



Estudio teórico de la coordinación de moléculas de hidrógeno a compuestos organometálicos de metales alcalinos (M = Li, Na, K) con ligantes etileno y alilo

Morales Meza, Sharity¹; Sánchez Castro, M. Esther²; Sánchez Vázquez, Mario¹

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Alianza Norte #202. Parque PIIT, 66628 Apodaca, NL, México

²Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía. Cinvestav, Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México
e-mail: mario.sanchez@cimav.edu.mx

1. Introducción

Las interacciones de hidrógeno molecular con pequeños complejos organometálicos ha llamado la atención de investigadores debido a su importancia como una forma de almacenar hidrógeno y crear celdas de combustible. Sin embargo antes de poder usarlos en celdas de combustibles, es necesario resolver las dificultades en cuanto a su almacenamiento, transportación y liberación. Desde este punto de vista, varios complejos organometálicos que contienen metales alcalinos y de transición se han considerado como posibles candidatos para almacenar hidrógeno. Las investigaciones realizadas en su mayoría son llevadas a cabo teóricamente. Tavhare y colaboradores, demostró que la adsorción de hidrógeno es energéticamente desfavorable en complejos acetileno coordinados a metales alcalinos, sin embargo, es favorable en complejos acetileno-Ti [1]. Los resultados obtenidos teóricamente y experimentalmente están de acuerdo, en relación a la capacidad de almacenar H₂ del complejo etileno-Ti [2]. Por otro lado, Zhou y colaboradores, predijeron la capacidad de almacenamiento del complejo etileno-Li₂ la cual se encuentra alrededor de un 16 % en peso [3]. Kalamse y colaboradores encontraron que los complejos etileno-Ti son más propicios para considerarlos como posibles almacenadores de H₂ que los complejos etileno-Li [4].

Otros estudios reportados y relacionados a lo ya mencionado, se enfocan en la capacidad de almacenar hidrógeno a metales alcalinos y de transición que se encuentran coordinados a diferentes sustratos y ligantes orgánicos. Para nuestro conocimiento, actualmente, no se han explorado a detalle el resto de los metales alcalinos, así como ligantes que tengan la capacidad de mejorar las propiedades de almacenamiento de hidrógeno. Nuestro objetivo es diseñar nuevos sistemas formados por átomos alcalinos (Li, Na y K) y los ligantes etileno (C₂H₄) y alilo (C₃H₅), para posteriormente evaluar su capacidad para coordinarse a moléculas de hidrógeno. Este estudio se llevó a cabo empleando las teorías de perturbación de Møller-Plesset de segundo orden y de funcionales de la densidad, por medio de estas se calcularon los sistemas energéticamente más estables caracterizándolos por medio de sus frecuencias vibracionales, se evaluaron las capacidades de coordinar moléculas de hidrógeno de cada uno de los complejos, además se obtuvieron las energías de disociación de enlace M-H₂.

2. Sección experimental

La geometría de todas las estructuras se optimizaron utilizando las teorías de perturbación de Møller-Plesset [5] y la de funcionales de la densidad DFT (por sus siglas en inglés). En específico se empleó el funcional de correlación-intercambio Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE0) [6,7], en combinación

con la función base def2-QZVP [8], utilizando el software Gaussian 09 [9]. Las cargas naturales están dadas en términos del análisis de distribución de carga (NPA) [10]. Las frecuencias vibracionales se calcularon al mismo nivel de teoría. Las energías de disociación de enlace fueron corregidas eliminando el error de superposición del conjunto base BSSE (por sus siglas en inglés) [11] por medio del método de *Counterpoise*. Los resultados se visualizaron con el programa Chemcraft v1.6.

3. Resultados y discusión

En el presente trabajo se describe el estudio teórico de la complejación de Li, Na y K con los ligantes C_2H_4 y $C_3H_5^-$, inicialmente se optimizaron las estructuras energéticamente más estables de ambos tipos de complejos. En la **Figura 1**, podemos observar la geometría, distancias de enlace y modos de coordinación que adoptan este tipo de estructuras, los complejos etileno-M tienen modos de coordinación η^2 , mientras que en los complejos alilo-M el metal está trihapto η^3 , las distancias de enlace para todos los casos son mayores conforme incrementa el tamaño del metal. En el caso de los complejos alilo-M, la distancia más corta C-M, se genera con el átomo de carbono localizado en el centro del ligante.

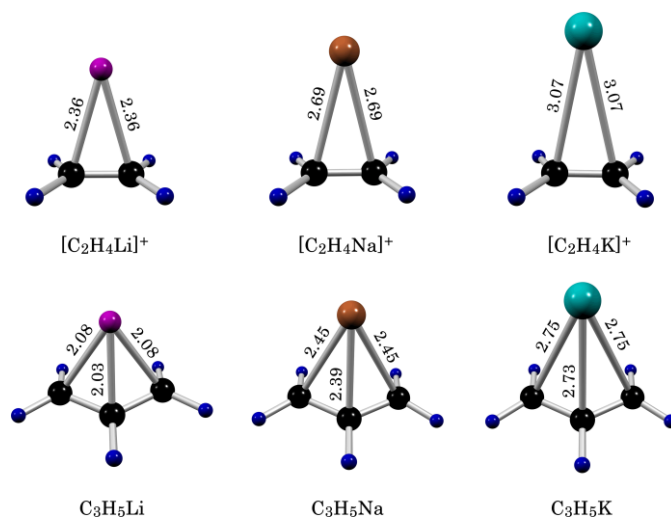


Figura 1. Estructuras energéticamente más estables, modos de coordinación y distancias de enlace en Angstroms.

Por otro lado, se realizó el análisis de distribución de carga para los sistemas más estables, este análisis muestra que los dos átomos de carbono del ligante etileno donan la misma cantidad de carga a los metales, para el caso de los ligantes alilo, los carbonos que donan más densidad de carga se localizan en los extremos, mientras que el carbono central dona menor carga al metal (ver **Figura 2**). Los valores positivos se localizan en los átomos metálicos en todos los complejos, estos resultados nos ayudan a identificar los sitios en las estructuras donde es posible coordinar especies cargadas negativamente o neutras como lo es el caso de las moléculas de H_2 . En esta figura también podemos observar los índices de Wiberg que nos ayudan a identificar el orden de enlace C-M, como podemos observar los valores en los enlaces de los complejos etileno son menores que en los complejos alilo, estos valores disminuyen conforme incrementa el tamaño del metal.

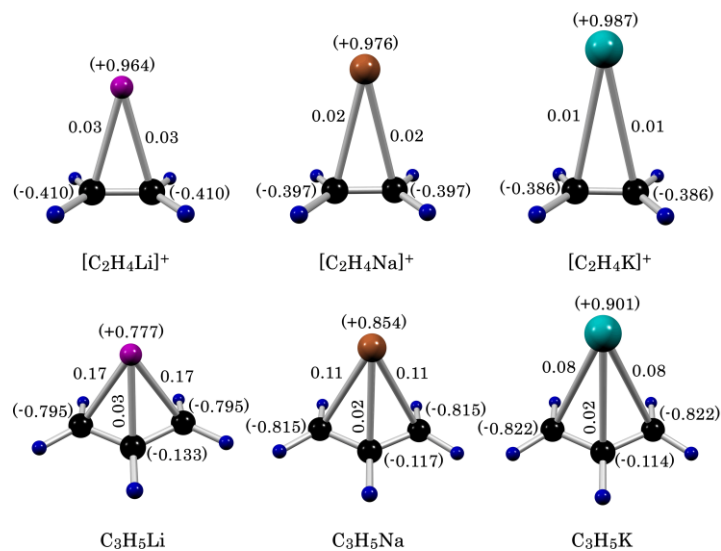


Figura 2. Cargas naturales en términos del análisis de distribución de carga (NPA) para los complejos más estables.

Finalmente, evaluamos la capacidad de los complejos para coordinar moléculas de hidrógeno, los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 3**. El metal en los complejos etileno es capaz de coordinar cuatro, seis y siete moléculas de H₂ para M = Li, Na y K el cual representa un 18.6, 19.0 y 17.2 % en peso de H₂, respectivamente. En el caso de los complejos alilo logran adsorben tres, seis y siete moléculas de hidrógeno, que significa un 11.1, 15.8 y 14.8 % en peso de H₂, respectivamente, (ver **Tabla 1**). El número de moléculas de H₂ adsorbidas en ambos complejos aumenta conforme el incrementa el tamaño del metal.

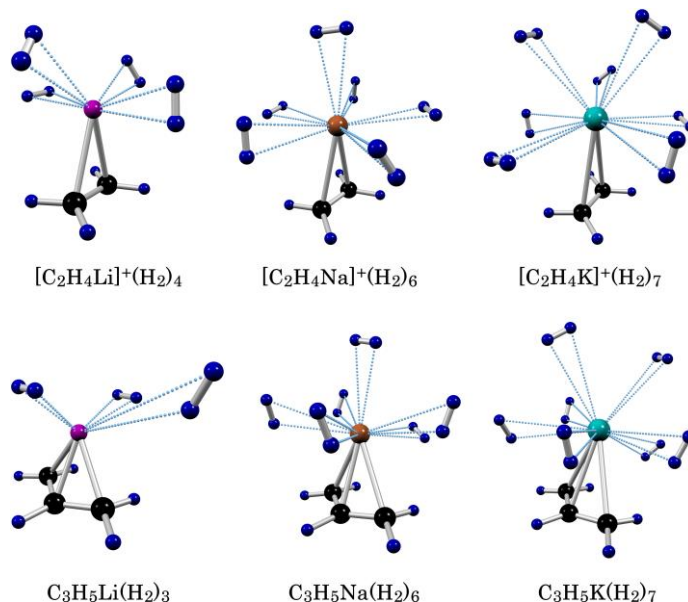


Figura 3. Número de moléculas de hidrógeno coordinadas a los complejos etileno-M y alilo-M

Con el fin de conocer más sobre las interacciones presentes en los complejos coordinados a moléculas de hidrógeno, medimos las distancias de enlace M-H₂, obteniendo un rango de distancias de enlace entre las

moléculas más cercanas y más alejadas del metal, también se calcularon las energías de disociación de los enlaces total y promedio por cada molécula de hidrógeno, los resultados se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Distancias de enlace M-H₂, energías de enlace y % en peso de H₂ coordinado a los complejos etileno y alilo.

Complejo	Distancias de enlace en Angstroms (Å)	% en peso de H ₂ coordinado	Energías de enlace (kcal/mol)
[C ₂ H ₄ Li] ⁺ (H ₂) ₄	2.08-2.22	18.61	18.18 (4.54/H ₂)
[C ₂ H ₄ Na] ⁺ (H ₂) ₆	2.50-2.61	19.05	16.88 (2.81/H ₂)
[C ₂ H ₄ K] ⁺ (H ₂) ₇	2.92-2.99	17.26	13.40 (1.91/H ₂)
C ₃ H ₅ Li(H ₂) ₃	1.96-3.54	11.11	9.12 (3.04/H ₂)
C ₃ H ₅ Na(H ₂) ₆	2.52-2.88	15.80	11.26 (1.87/H ₂)
C ₃ H ₅ K(H ₂) ₇	2.68-3.17	14.87	11.90 (1.70/H ₂)

4. Conclusiones

Nuestro estudio realizado utilizando métodos computacionales sugiere que los complejos etileno más estables adoptan modos de coordinación η^2 , en los cuales los dos átomos de carbono donan la misma cantidad de carga al metal, en todos los casos. Los complejos alilo prefieren modos de coordinación η^3 , en el que los carbonos del ligante que donan mayor cantidad de carga se encuentran en los extremos. El número de moléculas de hidrógeno que se adsorben en ambos complejos es mayor en los átomos metálicos más grandes. Los complejos formados con el átomo de sodio (Na) son los que logran almacenar un mayor porcentaje de hidrógeno. Las energías de disociación de enlaces totales se encuentran dentro del rango establecido para ser considerado un material almacenador de hidrógeno.

5. Agradecimientos

Agradezco a mi institución el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV, S.C.) por mi formación académica y por el apoyo de infraestructura, además a mi asesor el Dr. Mario Sánchez Vázquez

6. Referencias

- [1] Tavhare, P. Bhosale, R. Kalamse, V. Chaudhari, A. *Struct Chem*, **2015**, 26, 823
- [2] Wadnerkar, N. Kalamse, V. Phillips, AB. Shivaram, BS. Chaudhari, A. *Int J. Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 9727
- [3] Zhou, W. Yildirim, T. Durgun, E. Ciraci, S. *Phys Rev B*, **2007**, 76, 085434
- [4] Kalamse, V. Wadnerkar, N. Deshmukh, A. Chaudhari, A. *Int J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 3727
- [5] Møller, C.; Plesset, M. S., *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618
- [6] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865
- [7] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396
- [8] Weigend, F.; Ahlrichs, R., *Phys. Chem.* **2005**, 7, 3297
- [9] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J.



8° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2017
Hermosillo, Sonora, México

A.; Peralta, J. J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc. Wallingford CT, **2009**
[10] Weinhold, F.; Landis, C. R. Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective; Cambridge University Press, **2005**
[11] Liu, B.; McLean, A. D. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 4557