				
E	0.272	0.226	0.060	0.012
N	0.421	0.236	0.080	0.029
d^4				
H	0.048	0.208	0.111	0.006
O	0.036	0.259	0.084	0.014
d^6				
\tilde{N}	0.285	0.233	0.058	0.014
Q	0.124	0.027	0.240	0.011
d^8				
L	0.024	0.232	0.068	0.012
M	0.044	0.267	0.074	0.014
P	0.031	0.242	0.066	0.013

Tabla 6.10: Elipticidad y varianza de elipticidad para arreglos de 16 electrones

Especie	ε M-C2	ε C2-C3	ε C3-C4	var ε
d^2				
G	0.264	0.253	0.083	0.010
U	0.378	0.261	0.094	0.020
d^4				
A	0.018	0.275	0.079	0.018
D	0.436	0.232	0.098	0.028
V	0.245	0.226	0.090	0.007
d^6				
B	0.051	0.275	0.092	0.014
C	0.041	0.252	0.081	0.013
I	0.106	0.240	0.083	0.007
R	0.090	0.222	0.092	0.006
S	0.114	0.249	0.096	0.007
W	0.058	0.259	0.086	0.010
d^8				
F	0.004	0.222	0.082	0.012
T	0.034	0.250	0.069	0.013

Tabla 6.11: Elipticidad y varianza de elipticidad para arreglos de 18 electrones

Especie	EDI M-C2	EDI C2-C3	EDI C3-C4	var EDI
d^0				
J	0.643	1.738	1.091	0.30
K	0.615	1.769	1.082	0.34
d^2				
E	0.654	1.758	1.060	0.31
N	0.771	1.705	1.091	0.22
d^4				
H	1.147	1.539	1.214	0.04
O	0.894	1.683	1.118	0.16
d^6				
\tilde{N}	0.793	1.801	1.047	0.27
Q	1.690	1.075	1.670	0.12
d^8				
L	0.792	1.784	1.066	0.26
M	0.959	1.752	1.078	0.18
P	0.744	1.784	1.066	0.28

Tabla 6.12: Índices de delocalización electrónica y varianza del índice de delocalización para arreglos de 16 electrones

Especie	EDI M-C2	EDI C2-C3	EDI C3-C4	var EDI
d^2				
G	0.760	1.706	1.102	0.230
U	0.739	1.690	1.106	0.230
d^4				
A	0.787	1.514	1.133	0.246
D	0.609	1.691	1.120	0.293
V	0.610	1.684	1.120	0.288
d^6				
B	1.027	1.703	1.099	0.138
C	0.810	1.722	1.093	0.218
I	0.752	1.712	1.100	0.236
R	0.768	1.699	1.106	0.223
S	0.945	1.665	1.117	0.141
W	0.882	1.676	1.110	0.167
d^8				
F	0.808	1.771	1.076	0.247
T	0.884	1.783	1.069	0.226

Tabla 6.13: Índices de delocalización electrónica y varianza del índice de delocalización para arreglos de 18 electrones

Con base en los datos obtenidos se pueden analizar distintas circunstancias. Para el caso de la elipticidad en sistemas de 16 electrones cuyos valores se exponen en la tabla 6.10, los datos de ε del enlace M-C2 son muy aleatorios, no obstante, aquellas especies con bajos valores con respecto al del enlace S-C2 del tiofeno mostrado en la tabla 6.14, son **J**, **K**, **H**, **O**, **L**, **M**, **P**. Lo que significa que la acumulación de la densidad electrónica no es preferente en este enlace y se pueden considerar enlaces sencillos. Por otra parte, estudiando la varianza de ε , **J**, **K** y **H** presentan la menor variación, es decir, a pesar de la baja acumulación de carga tanto en el enlace metal-carbono como entre C3 y C4, el valor numérico de la variación indica que son muy similares entre sí, lo cual no necesariamente es cierto, pues como se puede ver en la ecuación 5.4, se obtiene a partir de los tres datos de elipticidad una media aritmética, que justamente se ve afectada también por el valor de elipticidad del enlace C2-C3. Para el caso particular de la molécula **H**, nuevamente se ve una disminución en el valor de ε para el enlace metal-carbono, sin embargo hay un incremento importante en el valor del enlace C3-C4, lo que corresponde a un aumento en la densidad de carga en el punto crítico de ese enlace así como una disminución en el enlace C2-C3, por lo que en este punto, se puede asimilar una mejor homogeneidad en la densidad de carga en cuanto a elipticidad se refiere.

En contra parte, las especies propuestas como antiaromáticas con base en los criterios anteriores, presentaron valores muy pequeños en elipticidad tanto en el enlace M-C2 como en C3-C4, además de valores grandes en el enlace C2-C3, por lo que se puede establecer que los primeros dos corresponden a geometrías de enlace sencillo y doble para el último, por lo tanto, se mantiene la idea de que estas especies sean antiaromáticas.

Por parte de los arreglos de 18 electrones, los candidatos a ser especies aromáticas con base en los criterios anteriores, arrojaron valores interesantes para ε del enlace M-C2. En este caso, se vio un incremento importante en la localización de la densidad de carga en esta ligadura para las especies **I**, **R** y **S**, no obstante, hubo un incremento general en el valor de ε del enlace C2-C3, lo que indica una mayor localización de carga en este enlace.

Aunado a lo anterior, los valores numéricos de la varianza de \mathcal{E} , dan justicia a la semejanza entre los enlaces pues, se ven reducidos de manera significativa indicando una ligera similitud entre la acumulación de carga en los enlaces. Comparando con los valores del tiofeno en el cual sucede algo muy interesante, los enlaces S-C2 y C3-C4 son los que presentan mayor valor de elipticidad y se ve una disminución de la misma en el enlace C2-C3, sin embargo su varianza es muy pequeña, por lo que podemos establecer como criterio de aromaticidad, a los valores de varianza en el mismo orden de magnitud de la misma para el tiofeno. En función de esto, **J**, **K**, **H**, **I**, **R** y **S**, son aromáticos.

Especie	\mathcal{E} M-C2	\mathcal{E} C2-C3	\mathcal{E} C3-C4	var \mathcal{E}
Tiofeno	0.225	0.137	0.240	0.003
Cp	0.205	0.205	0.205	0.000

Tabla 6.14: Elipticidad y varianza de elipticidad para moléculas de referencia

Toca el turno del análisis del EDI. Para los sistemas de 16 electrones, puede observarse en la tabla 6.12 que la delocalización de los electrones del metal en la cuenca del átomo de carbono adyacente no es muy abundante salvo en el caso de H y Q, donde los valores están por arriba de la unidad, lo que hace inferir que los electrones π del enlace realmente están compartiéndose en un doble enlace. Para el resto de los valores, esta magnitud está próxima a la unidad lo que indica la ausencia de enlaces dobles en este enlace.

En lo que respecta a los EDI entre C2 y C3, la gran parte de ellos se aproxima al valor de 2 indicando tendencias de doble enlace siendo la única excepción Q, nuevamente. En este caso, este enlace se vuelve sencillo y por último la delocalización entre C3 y C4, se ve cercana a la unidad, excepto en H, O y Q, donde se ve un aumento significativo en la compartición de electrones. Los primeros dos, tienen valores que pueden asociarse a una compartición más abundante que la dada por un enlace simple, hecho que se ve reflejado en los valores de varianza los cuales son muy bajos aunque no cercanos a los valores presentados por el tiofeno, lo que sugiere entonces que puedan presentar naturalza aromática. Por parte de los índices de delocalización de los sistemas de 18 electrones, se puede observar que, para los sistemas que se proponen como aromáticos con base en los criterios precedentes, nuevamente se aproximan a la unidad, lo que establece que la única compar-

tición electrónica significativa es la del enlace sencillo. En lo que respecta al enlace C2-C3, se aproximan mucho más al valor del orden de enlace para este enlace y finalmente el enlace C3-C4, muestra un comportamiento ligeramente superior a la unidad, valor que puede asociarse nuevamente a una compartición relativamente más abundante entre los átomos de carbono que conforman este enlace respecto a lo que compartirían en un enlace sencillo. Tomando como referencia nuevamente los valores del tiofeno presentados por la tabla 6.14, se puede dar como criterio de aromaticidad un valor mínimo en la varianza de los EDI, ya que, como se discutió anteriormente, ninguno de los valores de las especies estudiadas se encontrarán en el mismo orden de magnitud con respecto al mismo valor para el tiofeno. Bajo esta premisa, tomando un valor máximo de 0.23, las especies aromáticas bajo este criterio serían **N, H, O, Q, P, G, U, B, C, I, R, S, W** y **B**.

Especie	EDI M-C2	EDI C2-C3	EDI C3-C4	var EDI
Tiofeno	1.304	1.538	1.233	0.025
Cp	1.366	1.366	1.366	0.00

Tabla 6.15: EDI y varianza de EDI para moléculas de referencia

metaEDI

Un parámetro de interés es el índice de delocalización *meta* (mEDI), el cual sigue conteniendo la idea de la compartición electrónica entre dos átomos, no obstante, en este caso en particular, los átomos no poseen un enlace químico entre sí, más bien, se encuentran localizados en posiciones β , o tomando la analogía de las posiciones de los carbonos en el anillo de benceno, en posición *meta*.

La interpretación del mEDI puede interpretarse en términos clásicos con el diagrama de la figura 6.3. Es claro que no es posible asociar a este EDI con el orden de enlace aquí, pero si este valor es lo suficientemente elevado, por ejemplo, entre el átomo metálico y los carbonos 3 y 4, las rutas de delocalización A y E en la figura 6.3 son lo suficientemente accesibles para que se lleve a cabo la conjugación propuesta. Este evento puede evaluarse nuevamente en términos de la varianza de las delocalizaciones electrónicas de los átomos en posiciones

meta considerando las del centro metálico y omitiéndolas, únicamente considerando los átomos de carbono. Los resultados de esta evaluación se exponen en las tablas 6.16 y 6.17 además de las mediciones para el tiofeno que sigue siendo nuestro sistema de referencia.

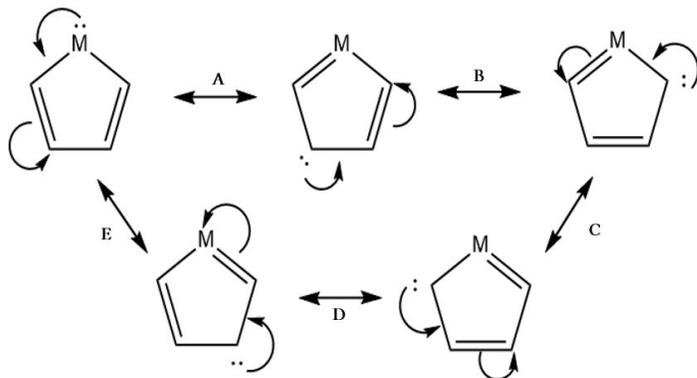


Figura 6.3: Diagrama que ejemplifica el índice de delocalización electrónica meta. Las cargas han sido omitidas por conveniencia.

Especie	EDI (M-C3)	EDI (M-C4)	EDI (C2-C5)	EDI (C2-C4) (10^{-2})	EDI (C3-C5) (10^{-2})	var sin M (10^{-4})	var con M (10^{-4})
d^0							
J	0.04	0.04	0.11	8.09	8.10	3.69	9.46
K	0.05	0.05	0.10	7.86	7.86	1.03	3.70
d^2							
E	0.05	0.08	0.13	9.57	8.09	6.46	9.10
N	0.08	0.05	0.11	8.72	7.79	2.33	3.80
d^4							
H	0.13	0.13	0.13	8.79	8.80	7.19	5.23
O	0.08	0.08	0.17	9.11	9.10	19.16	14.7
d^6							
\tilde{N}	0.08	0.08	0.12	8.56	8.56	4.48	3.73
Q	0.16	0.16	0.10	8.84	8.84	0.20	16.3
d^8							
L	0.07	0.07	0.12	8.36	8.36	4.89	5.01
M	0.09	0.09	0.16	8.71	8.71	18.34	10.2
P	0.07	0.07	0.13	8.43	8.44	6.10	6.23

Tabla 6.16: Índices de delocalización electrónica meta y varianzas para arreglos de 16 electrones

Especie	EDI (M-C3)	EDI (M-C4)	EDI (C2-C5)	EDI (C2-C4) (10 ⁻²)	EDI (C3-C5) (10 ⁻²)	var sin M (10 ⁻⁴)	var con M (10 ⁻⁴)
d ²							
G	0.05	0.05	0.12	8.00	8.00	5.10	8.00
U	0.05	0.05	0.13	8.13	8.13	6.59	11.0
d ⁴							
A	0.06	0.05	0.15	8.69	8.70	13.86	15.4
D	0.06	0.06	0.16	8.33	8.34	18.68	16.7
V	0.05	0.05	0.14	8.41	8.42	11.03	13.6
d ⁶							
B	0.10	0.10	0.12	8.33	8.33	5.47	2.80
C	0.07	0.07	0.12	8.19	8.18	5.69	4.60
I	0.06	0.06	0.12	7.90	7.90	5.68	6.00
R	0.7	0.07	0.12	8.02	8.02	5.61	4.90
S	0.09	0.09	0.13	8.14	8.18	6.31	3.24
W	0.08	0.08	0.12	8.05	8.04	5.23	3.30
d ⁸							
F	0.07	0.07	0.12	8.27	8.25	3.85	3.70
T	0.08	0.08	0.13	8.46	8.46	7.28	5.50

Tabla 6.17: Índices de delocalización electrónica meta y varianza para arreglos de 18 electrones

Especie	EDI (M-C3)	EDI (M-C4)	EDI (C2-C5)	EDI (C2-C4) (10 ⁻²)	EDI (C3-C5) (10 ⁻²)	var sin M (10 ⁻⁴)	var con M (10 ⁻⁴)
Tiofeno	0.17	0.17	0.16	9.54	9.55	13.81	14.5

Tabla 6.18: Índices de delocalización electrónica meta y varianza para tiofeno

Analizando primeramente los índices del tiofeno, podemos observar que los mEDI entre el carbono y los átomos C3 y C4 así como entre C2 y C5, son pequeños con respecto a los mEDI entre C2-C4 y C3-C5. Esta disminución puede deberse a la participación del centro metálico el cual condiciona la delocalización de los electrones d en el anillo en función de los aspectos discutidos en la estructura electrónica, sin embargo, si la tendencia de los descriptores evaluados hasta este momento indican un grado de aromaticidad, los valores deben asemejarse a los presentados por el tiofeno.

Por otra parte, el valor relativamente elevado del mEDI entre C2-C4 y C3-C5 es asociable a la semejanza de este fragmento de anillo con el butadieno, donde la conjugación de los electrones en el sistema se da sin tanta condicionalidad, como se puede ver en las trayectorias B y D de la figura 6.3.

Estudiando los valores obtenidos para los sistemas de 16 electrones, se puede ver que los valores de mEDI se mantienen en orden de magnitud en el fragmento orgánico del anillo mientras que disminuyen con la participación del heteroátomo, lo que sugiere que la delocalización de los electrones del centro metálico no participan de manera efectiva en la delocalización.

Para los arreglos de 18 electrones, se puede ver la misma tendencia, sin embargo los valores de mEDI de las primeras dos columnas para los sistemas d^6 se aproximan en magnitud a los valores del tiofeno, por lo que se puede afirmar que los electrones de estos sistemas sí participan de una manera apreciable en la delocalización electrónica del anillo.

Finalmente, se exponen en las tablas 6.19 y 6.20¹ un sumario sobre los resultados globales para la evaluación de la aromaticidad en las especies estudiadas, respecto a los distintos métodos empleados en este trabajo.

¹Y significa que bajo este criterio, el sistema es aromático; N expresa la idea contraria.

Especie	Ecualización de enlaces	ASE	GIMIC	Elipticidad	EDI	OM
d^0						
J	N	Y	N	Y	N	Y
K	N	Y	N	Y	N	Y
d^2						
E	N	N	N	N	N	Y
N	N	Y	N	N	Y	Y
d^4						
H	N	Y	N	Y	Y	Y
O	N	N	Y	N	Y	Y
d^6						
Ñ	N	N	N	N	N	N
Q	N	N	N	N	Y	Y
d^8						
L	N	N	N	N	N	Y
M	N	N	N	N	Y	Y
P	N	N	N	N	N	Y

Tabla 6.19: Resultados globales para sistemas de 16 electrones

Especie	Ecualización de enlaces	ASE	GIMIC	Elipticidad	EDI	OM
d^2						
G	N	Y	Y	Y	Y	Y
U	N	Y	Y	N	Y	Y
d^4						
A	N	N	N	N	Y	N
D	N	N	Y	N	N	Y
V	N	Y	Y	Y	N	N
d^6						
B	N	N	N	N	Y	Y
C	N	Y	Y	N	Y	Y
I	N	Y	Y	Y	Y	N
R	N	Y	Y	Y	Y	Y
S	N	Y	Y	Y	Y	Y
W	N	Y	Y	Y	Y	Y
d^8						
F	N	N	N	N	Y	Y
T	N	N	N	N	Y	Y

Tabla 6.20: Resultados globales para sistemas de 18 electrones

Capítulo 7

Conclusiones

*“ ...Debemos saber que sin importar qué tan mala sea la vida,
siempre hay algo en lo que podemos tener éxito.*

Mientras haya vida, hay esperanza.”

S. Hawking

Finalmente, la evaluación de los descriptores de la aromaticidad en aras de conocer un grado de este comportamiento en los metalociclopentadienos de estudio permite establecer las siguientes conclusiones.

El número de electrones d , el cual fue la característica variable en los sistemas es de suma importancia pues modifica las características estructurales de los sistemas; condición que se vió reflejada en las respuestas de los descriptores utilizados.

Los descriptores basados en el análisis estructural de los MCPs resultó no ser efectivo, pues este tipo de descriptores no funcionan adecuadamente cuando se utilizan en sistemas heteroatómicos. Resultan adecuados siempre y cuando el sistema de estudio sea un sistema cíclico orgánico *homoatómico*. Como podría esperarse, este descriptor falló debido a que no se estudió un sistema atómicamente homogéneo, por esta razón, se obtuvo una respuesta desfavorable para la aromaticidad en los sistemas de interés.

Con base en el criterio energético, las respuestas de energía de estabilización dieron una muy buena primera aproximación del comportamiento de los sistemas estudiados. se puede afirmar es un criterio determinante para caracterizar un sistema aromático.

Respecto a los descriptores de estructura electrónica, son parte fundamental en la caracterización de sistemas aromáticos. Los respectivos análisis entre sí, suelen tener deficiencias que otros corrigen o bien, permiten discutir y fundamentar otros descriptores. Tal es el caso del análisis de orbitales moleculares y el estudio de la densidad electrónica, en donde la naturaleza de este último observable y su relación con la participación de los orbitales metálicos a los orbitales frontera, permitieron establecer claramente la diferencia entre cuáles pueden ser buenos candidatos a ser especies aromáticas y cuales no, llegando a una conclusión semejante con la energía de estabilización aromática.

Por último pero no menos importante, el descriptor que resultó ser parte fundamental de esta evaluación, el estudio de la densidad de corriente electrónica, es sin duda el problema central que permite discernir si un sistema puede ser aromático o no. Si bien es cierto que su estudio se ve ligeramente afectado cuando se evalúa en el enlace M-C de estos sistemas por la corriente local del metal, permitió establecer con mayor seguridad la presencia de corrientes diatrópicas, paratrópicas o la ausencia neta de ellas *ergo* aromaticidad.

Así es como finalmente podemos establecer que la cuantificación de los observables asociados a las características de un sistema aromático no son por sí mismos universales, a pesar de su búsqueda intensiva, pues la física y la química de los sistemas estudiados nunca van a ser iguales. No obstante, el uso de una cantidad adecuada de descriptores de la aromaticidad permiten establecer un contraste adecuado; para este estudio, el mencionado contraste se ejemplifica en las tablas 6.19 y 6.20.

Se puede establecer que cuando la respuesta es positiva para al menos cuatro descriptores¹, los sistemas presentarán características aromáticas.

Es evidente que no se puede esperar que sean aromáticos como lo son los sistemas orgánicos conjugados, sin embargo, su caracterización da caviada a establecer tal premisa.

Con base en todos los criterios establecidos, Las especies que son buenos candidatos para considerarse aromáticas son los metalociclopentadienos con 6 electrones *d* en arreglos de 18 electrones, particularmente en este trabajo, se postulan como aromáticas a las especies **C, U G, I, R, S y W**.

¹Siempre y cuando el método GIMIC sea favorable, pues como ya se mencionó es ineludible su evaluación para discernir entre aromaticidad, no aromaticidad o antiaromaticidad.

Apéndice A

Optimización de geometrías

La manera en la que la energía total de un sistema molecular varía con ligeros cambios en su estructura es descrita por lo que se conoce como *superficie de energía potencial* (PES) la cual es una relación matemática que vincula la estructura molecular y la energía total [15].

Para sistemas grandes, la PES tiene tantas dimensiones como grados de libertad moleculares. Cada punto en la PES corresponde a diferentes valores de coordenadas, ángulos de enlace y ángulos diedros de la molécula [15].

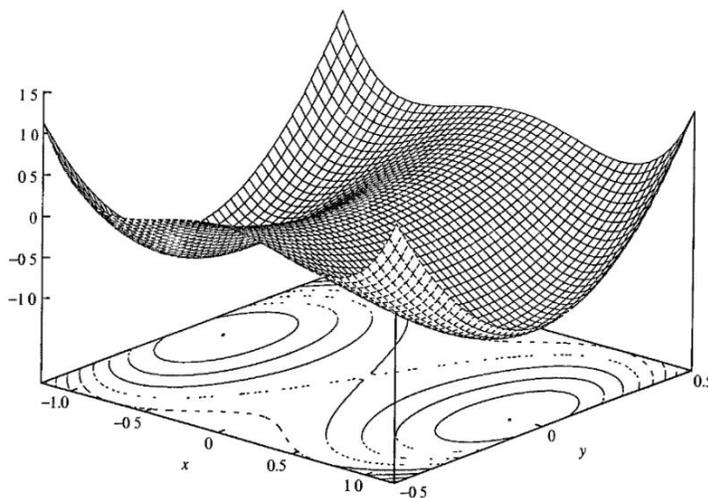


Figura A.1: Superficie de energía potencial para un sistema genérico de dos dimensiones.

Para desplazarse a lo largo de la PES a partir de un arreglo inicial al mínimo más cercano, se requiere de un algoritmo relativamente sofisticado. Los métodos más comunes utilizan la primera y segunda derivada de la energía con respecto a los parámetros geométricos. Como se ha mencionado, la estructura inicial es un punto P_i en la PES al igual que el mínimo más próximo P_0 , correspondiente a la estructura optimizada [24].

Para el caso bidimensional, sea P_i y P_0 una una función cuadrática de q donde esta última corresponde al vector de coordenadas, una primera aproximación es su forma cuadrática:

$$E - E_0 = k(q - q_0)^2$$

Derivando con respecto a q evaluado en q_i :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)_i = 2k(q_i - q_0) \quad (\text{A.1})$$

Para todos los puntos:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} = 2k \quad (\text{A.2})$$

Evaluando (A.2) en (A.1) tenemos:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)_i = \frac{\partial^2 E}{\partial q^2}(q_i - q_0) \quad (\text{A.3})$$

Resolviendo para q_0 :

$$q_0 = q_i - \left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)_i / \frac{\partial^2 E}{\partial q^2} \quad (\text{A.4})$$

No obstante, para superficies multidimensionales, se siguen algoritmos mucho más complicados que pueden incluir la expansión en serie en q_i . Gran parte de las optimizaciones de geometría se llevan a cabo en coordenadas cartesianas. Para N átomos se tienen entonces $3N$ coordenadas generalmente en un arreglo matricial. Las matrices de coordenadas para la estructura inicial y optimizada, respectivamente toman la forma:

$$q_i = \begin{pmatrix} q_{i1} \\ q_{i2} \\ \vdots \\ q_{iN} \end{pmatrix} \quad q_0 = \begin{pmatrix} q_{01} \\ q_{02} \\ \vdots \\ q_{0N} \end{pmatrix}$$

Se define entonces al gradiente de E en p_i :

$$\mathbf{g}_i = \begin{pmatrix} \left[\frac{\partial E}{\partial q_1} \right]_i \\ \left[\frac{\partial E}{\partial q_2} \right]_i \\ \vdots \\ \left[\frac{\partial E}{\partial q_N} \right]_i \end{pmatrix}$$

Para la matriz Hessiana:

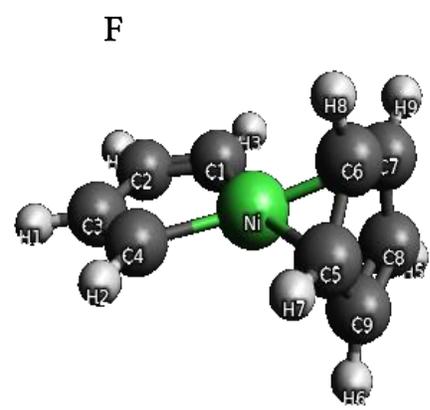
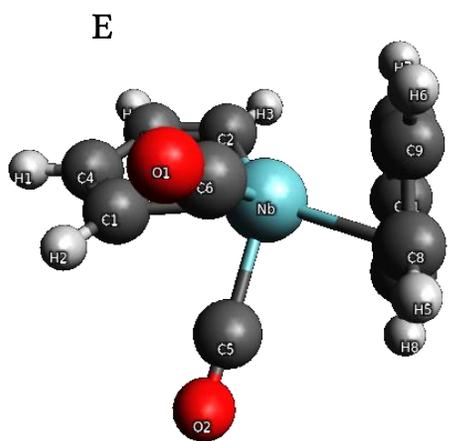
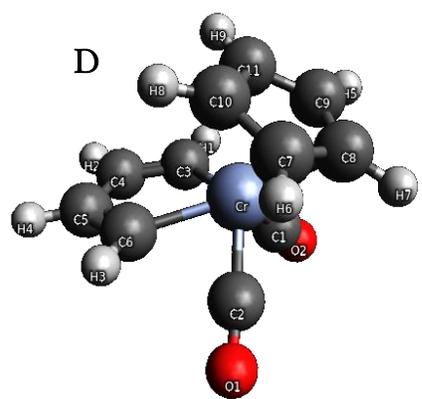
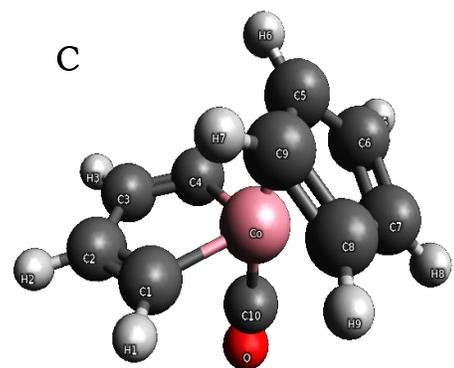
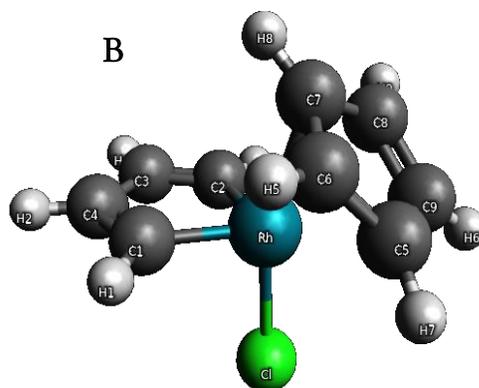
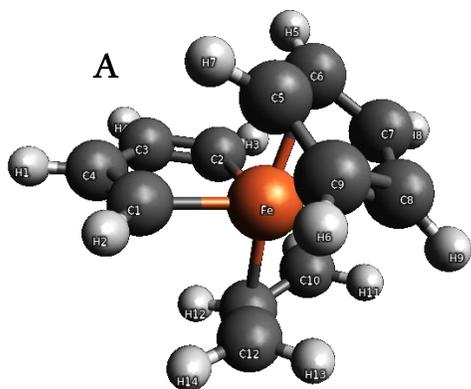
$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_N \partial q_1} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_N \partial q_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_N} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_N} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_N^2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

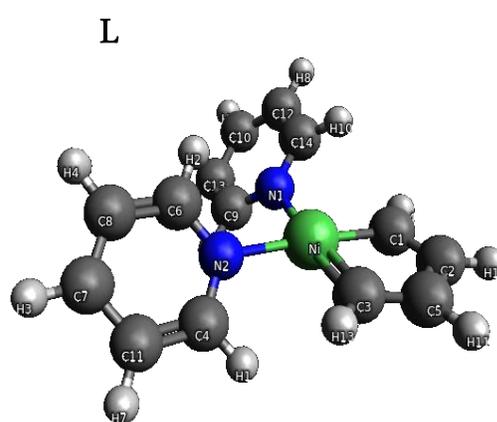
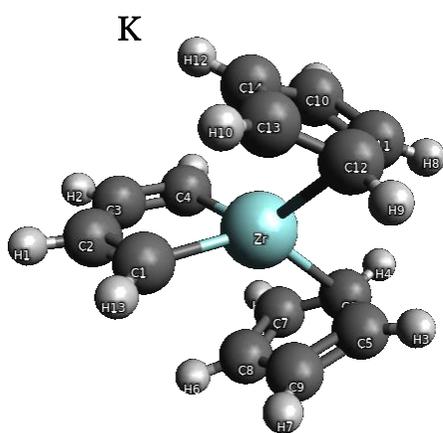
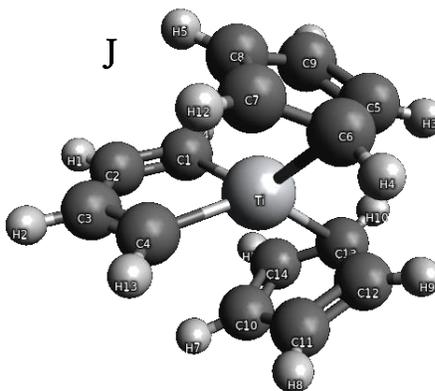
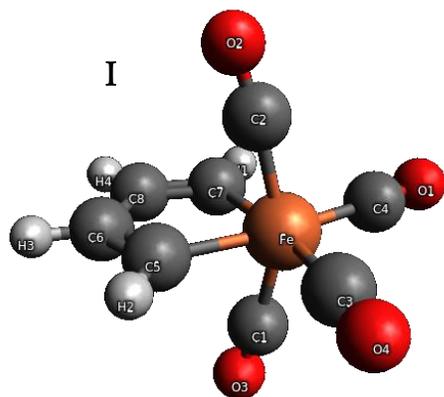
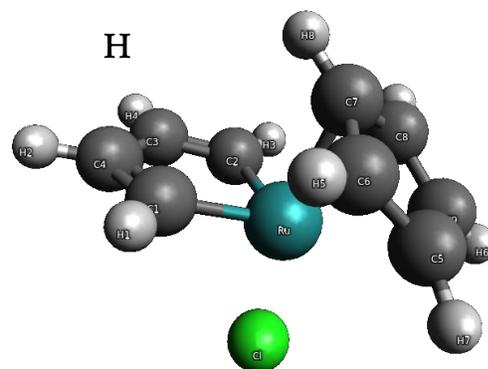
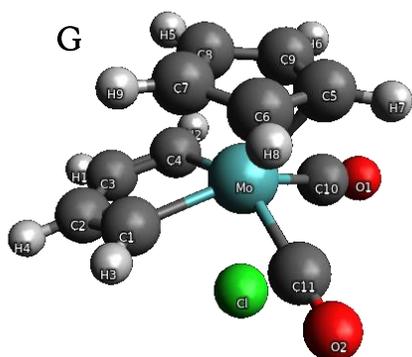
Tomando el ejemplo del caso bidimensional, Se obtiene una ecuación análoga a la A.4:

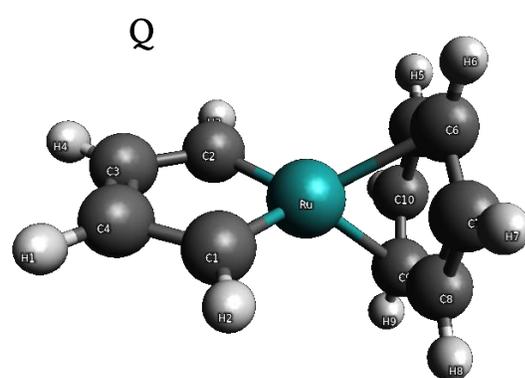
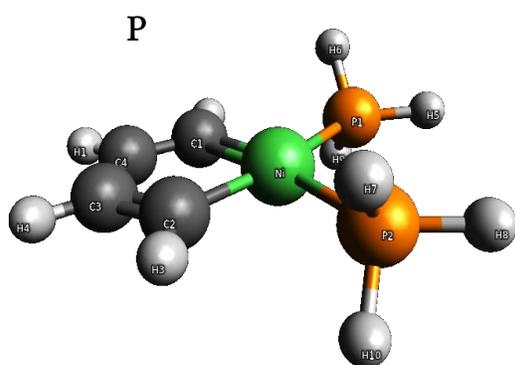
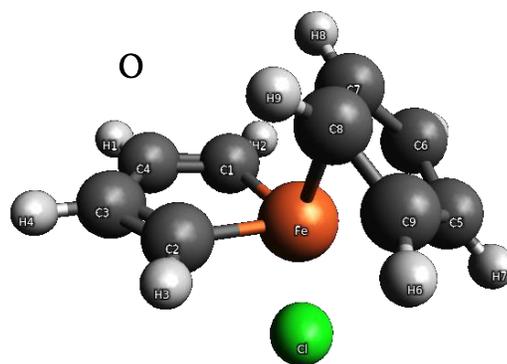
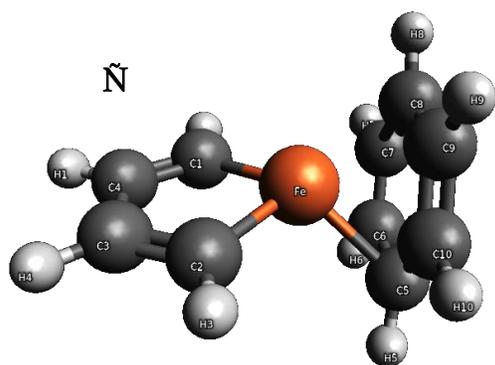
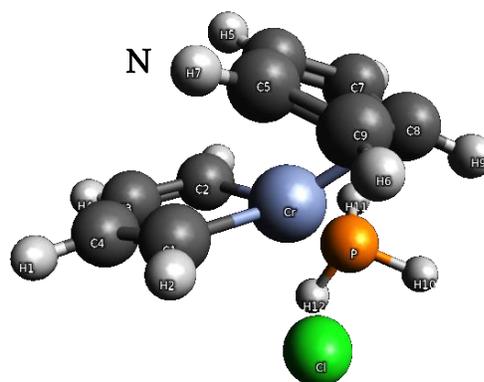
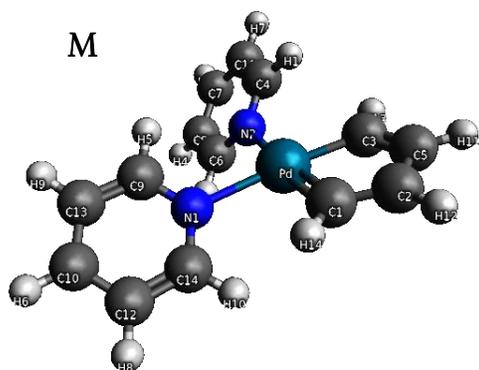
$$\mathbf{q}_0 = \mathbf{q}_i - \mathbf{H}^{-1} \mathbf{g}_i \quad (\text{A.6})$$

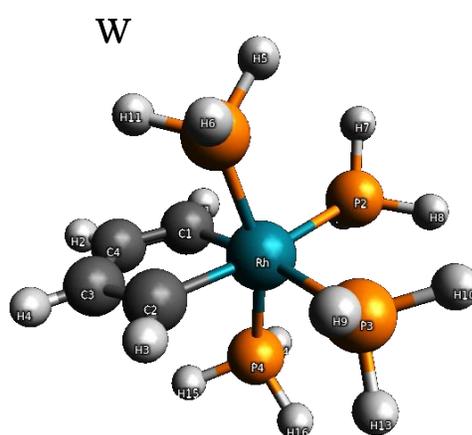
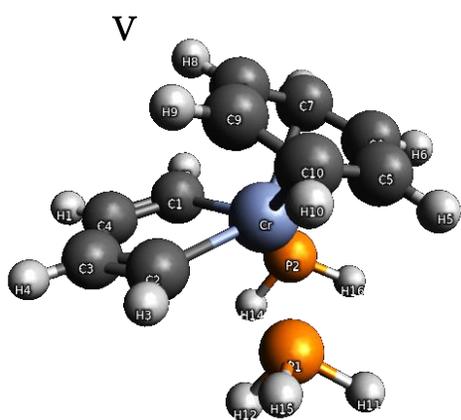
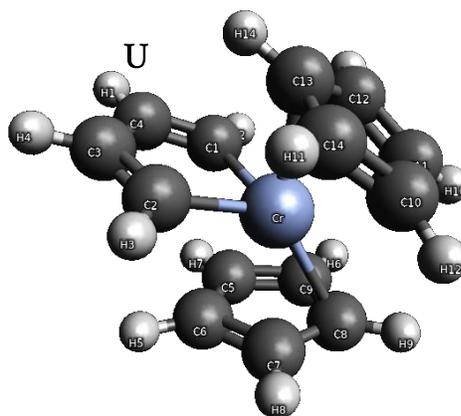
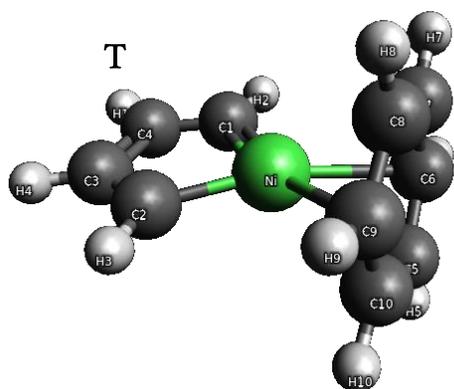
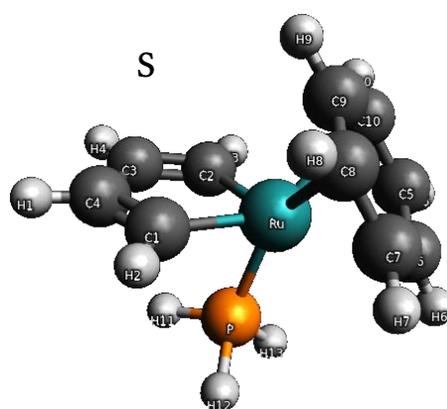
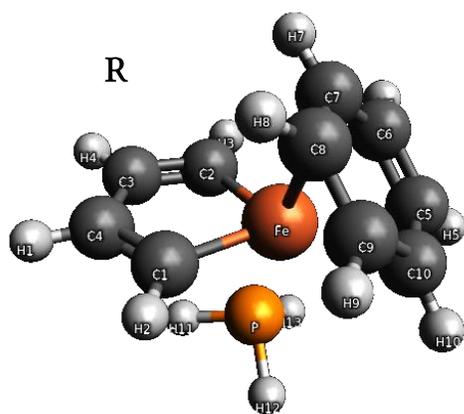
Si la aproximación cuadrática no es lo suficientemente adecuada, se puede proponer la expansión en serie y resolver mediante un método iterativo, en el cual, se obtendrá un \mathbf{p}_i nuevo con una geometría más cercana a la geometría óptima. Como se puede ver, el cálculo requiere del cálculo del gradiente de la nueva geometría y de la matriz Hessiana, la cual puede obtenerse mediante la aproximación de la razón de la diferencia de los gradientes y las coordenadas de los dos arreglos [24].

A continuación, se exponen las geometrías optimizadas para los compuestos estudiados.









Apéndice B

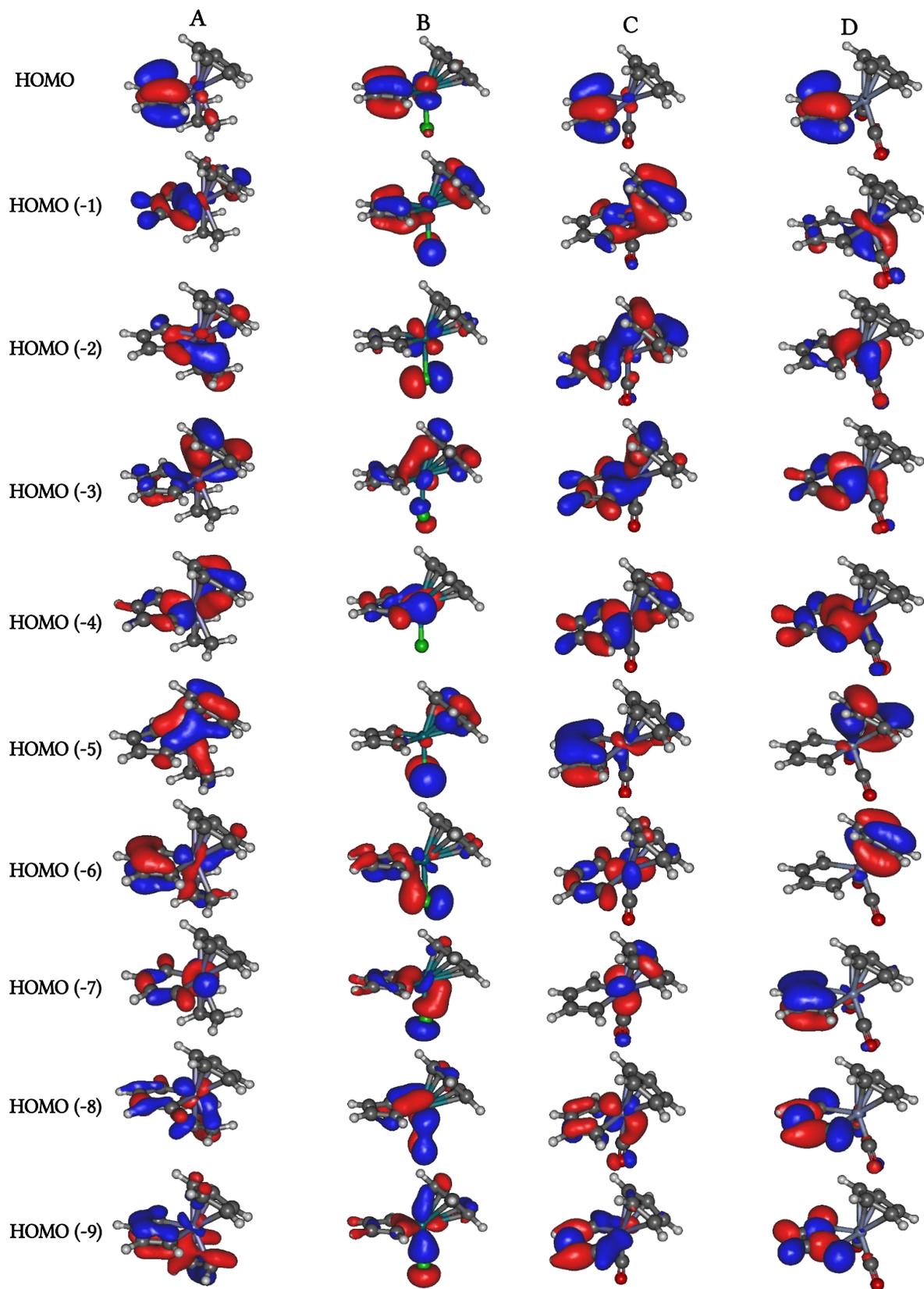
Orbitales Moleculares

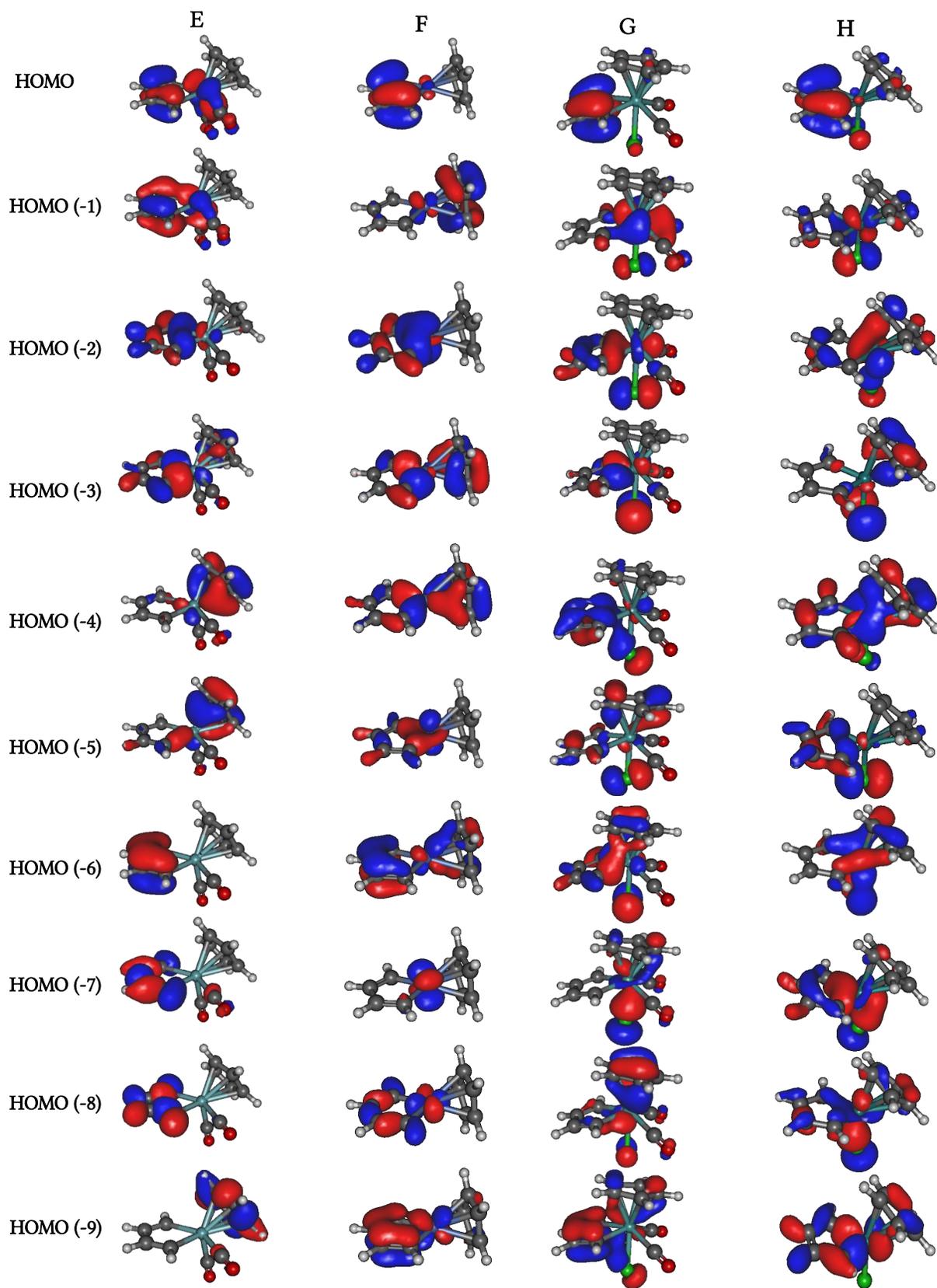
A continuación se ilustran los últimos diez orbitales moleculares ocupados de más alta energía calculados a un isovalor de 0.05.

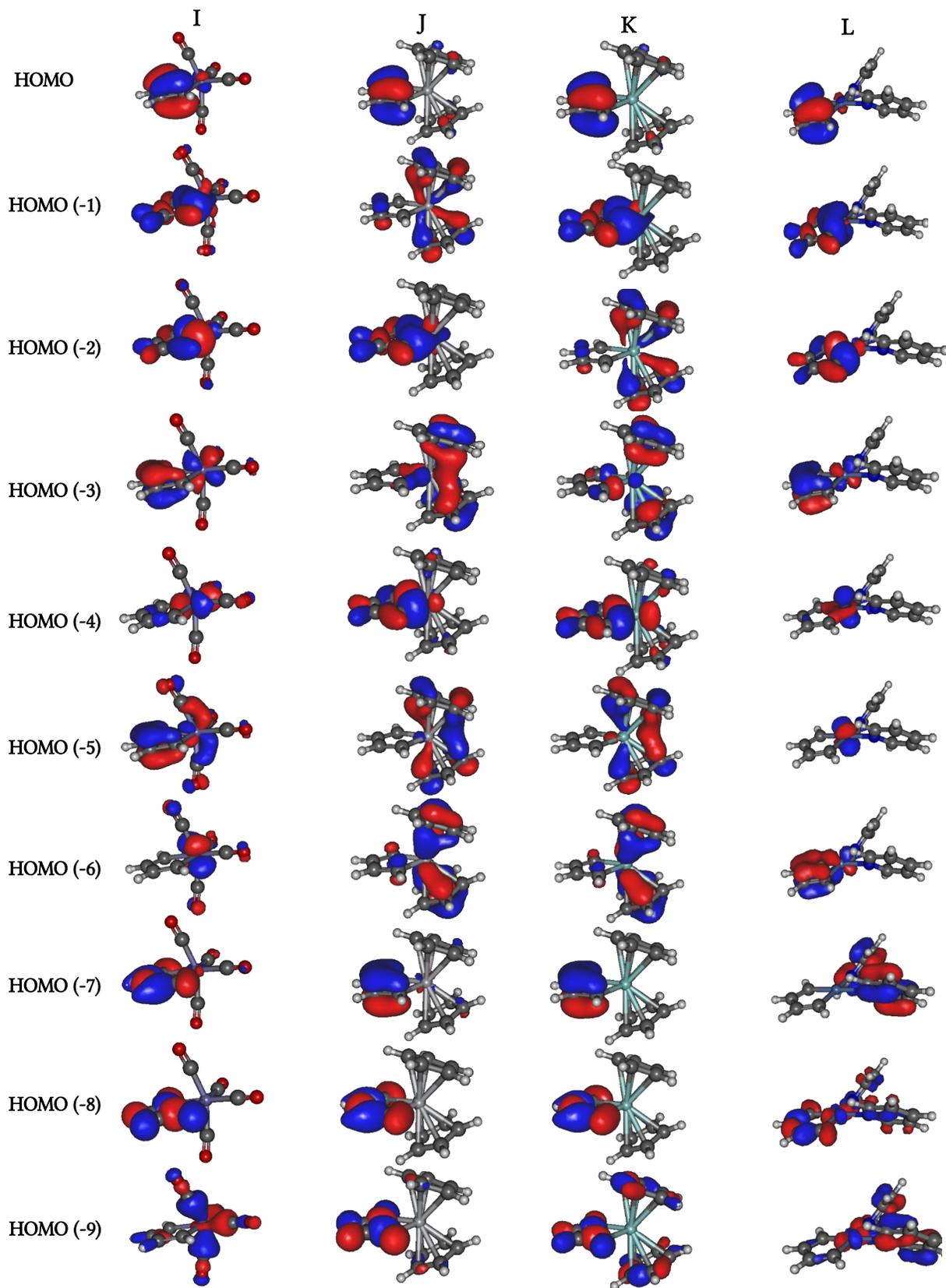
A diferencia de los discutidos en la sección 5.3.1, se exponen en dicho isovalor debido a que en esta sección, los orbitales brindan información acerca de la contribución orbital de los átomos metálicos mientras que en la sección citada, únicamente se hace referencia al orbital molecular donde se presenta la conjugación.

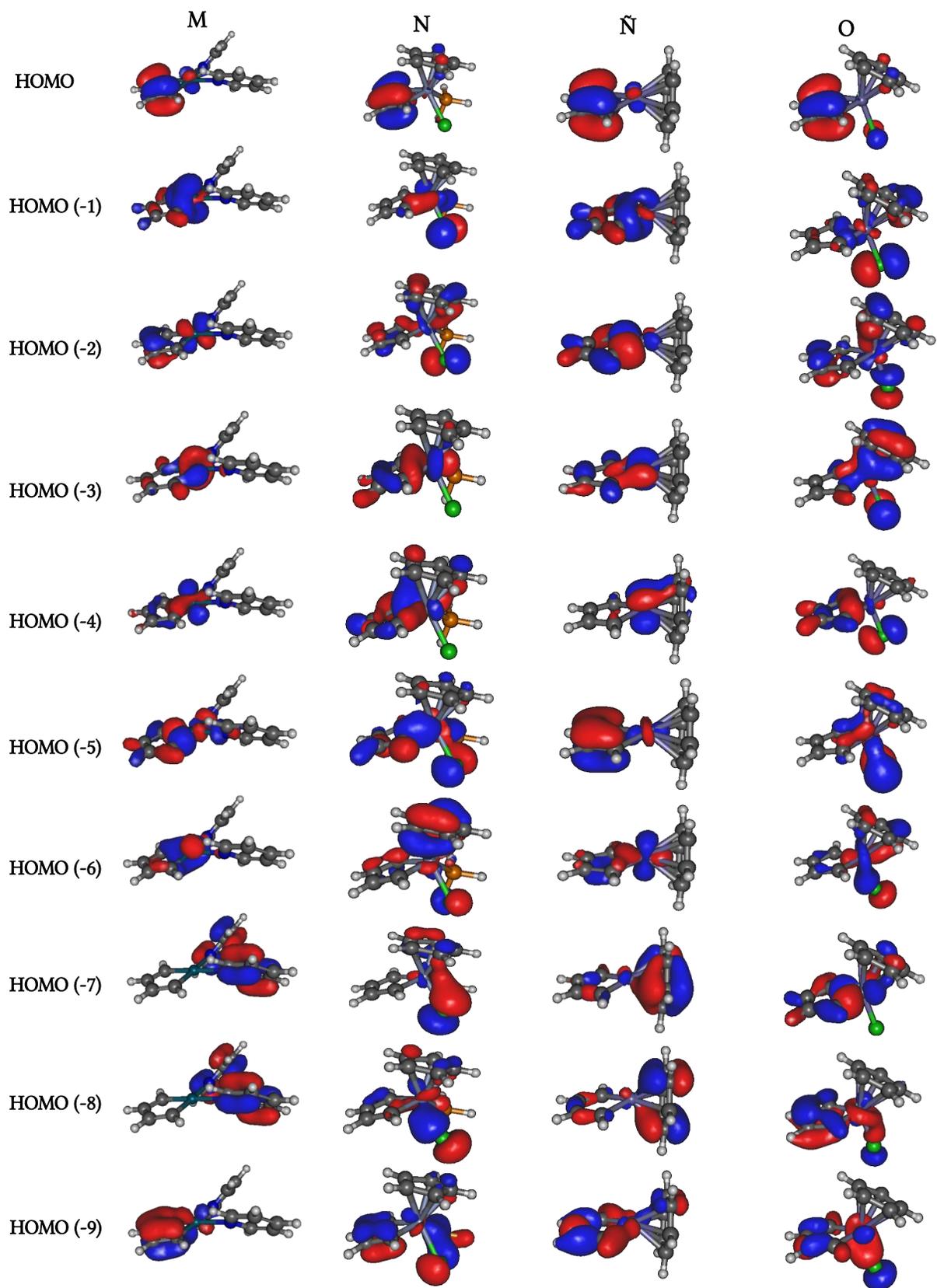
Con base en lo anterior, es posible que algunos de los orbitales moleculares expuestos en la sección 5.3.1 no se visualicen aquí puesto que son profundos en energía. Esto ocurre generalmente en las especies cuyo orbital molecular de conjugación esté por debajo en energía del HOMO (-9) puesto que son orbitales moleculares mayormente estabilizados.

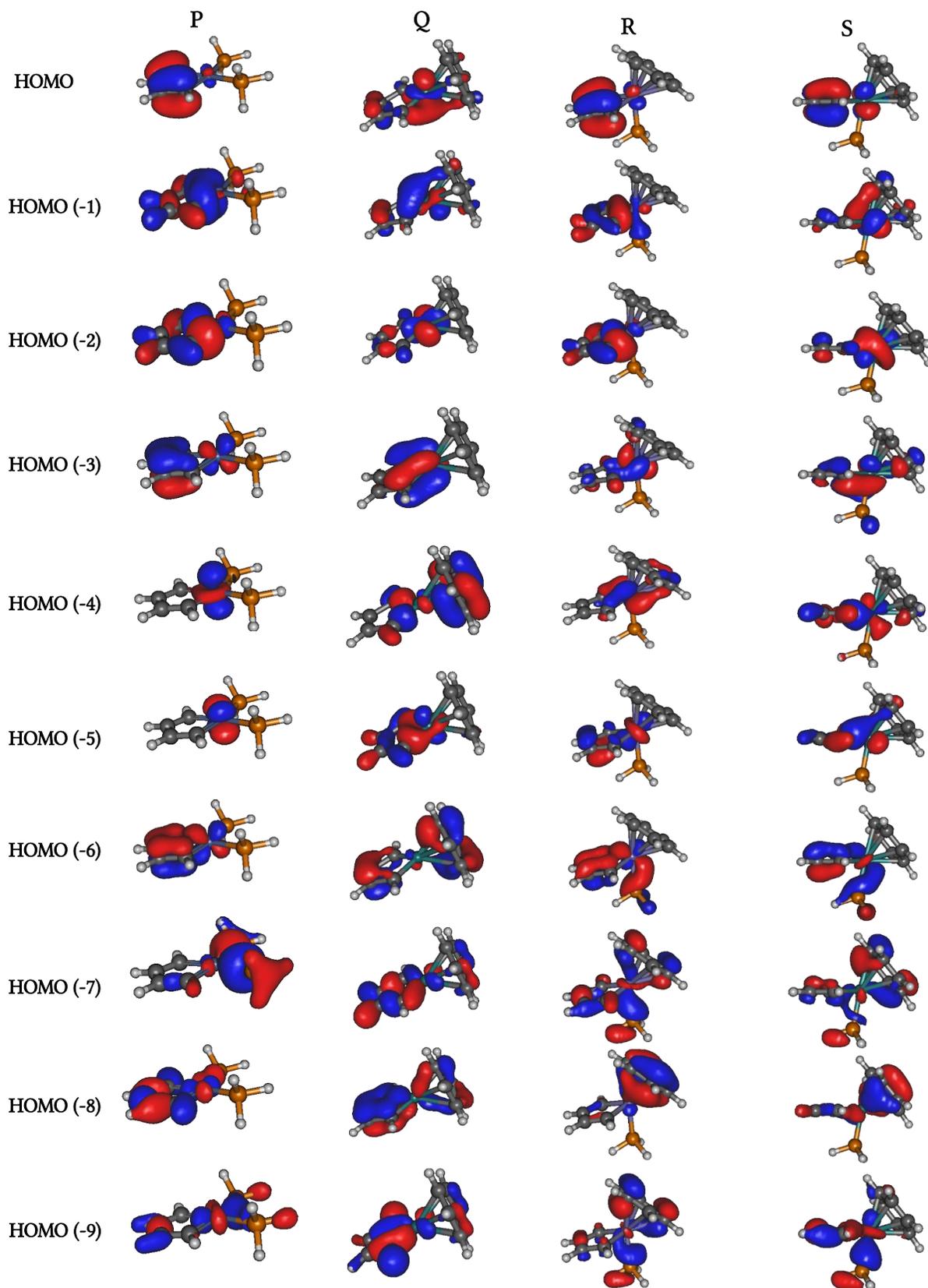
El arreglo obtenido para los orbitales moleculares en esta sección no está en función de las energías relativas de los orbitales.

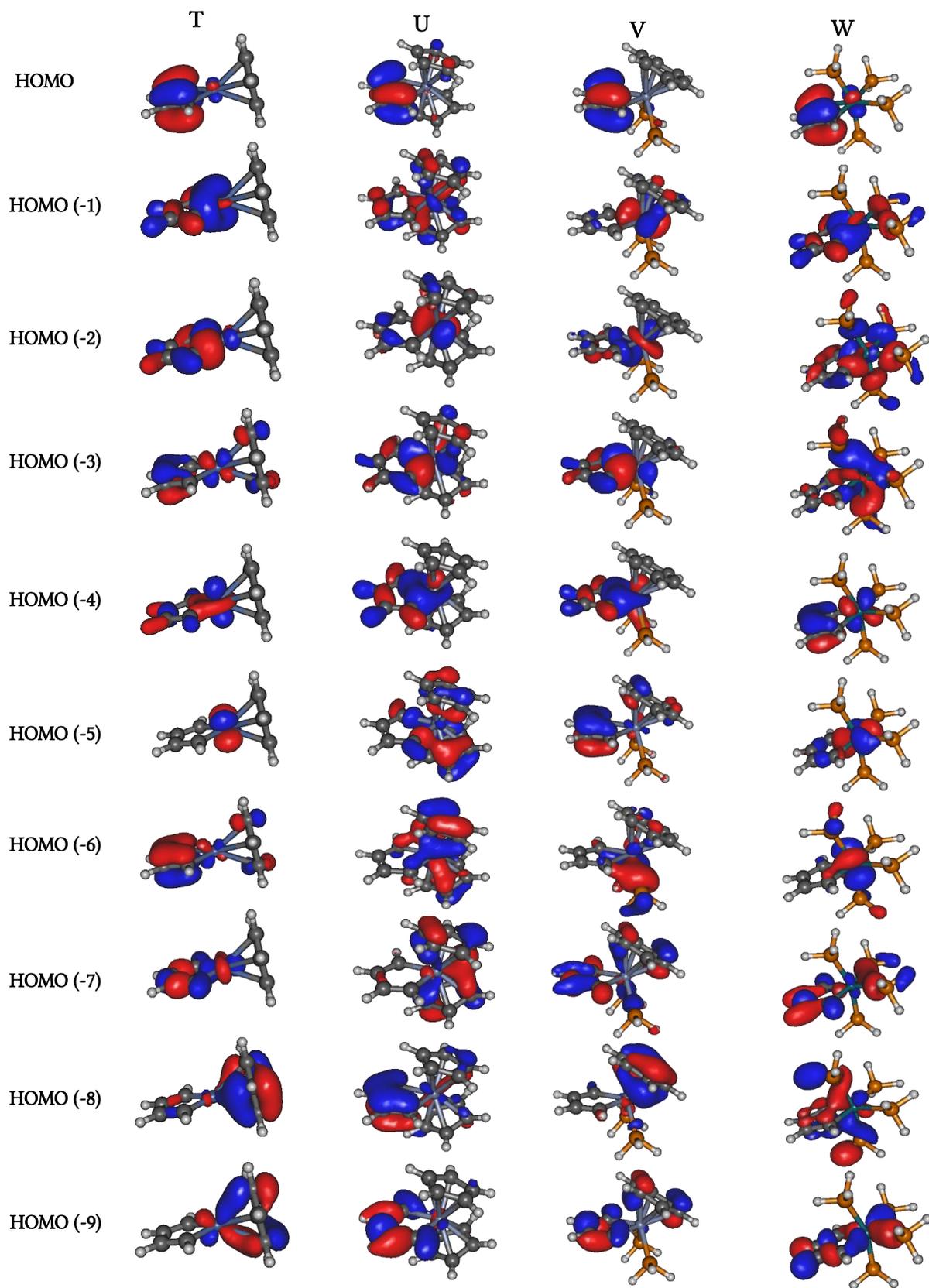












Bibliografía

- [1] ALONSO, M., AND HERRADÓN, B. A universal scale of aromaticity for -organic compounds. *J. Comput. Chem.* (2009), NA–NA.
- [2] BACHRACH, S. M. *Computational Organic Chemistry*. John Wiley and Sons, 2014.
- [3] BADER, R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. International Ser. of Monogr. on Chem. Clarendon Press, 1994.
- [4] BADER, R. F. W., HERNÁNDEZ-TRUJILLO, J., AND CORTÉS-GUZMÁN, F. Chemical bonding: From Lewis to atoms in molecules. *J. Comput. Chem.* 28, 1 (Jan. 2007), 4–14.
- [5] BARQUERA-LOZADA, J. E. The vorticity of the current density tensor and 3d-aromaticity. *Int J Quantum Chem* 119, 8 (Apr. 2019), e25848.
- [6] BARQUERA-LOZADA, J. E. Vorticity: Simplifying the analysis of the current density. *J Comput Chem* (July 2019), jcc.26018.
- [7] CHEESEMAN, J. R., TRUCKS, G. W., KEITH, T. A., AND FRISCH, M. J. A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors. *The Journal of Chemical Physics* 104, 14 (Apr. 1996), 5497–5509.
- [8] CRAMER, C. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Wiley, 2013.
- [9] CUEVAS, G. AND CORTÉS-GUZMÁN, F. *Introducción a la química computacional*. Fondo de Cultura Económica, 2003.

- [10] DALLATIEZZA, M., BICKELHAUPT, F. M., AND ORIAN, L. Group 9 Metallacyclopentadienes as Key Intermediates in [2+2+2] Alkyne Cyclotrimerizations. Insight from Activation Strain Analyses. *ChemPhysChem* 19, 14 (July 2018), 1766–1773.
- [11] DAZINGER, G., TORRES-RODRIGUES, M., KIRCHNER, K., CALHORDA, M. J., AND COSTA, P. J. Formation of pyridine from acetylenes and nitriles catalyzed by RuCpCl, CoCp, and RhCp derivatives – A computational mechanistic study. *Journal of Organometallic Chemistry* 691, 21 (Oct. 2006), 4434–4445.
- [12] ENGEL, E., AND DREIZLER, R. M. *Density Functional Theory: An Advanced Course*. Springer Science Business, 2011.
- [13] FEIXAS, F., MATITO, E., POATER, J., AND SOLÀ, M. Metalloaromaticity: Metalloaromaticity. *WIREs Comput Mol Sci* 3, 2 (Mar. 2013), 105–122.
- [14] FEIXAS, F., MATITO, E., POATER, J., AND SOLÀ, M. Quantifying aromaticity with electron delocalisation measures. *Chem. Soc. Rev.* 44, 18 (2015), 6434–6451.
- [15] FORESMAN, J., AND FRISCH, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 3rd ed.* Gaussian, Inc., 2015.
- [16] GOMES, J. A. N. F., AND MALLION, R. B. Aromaticity and Ring Currents. *Chem. Rev.* 101, 5 (May 2001), 1349–1384.
- [17] HAVENITH, R. W. A., DE PROFT, F., JENNESKENS, L. W., AND FOWLER, P. W. Relativistic ring currents in metallabenzene: an analysis in terms of contributions of localised orbitals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012), 9897–9905.
- [18] JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., USA, 2006.
- [19] JENSEN, F. Atomic orbital basis sets: Atomic orbital basis sets. *WIREs Comput Mol Sci* 3, 3 (May 2013), 273–295.
- [20] KAUPP, M., BÜHL, M., AND MALKIN, V. G. *Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and applications*. John Wiley Sons, Ltd, 2004.

- [21] KEITH, T. A., AND BADER, R. F. W. Topological analysis of magnetically induced molecular current distributions. *The Journal of Chemical Physics* 99, 5 (Sept. 1993), 3669–3682.
- [22] KRYGOWSKI, T. M., AND CYRAŃSKI, M. K. Structural Aspects of Aromaticity. *Chem. Rev.* 101, 5 (May 2001), 1385–1420.
- [23] LANDORF, C. W., AND HALEY, M. M. Recent Advances in Metallabenzene Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 24 (June 2006), 3914–3936.
- [24] LEWARS, E. G. *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer Science+Business Media, USA, 2011.
- [25] MA, W., YU, C., CHEN, T., XU, L., ZHANG, W.-X., AND XI, Z. Metallacyclopentadienes: synthesis, structure and reactivity. *Chem. Soc. Rev.* 46, 4 (2017), 1160–1192.
- [26] MATTA, C. F., AND BOYD, R. J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*. John Wiley and Sons, Ltd, 2007.
- [27] MCQUARRIE, D. A., AND SIMON, J. D. *Physical chemistry : a molecular approach*. University Science Books, Sausalito, Calif., 1997.
- [28] MEESZ., I. H. Estudio teórico del acoplamiento espín-órbita en cúmulos metálicos, 2017. Tesis para obtener el grado de químico. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [29] MIRANDA, O. U. Estimación de la aromaticidad en helicenos de 6, 7, y 8 ciclos con base en los criterios energético, magnético y electrónico. Master's thesis, 2007. Instituto de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [30] NORO, T., SEKIYA, M., AND KOGA, T. Segmented contracted basis sets for atoms H through Xe: Sapporo-(DK)-nZP sets (n = D, T, Q). *Theor Chem Acc* 131, 2 (Feb. 2012), 1124.

- [31] PÉREZ C., A. Evaluación teórica de la aromaticidad en metalociclopentadienos, 2018. Tesis para obtener el grado de químico. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [32] PERIYASAMY, G., BURTON, N. A., HILLIER, I. H., AND THOMAS, J. M. H. Electron delocalization in the metallabenzenes: A computational analysis of ring currents. *The Journal of Physical Chemistry A* 112, 26 (2008), 5960–5972. PMID: 18543880.
- [33] POPLE J A. Molecular orbital theory of aromatic ring currents. *Molecular Physics* 1, 2 (1958), 175–180.
- [34] REMYA, P. R., AND SURESH, C. H. Mechanistic studies on acetylene cyclotrimerization catalyzed by Grubbs first and second generation catalysts. *Molecular Catalysis* 441 (Nov. 2017), 63–71.
- [35] ROCHA, T. R. Estudio de las propiedades topológicas de la densidad electrónica de cúmulos de agua, 2003. Tesis para obtener el grado de químico. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [36] SUNDHOLM, D., FLIEGL, H., AND BERGER, R. J. Calculations of magnetically induced current densities: theory and applications: Calculations of magnetically induced current densities. *WIREs Comput Mol Sci* 6, 6 (Nov. 2016), 639–678.
- [37] SZABO, A., AND OSTLUND, N. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 1996.
- [38] WRIGHT, L. *Metallabenzenes: An Expert View*. Wiley, 2017.
- [39] YOUNG, H., FREEDMAN, R., AND FORD, A. *Sears and Zemansky's University Physics: With Modern Physics*. Addison-Wesley series in physics. Pearson Addison Wesley, 2004.
- [40] ZHAO, Y., AND TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited

states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Account* 120, 1-3 (May 2008), 215–241.