

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES  
AVANZADOS, S. C.**

**POSGRADO**



**Estudio teórico de nuevos complejos  
pentadienilo-berilio como almacenadores de  
hidrógeno molecular**

**Alumno:**

Sharity Morales Meza

**Asesor:**

Dr. Mario Sánchez Vázquez

Apodaca Nuevo León, noviembre de 2014

# Índice

<b>Resumen</b> .....	1
<b>Introducción</b> .....	2
<b>Antecedentes</b> .....	5
Berilio .....	5
Metalocenos .....	8
Beriloceno .....	9
Ligantes pentadienilo .....	11
Estudios sobre complejos pentadienilo .....	13
Compuestos orgánicos almacenadores de hidrógeno .....	17
<b>Fundamentos y métodos</b> .....	23
Mecánica Molecular (MM) .....	24
Teoría de la función de onda .....	25
La teoría de Hartree-Fock .....	27
Teoría de los funcionales de la densidad (DFT) .....	29
Funciones base .....	30
Métodos de estructura electrónica .....	32
Superficie de energía potencial .....	35
<b>Justificación</b> .....	39
<b>Hipótesis</b> .....	40
<b>Objetivo general</b> .....	41
Objetivos particulares .....	41
<b>Detalles computacionales</b> .....	42
<b>Resultados y discusión</b> .....	43
Análisis conformacional de los ligantes penta- y heteropentadienilo .....	43
Análisis químico y estructural de los complejos .....	46
Análisis estructural de moléculas almacenadoras de hidrógeno .....	57
<b>Conclusiones</b> .....	62
<b>Referencias</b> .....	64

## Trabajos presentados en congresos

**1.** 6° Encuentro de Química Inorgánica (EQI)

Puebla, Puebla, México. Junio 25-28 2013

**Sharity Morales Meza**, María Esther Sánchez Castro, Mario Sánchez Vázquez

“Estudio teórico de complejos de berilio con ligantes pentadienilo y su potencial uso como almacenadores de hidrógeno”

*Presentación oral*

**2.** 30° Congreso latinoamericano de Química (CLAQ), 47° Congreso Mexicano de Química, 31° Congreso de Educación Química.

Cancún, Quintana Roo, México. Octubre 27-31 2012

**Sharity Morales Meza**, María Esther Sánchez Castro, Mario Sánchez Vázquez

“Estudio teórico de complejos de berilio con ligantes pentadienilo y su potencial uso como almacenadores de hidrógeno”

*Presentación cartel*

**3.** 5° Encuentro de Química Inorgánica (EQI)

Guadalajara, Jalisco, México. 29 junio-2 julio 2011

**Sharity Morales Meza**, María Esther Sánchez Castro, Mario Sánchez Vázquez

“Estudio conformacional de complejos penta- y heteropentadienuros de berilio por medio de DFT”

*Presentación cartel*

## Resumen

En el presente trabajo se reporta el análisis detallado de la reactividad, naturaleza de enlace y la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de los complejos organometálicos formados con ligantes penta- y heteropentadienilos con el átomo de berilio. El presente estudio teórico se llevó a cabo en fase gas, utilizando los métodos B3LYP/6-311++G(3d,2p) y PBE0/def2-TZVP con el programa Gaussian 09. Los resultados obtenidos demuestran que los ligantes tanto penta- como heteropentadienilo prefieren la conformación U cuando estos se coordinan al átomo de berilio con hapticidades de  $\eta^5$  y  $\eta^2$ . Una vez formados los complejos ligante pentadienilo-Be y heteropentadienilo-Be se estudió la posibilidad de adicionar moléculas de hidrógeno en sus estructuras para evaluar la capacidad aceptora de hidrógeno. Los resultados mostraron que estos complejos solo pueden coordinar una molécula de hidrógeno a cada átomo de berilio. También se calcularon las energías de disociación de enlace  $H_2$ -Be, las cuales van desde los 10.63-14.24 kcal/mol. Se presenta el estudio de distribución de carga en términos de NPA para poder observar los sitios más reactivos de nuestros complejos, así como los índices de Wiberg los cuales nos sirven para determinar los órdenes de enlace.

## Introducción

En el presente trabajo se describen los resultados obtenidos del estudio de nuevos complejos formados a partir de ligantes acíclicos orgánicos en este caso el pentadienilo coordinado a un elemento representativo como lo es el átomo de berilio, con la finalidad de conocer más sobre el comportamiento químico de ambos. Esto llevado a cabo por medio de métodos electrónicos y computacionales.

Los ligantes pentadienilo, Figura 1, son moléculas orgánicas las cuales contienen en su estructura dos dobles enlaces carbono-carbono conjugados, es por eso que reciben el nombre de "dienilo", y poseen una carga negativa. Estos ligantes poseen características únicas y potencialmente útiles, incluyendo la habilidad para adoptar una extensa variedad de modos de coordinación, desde  $\eta^1$  hasta  $\eta^5$  ( $\eta$ =hapticidad), por lo general se enlazan a metales con estado de oxidación bajo para formar complejos. Incluso la unión hacia el átomo metálico es mucho más fuerte que la que se da con su análogo el ligante ciclopentadienilo (Cp)<sup>1-2</sup> ver Figura 1. La combinación de todas estas propiedades ha llevado a la realización de muchas investigaciones sobre este ligante, y a pesar de esto aún queda mucho por descubrir.

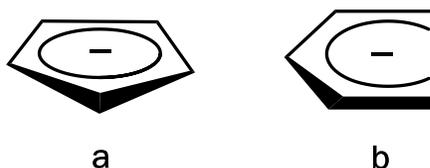


Figura 1. Ligantes pentadienilo a) cíclico b) acíclico

La química de las moléculas que contienen dobles enlaces conjugados ha sido objeto de numerosos estudios en las últimas décadas.<sup>3-4</sup> Numerosos trabajos sobre la síntesis y caracterización de complejos pentadienilos con metales de transición están disponibles en la literatura.<sup>5-6</sup> También, se han reportado estudios estructurales y electrónicos de sistemas que contienen ligantes pentadienilo con heteroátomos.<sup>7-8</sup> En estos últimos, la naturaleza de enlace es diferente, ya que los heteroátomos regularmente presentan valores más altos de electronegatividad que el átomo de carbono.

Conociendo las propiedades de estos ligantes, y con la intención de conocer más sobre la reactividad del berilio, hemos explorado la superficie de energía potencial de cuatro nuevos complejos, del tipo  $[\text{CH}_2\text{CHCHCHX}]^+$  donde  $X = \text{CH}_2, \text{NH}, \text{O}, \text{S}$ . Una vez estudiado su comportamiento químico y estructural de los complejos energéticamente más estables los evaluaremos como posibles moléculas almacenadoras de hidrógeno.

El motivo de estudiar los complejos como almacenadores de hidrógeno es para tener material que sean capaces de reducir la dependencia a los combustibles fósiles, los cuales son cada vez más escasos, y se pide que se sean conservados y utilizados más eficientemente, esta demanda de energía se debe al aumento en la población. Esto nos obliga a sustituir estos combustibles por otras fuentes de energía, y es aquí donde el hidrógeno parece ser una de las fuentes de energía más prometedoras.

Por lo anterior, el hidrógeno ha sido reconocido como un portador de energía ideal y potencialmente útil para reducir nuestra dependencia a los combustibles fósiles, que no solo son limitados sino también son dañinos para el medio ambiente. Con respecto a la producción y

almacenamiento de hidrógeno existe un problema, ya que el hidrógeno en estado líquido y gaseoso es muy reactivo, prácticamente es difícil su almacenamiento. Para que el hidrógeno pueda sustituir a los combustibles fósiles como la gasolina o el diésel, debemos encontrar métodos de producción, así como sistemas de almacenamiento efectivos.

Todo lo anterior, nos ha motivado buscar materiales que puedan almacenar hidrógeno con alta gravimetría y densidad volumétrica.

Los complejos formados en este trabajo fueron caracterizados como mínimos globales y se evaluaron como estructuras potenciales almacenadoras de hidrógeno. Esto es posible debido a que el átomo de berilio tiene la propiedad de aceptar electrones en sus orbitales  $p$  con sitios vacíos. Los complejos que hemos estudiado en este trabajo están formados por un solo ligante y por un átomo de berilio, y existe la posibilidad de que este último pueda alojar o coordinarse con moléculas de hidrógeno.

Por otra parte, el intercambio de heteroátomos más electronegativos por un átomo de carbono en los ligantes pentadienilo hará más versátil la química de los complejos mismos, así como la forma de enlace de moléculas de  $H_2$  con el berilio. La forma de cómo se coordina el berilio con el ligante juega un papel muy importante, ya que de esto dependerá la cantidad de moléculas de hidrógeno que aloje en su esfera de coordinación. Este estudio fue llevado a cabo utilizando la teoría de los funcionales de la densidad (PBE0 y B3LYP), en combinación con el conjunto de bases 6-311++G(3d,2p)y def2-TZVP.

## **Antecedentes**

### **Berilio**

El Berilio tienen una masa atómica de 9.012, una valencia de 2, un número atómico de 4 y es un elemento alcalinotérreo del grupo 2.<sup>9</sup> El berilio es un elemento anfótero y posee características similares a las del aluminio. Fue descubierto como un óxido en 1798 por el químico francés L. N. Vauquelin, el berilio fue aislado por primera vez en 1828 por Friedrich Wöhler y Antoine Alexandre Brutus Bussy, de forma independiente, donde fue llamado "glucinio" debido al sabor dulce de sus sales.<sup>10</sup> El berilio uno de los más ligeros de todos los materiales sólidos, es un elemento estable y con un inusual punto de fusión de 1287 °C, de color gris plata y una densidad baja (alrededor de una tercera parte que el aluminio) y una estructura cristalina hexagonal compacta. Este metal tiene una alta relación resistencia-peso a pesar que es más ligero que el aluminio, es 40% más rígido que el acero. El berilio tiene una excelente conductividad térmica y eléctrica, pero relativamente es muy frágil lo que limita sus aplicaciones.<sup>11</sup>

El principal uso del berilio después de su descubrimiento en los años 20's consistía en la adición de solo el 2% de berilio al cobre, para formar una aleación seis veces más fuerte que el cobre, la aleación berilio-cobre es resistente a altas temperaturas, con alta dureza, resistente a la corrosión, no produce chispas y es una aleación no magnética. Esta aleación fue muy empleada en la fabricación de partes de aeronaves en las que había movimientos críticos, fue el principal componente de instrumentos de precisión, rieles eléctricos e interruptores.<sup>9</sup> La aleación berilio-cobre también es usada en palos de golf, pivotes, muelles,

ruedas, carcasas de cable en submarinos y en prótesis dentales. Otras aplicaciones del berilio se han encontrado en los materiales cerámicos, recubrimientos, industria aeroespacial y en microelectrónica, se usa en los reactores nucleares como un reflector o moderador de neutrones.<sup>12</sup>

En cuanto a la producción y consumo de berilio, no es posible obtener un dato fiable, ya que en aplicaciones militares, aeroespaciales y de energía nuclear no hay un dato exacto de la cantidad que es empleada, lo que resulta en una variación en los datos, ya que la cantidad destinada a armamento, naves aeroespaciales y energía nuclear depende de cada programa de gobierno. La producción estimada en una docena de naciones, Estados Unidos es el más grande productor de materias primas de berilio con aproximadamente 4,339 toneladas producidas en 1991 y Rusia ocupa el segundo lugar con aproximadamente 1,300 toneladas. Actualmente, el berilio se conoce en alrededor de 30 especies de minerales, el más importante de los cuales son bertrandita, berilo, crisoberilo, y fenaquita. Aguamarina y esmeralda son las formas preciosas del berilio. Berilo y bertrandita son las fuentes comerciales más importantes del elemento y sus compuestos. La mayor parte del metal es preparado por la reducción de fluoruro de berilio con magnesio metálico. El berilio no se hizo disponible a la industria hasta 1957.

Sin embargo, la toxicidad del berilio ha sido estudiada en los pasados 60 años, en 1930 en el *Soviet medical Journal* se publicó el primer reporte de enfermedad a causa de la inhalación de berilio el cual fue inhalado durante su extracción, este reporte fue inadvertido e ignorado en los Estados Unidos, ya que el papel que jugaban otras sustancias químicas espacialmente fluoruros y oxifluoruros aún era incierto.<sup>13</sup>

En 1943, fue publicado el primer reporte en los Estados Unidos el cual trataba casos sobre "neumonía química" a causa de la extracción de berilio. Este reporte sin embargo fue opacado por NIH Public Health Service en su boletín No. 181 publicado en ese mismo año, el cual establecía que el berilio era tóxicamente inerte, y la toxicidad era atribuida a otros constituyentes de esos compuestos.<sup>14</sup> La toxicidad del berilio depende de la duración, intensidad y frecuencia de exposición (características de la dosis), así como la forma en la que se encuentre el berilio y la vía de exposición (por ejemplo, inhalación, ingestión cutánea,).<sup>15</sup> Según la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC), los compuestos de berilio y el berilio son carcinógenos de la categoría 1; que son cancerígenos para los animales y los seres humanos.

La beriliosis crónica es una enfermedad granulomatosa pulmonar y sistémica causada por la exposición al berilio. Los casos de beriliosis crónica se describieron por primera vez en 1946 entre los trabajadores en las plantas de fabricación de lámparas fluorescentes en Massachusetts. La beriliosis crónica se asemeja a la sarcoidosis en muchos aspectos, y el diagnóstico diferencial es con frecuencia difícil. Con la finalidad de conocer más en detalle la química del berilio sin exponerse a su toxicidad, varios grupos de investigación han estudiado diversos sistemas con este átomo en su estructura utilizando métodos computacionales. Entre los sistemas estudiados se encuentran agregados moleculares de hidruros de berilio,<sup>16</sup> polímeros de  $\text{BeH}_2$  unidimensionales,<sup>17</sup> estudio de dipolos en cadenas poliméricas de hidruros de berilio,<sup>18</sup> estudio estructural y dinámico del beriloceno con sustituyentes metilo y complejos de berilio (II).<sup>19</sup>

## **Metallocenos**

Los metallocenos son una serie de complejos relativamente antiguos. Desde el descubrimiento del ferroceno<sup>20</sup> un gran número de metallocenos se han preparado y el término ha evolucionado para incluir una amplia variedad de estructuras organometálicas incluidos los que tienen anillos (Cp) substituidos,<sup>21</sup> aquellos con estructuras sándwich dobladas, e incluso complejos mono-Cp y muchos otros los cuales el metal está unido a cadenas abiertas (L)<sub>n</sub> o ligantes acíclicos, los cuales son llamados medio-sándwich<sup>22-24</sup> (ver Figura 2). Algunos han llamado a los metallocenos el desarrollo más importante en la tecnología de catalizadores desde el descubrimiento de los catalizadores de Ziegler-Natta.<sup>25</sup> Los cuales son complejos organometálicos, con propiedades catalíticas que permite la polimerización de alquenos.

Los metallocenos son compuestos de fórmula general (C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>M que consisten en dos aniones Cp unidos a un átomo metálico central con estado de oxidación 2<sup>+</sup>.<sup>26-27</sup> Estrechamente relacionados con el metalloceno son los derivados metalloceno, por ejemplo, dicloruro titanoceno, dicloruro vanadoceno. Algunos metallocenos y sus derivados presentan propiedades catalíticas, aunque rara vez se utilizan industrialmente. Los metallocenos son un subconjunto de una clase más amplia de compuestos organometálicos llamados compuestos sándwich. En la estructura que se muestra en la Figura 2, los dos pentágonos son los aniones ciclopentadienilo en los cuales existe en su interior un círculo que indica que están aromáticamente estabilizados.

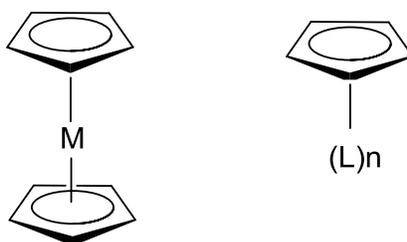


Figura 2. Estructura general de sándwich y medio-sándwich de los metalocenos con el átomo metálico M.

### **Beriloceno**

El beriloceno es uno de los miembros más ligeros de la familia de los metalocenos, era un tema de intenso debate, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, desde que se sintetizó en 1959.<sup>28</sup> En la actualidad, parece bien establecido que en este compuesto los dos anillos están paralelos, pero forman lo que se suele llamar un slipped-sandwich, que tienen un anillo con hapticidad 5 y el otro con hapticidad 1.<sup>29</sup> En la Figura 3 podemos ver algunos modelos propuestos de su estructura.

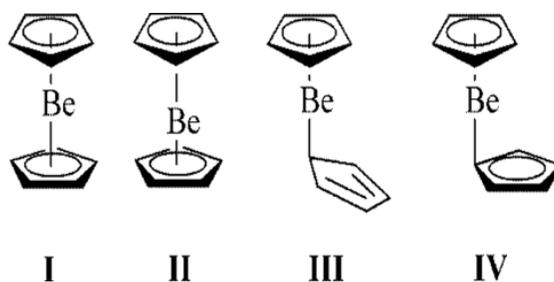


Figura 3. Modelos propuestos de la estructura del beriloceno<sup>29</sup>

La estructura **I** fue descartada porque el complejo tiene un momento dipolar permanente en solución (en ciclohexano a 25 °C).<sup>28</sup> Los primeros estudios de difracción de electrones en fase gas fueron llevados a cabo en 1964,<sup>30</sup> los cuales sugerían una estructura no simétrica (**II**), con el átomo de berilio asimétricamente colocado entre los dos anillos Cp,<sup>31</sup> mientras los cálculos de orbitales moleculares<sup>32</sup> estaban a favor de una estructura no simétrica (**III**) en la cual uno de los dos anillos Cp se encuentra pentacoordinado ( $\eta^5$ -Cp), y el otro enlazado covalentemente al berilio.<sup>32c</sup> Ver Figura 3, estructura **III**.

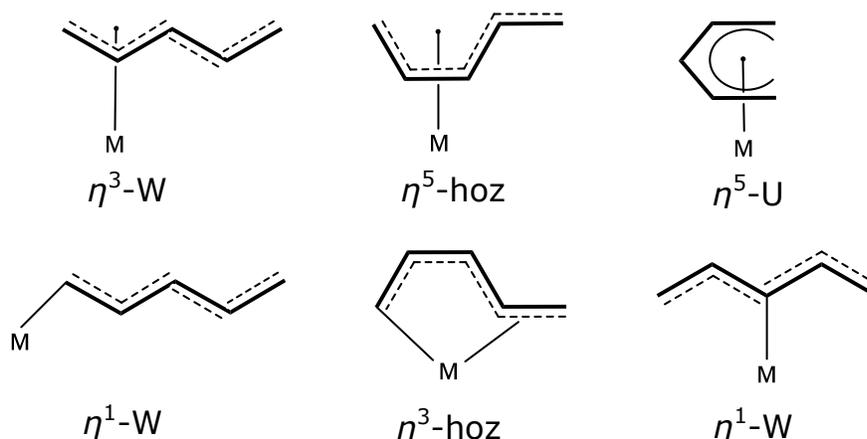
Tres estudios de rayos X fueron llevados a cabo entre 1972 y 1984. El primero, a -120 °C,<sup>33</sup> mostró una estructura slipped-sandwich (**IV**), la cual no tenía antecedentes en ese tiempo. Los dos anillos Cp se encontraban separados por una longitud de 3.33 Å. Las distancias del átomo de berilio hacia los anillos eran diferentes, ya que uno de estos se encontraba pentacoordinado con una longitud de 1.53 Å, y el otro monocoordinado con una longitud de 1.81 Å. Estos mismos autores realizaron un segundo estudio a temperatura ambiente, los cuales mostraron resultados similares, pero con uno de los anillos parcialmente eclipsado.<sup>34</sup>

El tercer estudio realizado de difracción de rayos X, se llevó a cabo en 1984 a -145 °C,<sup>35</sup> y también mostro una estructura slipped-sandwich, con un desorden en el átomo de berilio que alteraba su posición entre dos puntos por 1.303 Å.

## Ligantes pentadienilo

En 1979 se llegó a la conclusión de que la química del ligante pentadienilo, así como la de los complejos metal pentadienilo había sido severamente descuidada, entonces a partir de ahí se iniciaron estudios sobre esta área, comenzando por los compuestos bis(pentadienilo) metal, los llamados metallocenos abiertos. Otros grupos de investigación han trabajado respecto al entendimiento de la química de los compuestos metal pentadienilo. Los factores por los cuales son muy interesantes estos ligantes puede ser resumida en forma general de la siguiente manera:

- ✓ Pueden coordinarse al átomo de metal de varios modos  $\eta^1$ ,  $\eta^3$  y  $\eta^5$
- ✓ Tienen la facilidad de adoptar diferentes conformaciones espaciales para formar diferentes esteroisómeros.



- ✓ En la formación de algunos complejos metálicos son estéricamente más congestionados, atribuido a la separación entre ligantes.

- ✓ Los ligantes con hapticidad y conformación  $\eta^5$ -U son mejores aceptadores que los ligantes ciclopentadienilo (Cp), debido a su mejor retro-donación.
- ✓ Los ligantes  $\eta^5$ -U favorecen el enlazamiento con metales con estados de oxidación bajos.
- ✓ Los ligantes  $\eta^5$ -U podrían formar enlaces más fuertes, y ser más reactivos que los ligantes Cp.

Con las características anteriores, una puede complementar a otra, y por esta razón es que estos ligantes son tan interesantes y versátiles para las áreas de catálisis y química organometálica.

El modo de coordinación  $\eta^5$  se produce casi exclusivamente con una forma de U del ligante. En este modo, los cinco átomos de carbono se encuentran casi en un arreglo plano, estas pequeñas desviaciones del plano son típicas debido a los sustituyentes. Todos los sustituyentes menos los hidrógenos internos de los carbonos 1 y 5 están inclinados hacia el átomo de metal, en general en mayor medida que la observada para los ligantes ciclopentadienilo. Esto ha sido atribuido a las grandes dificultades en lograr un buen acoplamiento metal-ligante para el ligante abierto, el cual puede ser superado hasta cierto punto a través de la inclinación de los sustituyentes, lo que conduce a una inclinación acompañada por los orbitales  $p$  de los átomos de carbono. Otro medio por el cual el acoplamiento metal-ligante se puede mejorar es a través de una disminución de la separación entre los átomos de carbono terminales (C1, C5), que se ha observado para los complejos  $\eta^5$  enlazados que involucran centros metálicos más pequeños.

Una de las características de los ligantes pentadienilo es el grado de congestión estérica que puede ser encontrado en una gran variedad de complejos. Esto puede ser comprobado con la distancia que hay entre el metal y el átomo de carbono del ligante (M-C), en los diferentes complejos que se forman, en los metallocenos abiertos, ese alargamiento de la distancia M-C es atribuida una parte a la competencia que existe entre los dos ligantes pentadienilo para poder enlazarse al centro metálico.

Comparando la relativa afinidad electrónica de los ligantes ciclopentadienilo y pentadienilo, se podría esperar que el ciclopentadienilo sea mejor donador, en gran parte debido a la formación de un anión aromático con mayor deslocalización electrónica, pero es evidente, que el ligante pentadienilo es significativamente mejor donador que el ciclopentadienilo.

### **Estudios sobre complejos pentadienilo**

Muy pocos complejos pentadienilo de metales alcalinos han sido caracterizados estructuralmente, la mayoría de complejos son conocidos en solución o han sido investigados teóricamente. En la década de los 70's se llevaron a cabo estudios de espectroscopía de RMN del complejo pentadienillitio.<sup>36,37</sup> Estos estudios mostraron que para diferentes ligantes pentadienilo la deslocalización de la carga predomina en los carbonos C1, C3 y C5. Se han realizado estudios de RMN de <sup>13</sup>C, de los cuales se deduce que en los carbonos 1, 3 y 5 existe una mayor cantidad de densidad electrónica en comparación con los átomos de carbono 2 y 4. En la Figura 4, podemos observar la combinación de los orbitales *p* en el orbital HOMO los cuales producen nodos en los átomos

C2 y C4.<sup>36</sup> Lo que nos indica que la densidad electrónica se encuentra repartida en los átomos C1, C3 y C5.<sup>38</sup>

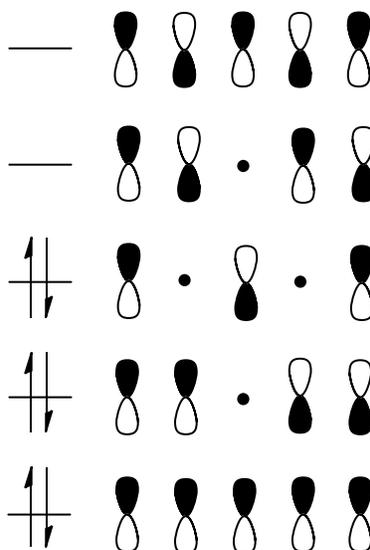


Figura 4. Representación de la combinación de los orbitales *p* del ligante pentadienilo para formar orbitales moleculares.

Las reacciones que presentan diferentes compuestos pentadienilo de metales alcalinos reaccionan exclusivamente con los átomos de carbono terminales.<sup>39</sup> Nakamura llegó a una conclusión similar después de realizar un estudio riguroso en el que, el reactivo electrófilo reaccionó con un átomo de carbono terminal, seguido por el carbono C5 y finalmente por el carbono C3.<sup>40</sup>

Por otra parte, otros complejos pentadienilo en solución han sido caracterizados, por ejemplo complejos pentadienilo de litio, potasio, rubidio y cesio.  $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_7)]$   $[\text{Li}(2\text{-MeC}_5\text{H}_6)]$ ,  $[\text{K}(\text{C}_5\text{H}_7)]$   $[\text{K}(2\text{-MeC}_5\text{H}_6)]$ ,  $[\text{K}(2,4\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)]$   $[\text{Rb}(\text{C}_5\text{H}_7)]$  y  $[\text{Cs}(\text{C}_5\text{H}_7)]$ .<sup>41</sup> Estos complejos mostraron que la conformación del ligante pentadienilo dependía del catión y del

disolvente. Para los complejos de litio, en una solución de éter la conformación más estable es en forma de W, sin embargo para los cationes grandes potasio, rubidio y cesio la conformación en forma de U es la más estable en la misma solución. Sin embargo estudios experimentales realizados con clorotrimetilsilano mostraron que al estar en una suspensión de hexano o en una solución fría de THF (tetrahidrofurano) el complejo  $[K(C_5H_7)]$  reaccionaba para formar el producto (E)-2-4-pentadieniltrimetilsilano con configuración *trans*, el cual sugiere que la conformación en forma de W para el ligante pentadienilo es la más estable. Estudios de RMN sobre el complejos  $[Li\{1,3,5-(Me_3Si)_3C_5H_4\}]$ , revelan que la estructura del complejos depende de la temperatura en la solución, y además la estructura menos estable del ligante pentadienilo es la conformación en forma de S en todos los casos.<sup>41</sup>

El primero y los únicos estudios de caracterización cristalográfica de complejos pentadienilos con metales del grupo 1 fueron reportados en 1988.<sup>42</sup> Los complejos pentadienilo con metales del grupo 2 han sido menos estudiados que los complejos pentadienilo con metales del grupo 1. Nakamura y colaboradores, sintetizaron una amplia gama de complejos pentadienil magnesio, y estudiaron su estructura usando espectroscopia de RMN y difracción de rayos X.<sup>40</sup> Otros complejos sintetizados por este mismo autor involucran a aquellas que contienen átomos de berilio.

En cuanto a estudios electrónicos teóricos a complejos pentadienilo se han reportado estudios a niveles de teoría más altos, pero solo aquellos formados por un ligante pentadienilo unido a un metal como lo es el litio (Li), sodio (Na), cesio (Cs), potasio (K) y rubidio (Rb),<sup>43</sup> más no a complejos metálicos heteropentadienilos, es decir con un átomo de

carbono sustituido por un heteroátomo, como lo es el caso de los complejos formados y estudiados en este proyecto.

En estudios anteriores los autores reportan que la unión de los metales alcalinos con el ligante pentadienilo muestra una preferencia por el modo de coordinación  $\eta^5$  en una conformación en forma de U, en fase gaseosa. Este comportamiento también lo han presentado los complejos análogos con metales de transición en donde se ha observado el predominio del orbital  $p$  del metal en el enlace. Observaron que no hay otra preferencia de geometría en la fase gaseosa que la de forma en U, que incluso una reducción de la hapticidad disminuía la estabilidad de los confórmeros.<sup>44</sup> También agregaron que para la conformación en forma de U hay un enlace muy fuerte del ligante hacia el metal, pero también existe una gran estabilidad en cuanto al modo de coordinación  $\eta^3$  con los metales de litio y sodio, para las otras formas geométricas.

Se ha observado en estudios previos que el fragmento libre 2,4-dimetilpentadienilo muestra preferencia por la conformación en forma de U, no es de extrañar puesto que los complejos metálicos 2,4-dimetilpentadienilo presentan una conformación estructural en forma de U, en comparación con los complejos metálicos pentadienilo. Observaron que para el complejo no sustituido de pentadienilo la estabilidad de la forma en U disminuía rápidamente al bajar al elemento siguiente del grupo, esto fue posible al analizar la energía de enlace metal-ligante, mediante interacciones iónicas y covalentes.

Estudios previos experimentales sugirieron que la geometría en forma de W era la conformación más estable del complejo litio-pentadienilo en solución. Pero posteriormente lo observado por estos autores fue totalmente lo contrario ya que la estructura más estable fue la de forma

en U, en el complejo de litio en estado gaseoso. Sin embargo la variante asimétrica de la estructura con forma de W es solo de 0.8 kcal/mol sobre la más estable que es la estructura en U.<sup>45</sup> Lo que indica que la estructura en forma de W también puede existir a temperatura ambiente en solución, de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos.

Se han reportado recientemente estudios teóricos sobre la estructura electrónica de complejos semi-abiertos de berilio  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ , estos análisis fueron reportados, en los cuales se muestran resultados llevados a cabo con cálculos *ab initio*, en los que se estudiaron complejos pentadienilo en estado fundamental y excitado.<sup>46</sup>

### **Compuestos orgánicos almacenadores de hidrógeno**

El hidrógeno ha sido reconocido como una ideal y potencialmente corriente energética para reducir nuestra dependencia a los combustibles fósiles, ya que no solo son limitados si no también son dañinos para el medio ambiente.<sup>47</sup>

El éxito para una nueva economía del hidrógeno depende de la habilidad de los materiales para poder almacenar, transportar y liberar el hidrógeno a determinadas condiciones de presión y temperatura. Aunque una gran cantidad de estudios se han realizado para encontrar materiales ideales que cumplan con todas las condiciones, aún no se han encontrado alguno que pueda cumplirlas, la dificultad radica en el hecho de que el hidrógeno interactúa químicamente con estos materiales lo que dificulta su liberación.

El hidrógeno es el elemento más ligero y abundante de la naturaleza, sin embargo, no existe en estado libre. Como consecuencia, para disponer de  $H_2$  es necesario generarlo a partir de compuestos como el agua o hidrocarburos.<sup>48</sup>

Actualmente se conoce que las moléculas de hidrógeno interactúan con materiales de dos formas distintas: el hidrógeno que es fisisorbido en forma molecular y quimisorbido en forma atómica. En el primer caso no existe una transferencia de carga entre la molécula y el hidrógeno, dando como resultado un enlace débil. En el segundo caso existe una transferencia de electrones de la superficie de la molécula hacia los orbitales de la molécula de hidrógeno, resultando un enlace fuerte.<sup>49</sup> Así, entonces existen dos tipos de materiales, uno donde pueden ser almacenadas grandes cantidades de hidrógeno, siendo muy difícil su desorción por ejemplo  $CH_4$ , y otro donde es fácil su liberación pero su almacenamiento es muy pobre, por ejemplo, nanotubos de carbono. Un sistema ideal para el almacenamiento de hidrógeno podría ser uno en el cual tuviera la capacidad de enlazarlo con suficiente fuerza para su transporte y almacenamiento, pero a la vez con la debilidad necesaria para liberarlo.<sup>17</sup>

Un estudio teórico realizado por medio de la teoría de los funcionales de la densidad, muestra los resultados obtenidos de un análisis que se realizó al átomo metálico litio coordinado a fulerenos, en estos compuestos se encontró, que un clúster aislado de  $Li_{12}C_{60}$ , donde los átomos de litio se encuentran coordinados a la cara de los pentágonos del fullereno, no solo es estable, si no también puede almacenar hasta 120 átomos de hidrógeno en forma molecular con una energía de enlace de 1.72 Kcal/mol.<sup>50</sup>



enlace de 9.32 kcal/mol (Ver Figura 6).<sup>47</sup> Estos estudios fueron llevado a cabo usando métodos de la teoría de los funcionales de la densidad y en específico con el funcional de intercambio y correlación PBE.

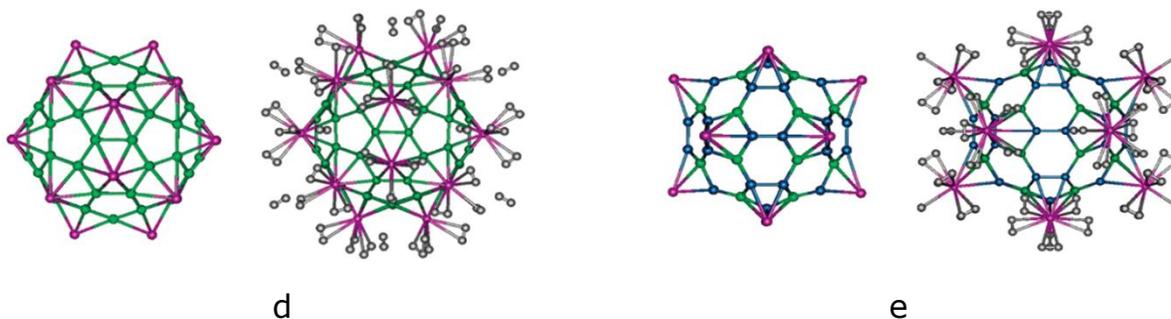


Figura 6. Estructuras  $Sc_{20}B_{60}H_{72}$  (d), y  $Sc_{12}B_{24}C_{36}H_{72}$  (e) sin y con moléculas de hidrógeno.

Otros estudios teóricos realizado a materiales orgánicos, se llevaron a cabo para analizar la fisisorción de enlace del hidrógeno, en estos estudios se emplearon métodos *ab initio* para calcular la energía de absorción de hidrógeno hacia estos sistemas los cuales correspondían a sistemas conjugados. Estos sistemas se utilizaron como modelos orgánicos. Aquí, se enfocaron en los sitios de adsorción relacionados con los enlace y bordes de la estructura, tal como ya se había reportado son los sitios en donde existe menos adsorción.<sup>51</sup> La Figura 7 muestra las estructuras optimizadas (f y g) las cuales corresponden a un anillo de benceno ( $C_6H_6$ ) coordinada a una molécula de hidrógeno en los sitios antes ya mencionados, también nos muestra otras estructuras (h y i) las cuales corresponden a anillos de benceno modificados ( $C_4BNH_6$ ) también con una molécula de hidrógeno coordinada.

Estos resultados pueden ser cruciales para la mejora de los materiales en cuanto a la eficiencia del transporte y el almacenamiento.

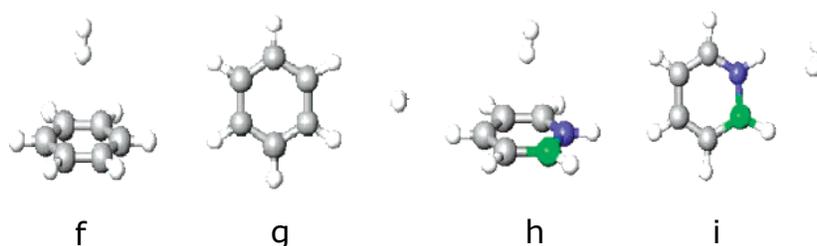


Figura 7. Estructuras optimizadas coordinadas a una molécula de hidrógeno.

También se han llevado a cabo estudios con ligantes de bajo peso molecular: recientemente se utilizaron estructuras orgánicas como el etileno en combinación con el átomo de vanadio (V), en estos estudios se reportó que la estructura  $C_2H_4V$  (j) soporta un máximo de cinco moléculas de hidrógeno, mientras que la estructura  $C_2H_4V^+$  (k) soporta un máximo de seis (ver figura 8), dando como resultado una capacidad de almacenamiento de 11.32 y 13.28% en peso, respectivamente. Estos resultados teóricos fueron obtenidos por medio de métodos de la teoría de los funcionales de la densidad, y de perturbación de Møller-Plesset de segundo orden (MP2), se emplearon en específico con los funcionales de intercambio y correlación B3LYP y PBE0 en combinación con las funciones base (DGDZVP).<sup>52</sup>

En este sentido, otro estudio realizado con el átomo de vanadio pero con diferente compuesto orgánico ( $C_3H_3$ ), se llevó a cabo para evaluar la capacidad de aceptación de moléculas de hidrógeno de los complejos formados. Este trabajo se llevó a cabo utilizando la teoría de los funcionales de la densidad con diferentes funcionales de intercambio y correlación. Los resultados obtenidos sugieren que para el complejo en donde el átomo de vanadio se encuentra coordinado a la molécula

orgánica cíclica, adsorbe un máximo de cinco moléculas de hidrógeno, mientras que cuando el metal se encuentra unido a la molécula orgánica acíclico esta solo adsorbe un máximo de tres moléculas de hidrógeno. obteniendo una capacidad de aceptación de 10.07 y 6.66% en peso, respectivamente.<sup>53</sup>

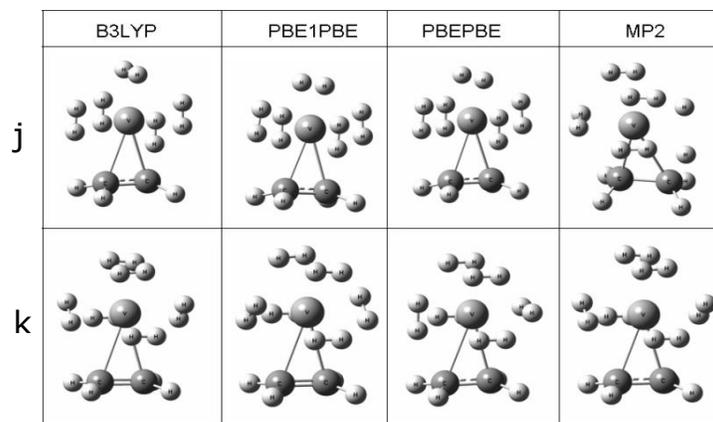


Figura 8. Estructuras optimizadas con diferentes métodos computacionales  $C_2H_4VH_{10}$  (j), y  $C_2H_4V^+H_{12}$  (k)

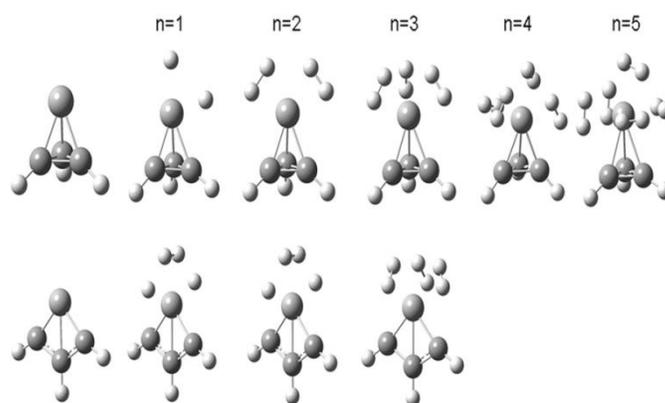


Figura 9. Estructuras optimizadas, con diferente arreglo espacial del  $C_3H_3V$  y moléculas de  $H_2$  coordinadas.

## **Fundamentos y métodos**

Se denomina química computacional a la obtención de información estructural y química de sistemas, por medio de cálculos matemáticos basados en leyes fundamentales de la física, en resumen, todo fenómeno químico el cual sea resuelto con ayuda de un ordenador se llama química computacional. La química computacional ha tenido un enorme desarrollo en las últimas décadas provocado en gran medida por el incremento de la velocidad y la capacidad de almacenamiento de información de los ordenadores, así como por los avances en los métodos numéricos y en el "software" correspondiente.

Estos cálculos matemáticos se sustentan en fundamentos teóricos, permitiendo estudiar fenómenos químicos ejecutando los cálculos con ordenadores. Actualmente la única teoría capaz de interpretar las ecuaciones del movimiento de sistemas del tamaño de las moléculas es la *mecánica cuántica*. Algunos modelos pueden ser utilizados no solo para modelar sistemas estables, si no también sistemas intermedios inestables y estados de transición. De esta manera es posible conseguir información difícil de obtener experimentalmente acerca de moléculas y procesos.

Existen dos grandes áreas dentro de la química computacional dedicadas al estudio estructural de moléculas y de su reactividad: mecánica molecular y la teoría de estructura electrónica. Ambas realizan los mismos tipos básicos de cálculos.

- Calculan la energía de una estructura molecular particular (arreglo espacial de átomos o núcleos). Las propiedades relacionadas con la energía también pueden ser calculadas por algunos métodos.
- Realizan optimizaciones geométricas, localizando la estructura molecular de menor energía para una estructura cercana a la de partida. Las optimizaciones geométricas dependen primariamente sobre el gradiente de la energía, le primera derivada de la energía con respecto a la posición atómica.
- Los cálculos de modos vibracionales de las moléculas son el resultado del movimiento interatómico dentro de la molécula. Las frecuencias dependen de la segunda derivada con respecto a la estructura atómica, el cálculo de frecuencias pueden predecir algunas otras propiedades que dependen de la segunda derivada.

### **Mecánica Molecular (MM)**

Los cálculos de mecánica molecular utilizan las leyes de la física clásica para predecir la estructura y propiedades de las moléculas. Existen diferentes métodos de mecánica molecular, cada uno está caracterizado por su particular campo de fuerza. Un campo de fuerza tiene estos componentes:

- \* Un conjunto de ecuaciones definen como la energía potencial de una molécula varía con la localización de sus átomos que la componen.
- \* Una serie de tipos de átomos, definen las características de un elemento dentro de un contexto químico específico. Los tipos de átomos prescriben diferentes características y comportamiento para un elemento dependiendo de su entorno ambiental. Por ejemplo un átomo de carbono en un carbonilo es tratado de forma

diferente que uno enlazado con tres hidrógenos. El tipo de átomo depende según hibridación, carga y de los otros átomos con los que se encuentra enlazado.

- \* Uno o más conjuntos de parámetros que ajustan las ecuaciones y tipos de átomos a datos experimentales. Los conjuntos de parámetros definidos fuerzas constantes, que son valores usados en las ecuaciones para relacionar las características atómicas a los componentes de energía, y datos estructurales, tales como longitud y ángulos de enlace.

Los cálculos de mecánica molecular no explican el comportamiento de electrones en un sistema molecular. En su lugar, realizan los cálculos basados en las interacciones de los núcleos. Los efectos electrónicos son implícitamente incluidos en los denominados *campos de fuerza* junto con la parametrización. Estas aproximaciones hacen que los métodos sean muy baratos computacionalmente hablando, permitiendo ser empleados en muchos sistemas grandes que pueden contener hasta miles de átomos. Sin embargo, el método tiene limitaciones. Por ejemplo, cada campo de fuerza logra buenos resultados solo para unas clases limitadas de moléculas y además, no pueden tratar problemas químicos donde predomina la existencia de efectos electrónicos o los sistemas alejados del equilibrio, como por ejemplo, los procesos donde existe la formación o rotura de enlaces.

### **Teoría de la función de onda**

La teoría de la función de onda basándose en los postulados de la mecánica cuántica, establece que para cualquier energía de los estados estacionarios de una molécula se debe resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$H\Psi = E\Psi$$

Dónde:

$$H = \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \right) \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

H = Es el operador Hamiltoniano.

$\nabla^2$  = Es el operador laplaciano e incluye derivadas parciales respecto a las coordenadas.

$\Psi$  = Es la función de onda del sistema: define el estado físico del sistema. La función de onda depende de las coordenadas del sistema y del espín.

E = Es la energía del sistema: se trata de la energía total del sistema, por lo tanto incluye energía cinética y potencial. En esta ecuación los términos  $\hbar$ ,  $m$  y  $V$  significan:  $\hbar$  = la constante de Planck,  $m$  = la masa del electrón y  $V$  = la energía potencial. Aunque parezca una simple ecuación, es una de las ecuaciones más difíciles de resolver. De hecho, sólo tiene soluciones exactas para el átomo de hidrógeno,  $H_2^+$  y  $He^+$  (hidrogenóide).

En la práctica, la resolución de exacta de la ecuación de Schrödinger es un problema complicado, por lo que se debe de recurrir a ciertas aproximaciones, como la de Born-Oppenheimer, de esta manera queda el problema reducido a la resolución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento electrónico.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no puede resolverse con exactitud para sistemas polielectrónicos debido a la

existencia de términos cruzados,  $e^2/r_{ij}$  que impiden la resolución de la ecuación diferencial. Se debe plantear por lo tanto la obtención de una función de onda y energía del sistema aproximadas, para lo cual, como primera aproximación, lo más general es plantear el método de *Hartree-Fock* o del campo autoconsistente.

### **La teoría de Hartree-Fock**

La teoría de Hartree-Fock considera que cada electrón se mueve en el seno de un potencial efectivo creado por los núcleos y por el resto de los electrones, y para la función de onda,  $\Psi_{el}$ , utiliza la llamada aproximación orbital, por la que, aunque el movimiento de cada electrón afecta a los demás (correlación electrónica)  $\Psi_{el}$  se construye como una función compuesta de funciones monoeléctricas individuales, transformando un sistema con n electrones en n sistemas de un electrón. Para un sistema de capa cerrada, la función de onda Hartree-Fock molecular se expresa como un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de funciones monoeléctricas llamadas espín-orbitales,  $\chi_i(X_i)$ , siendo cada espín-orbital el producto de una parte espacial  $\phi_i$  (que recibe el nombre de orbital molecular, OM) y una función de espín ( $\alpha$  o  $\beta$ ).

El método de Hartree-Fock utiliza el método de variaciones, que permite obtener aproximaciones a la energía y a la función de onda del sistema por la imposibilidad de resolver analíticamente la ecuación de Schrödinger para sistemas polielectrónicos.

Una ecuación de Hartree-Fock representa una ecuación de Schrödinger monoeléctrica efectiva, donde el Hamiltoniano efectivo es el operador

de Fock, que se puede expresar como suma de otros operadores: uno correspondiente a la energía cinética del electrón, otro a la energía potencial para las atracciones entre el electrón y los núcleos y los operadores de repulsión interelectrónica de Coulomb y de intercambio.

La resolución de las ecuaciones diferenciales de Hartree-Fock de forma directa es impracticable, por lo que se recurre a determinadas aproximaciones, de las que, hasta la fecha, la más apropiada es la aproximación CLOA (combinación lineal de orbitales atómicos), que, tal como indica el nombre, consiste en aproximar los orbitales moleculares como combinaciones lineales de orbitales atómicos  $\phi_{\mu}$ , que se toman como orbitales de base.

La mejor solución a la ecuación de onda de Schrödinger (límite de Hartree-Fock) sería la obtenida empleando un conjunto completo de funciones de base, como por ejemplo un conjunto infinito de orbitales de Slater. No obstante, la función de onda molecular verdadera de Hartree-Fock se puede aproximar con un número razonablemente pequeño de funciones que proporcionan una buena descripción de los orbitales atómicos individuales de la molécula.

El principal problema a la hora de la obtención de la energía mediante el método de Hartree-Fock, es el cálculo de los elementos de la matriz, y por ende las integrales que contiene. Se debe señalar que, aunque se llegara al valor exacto de la energía de Hartree-Fock, esta sería diferente a la energía experimental de la molécula en una cantidad igual a la suma de la energía de correlación, despreciada al adoptar la aproximación orbital, y a la contribución que tiene su origen en los efectos relativistas. Estos últimos, más importantes cuando se estudian

procesos en los cuales participan los electrones de las capas internas de los átomos, son automáticamente despreciados por usar un Hamiltoniano no relativista, justificando el no tenerlos en cuenta por su escasa contribución al enlace. Sin embargo, la de correlación puede conducir a errores importantes, sobre todo cuando se calculan diferencias de energía, por tanto, lejos de ser obviada, la correlación electrónica es un problema que debe ser tratado adecuadamente.

### **Teoría de los funcionales de la densidad (DFT)**

La teoría de funcionales de la densidad ("*Density Functional Theory*", DFT) no trata de resolver la ecuación de Schrödinger para la función de onda electrónica molecular, sino que intenta calcular la energía molecular del estado fundamental,  $E_0$ , y otras propiedades moleculares a partir de la densidad electrónica del estado fundamental,  $\rho_0(x, y, z)$ , una función de solamente tres variables. Esta teoría presenta una gran simplificación respecto a la teoría de la función de onda, pues se pasa de un espacio de  $3N$  dimensiones (coordenada de  $N$  partículas) a un espacio en  $R^3$ . Por otro lado, al contrario de la función de onda, la densidad electrónica es un observable.

Las primeras nociones de una teoría del funcional de la densidad fueron desarrolladas por Thomas y Fermi en los años 1920. Calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética como función de su densidad electrónica, y combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón (que también se pueden representar en términos de la densidad electrónica). El modelo fue mejorado por Dirac, que añadió un funcional de energía de intercambio en 1928. Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac

era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, por la mala representación de la energía cinética como función de la densidad.

La base teórica para DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo el desarrollo más importante fue dado el año siguiente, cuando Kohn y Sham demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad.

La DFT era muy popular para cálculos de física del estado sólido desde los años 70's. sin embargo, se consideraba que no era lo bastante precisa para la química cuántica hasta los años 90's, cuando se refinaron en gran medida las aproximaciones utilizadas en la teoría. Ahora DFT es un método fundamental para los cálculos de estructura electrónica en ambos campos.

### **Funciones base**

Como se ha comentado, los cálculos cuánticos para moléculas se vienen realizando según la aproximación CLOA, es decir, los orbitales moleculares son formados como una combinación lineal de orbitales atómicos.

Estrictamente hablando, los orbitales atómicos son soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock para el átomo, es decir, unas funciones de onda para cada electrón del mismo. Sin embargo, el término orbital atómico no es del todo correcto, por lo que del punto de vista formal

puede ser reemplazado por el de función base. Inicialmente, los orbitales de tipo Slater (STO)  $\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$ . Se usaron como funciones base, debido a su similitud a los orbitales atómicos del átomo de hidrógeno.

Desgraciadamente, las funciones de este tipo tienen el inconveniente de que los cálculos de las integrales bielectrónicas que se obtienen son complicados de realizar, siendo este el motivo por el cual se introdujeron los orbitales de tipo gaussiano (GTO)  $\phi_A(\mathbf{r}) = N(x - A_x)^\ell (y - A_y)^m (z - A_z)^n e^{-\alpha(r-A)^2}$ , también llamadas gaussianas cartesianas o primitivas gaussianas. Se puede aproximar la forma de una función STO por una combinación lineal de un pequeño número de GTOs para los que dichas integrales pueden ser evaluadas analíticamente.

Las primitivas gaussianas se producen a partir de los cálculos cuánticos en átomos. Los exponentes se obtienen variacionalmente hasta que se logra la energía total más baja del átomo. Las primitivas deducidas así describen átomos aislados, pero no pueden describir con precisión deformaciones de orbitales atómicos debido a la presencia de otros átomos en la molécula. Por siguiente, los conjuntos base para cálculos moleculares se aumentan frecuentemente con otras funciones.

Para los cálculos moleculares, por cuestión de economía computacional, las primitivas pueden ser contraídas, es decir, se suelen usar ciertas combinaciones lineales de ellas como funciones base.

### Métodos de estructura electrónica

Los métodos de estructura electrónica usan las leyes de la mecánica cuántica como la base de sus cálculos. Los estados de la mecánica cuántica que relacionan a la energía y a otras propiedades de una molécula pueden ser obtenidas resolviendo la ecuación de Schrödinger. Estos métodos se caracterizan por usar varias aproximaciones matemáticas para encontrar la solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Se han clasificado en dos grupos: los métodos semiempíricos y los *ab initio*.

Los métodos semiempíricos utilizan parámetros derivados de datos experimentales para calcular algunas integrales y de esta manera simplificarlos. Su solución es una aproximación a la ecuación de Schrödinger que depende de los parámetros apropiados que se tienen disponibles para el tipo de sistemas químico bajo investigación. Diferentes tipos de métodos semiempíricos están en gran parte caracterizados por sus diferentes conjuntos de parámetros.

Los métodos *ab initio* a diferencia de los métodos de mecánica molecular o semiempíricos no utilizan parámetros experimentales en sus cálculos. En lugar de estos, sus cálculos están basados únicamente en leyes de mecánica cuántica y de valores de algunas constantes físicas.

- La velocidad de la luz
- Las masas y cargas de núcleos y electrones
- Constante de Planck

Los métodos *ab initio* tratan de dar solución a la ecuación de Schrödinger (usando una serie de aproximaciones matemáticas) de un modo riguroso, y podrían ser considerados como “no aproximados”, y hay que considerar que su formalismo incluye algunas aproximación que apenas introducen error en las predicciones para una gran parte de los sistemas bajo estudio (por ejemplo, la aproximación de Born-Oppenheimer).

Los métodos semiempíricos y los *ab initio* difieren en el costo computacional y la precisión de los resultados. Los primeros son relativamente “baratos” y proporcionan buenas descripciones cualitativas de sistemas moleculares, así como predicciones cuantitativas razonablemente precisas de energía y estructura cuando se cuenta con buenos parámetros. En contraste los cálculos *ab initio* proveen predicciones con calidad cuantitativa para un amplio rango de sistemas y no están limitados a un conjunto específico de moléculas.

En las últimas dos décadas se ha extendido el uso de otra metodología para el estudio de la estructura electrónica: la teoría de los funcionales de la densidad (“*Density Functional Theory*”, *DFT*). Este método es similar a los métodos *ab-initio* en muchas formas; requiere fuentes similares de cálculo a la teoría Hartree-Fock, y tiene un costo computacional bastante cercano a los métodos *ab-initio*, en este método el énfasis recae en la densidad electrónica y no en la función de onda. La idea básica de esta teoría es considerar la energía como un funcional de la densidad electrónica  $\rho(x, y, z)$  y su objetivo es obtener directamente la energía y la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema sin utilizar la función de onda.

El método DFT es atractivo porque incluye en su modelo el efecto de la correlación electrónica (el hecho de que el movimiento de cada electrón de un sistema molecular depende de los demás). La teoría de Hartree-Fock, en la que están basados los métodos *ab initio*, no tratan adecuadamente este efecto, especialmente la correlación entre el movimiento de pares de electrones de espines opuestos, ya que la existencia entre pares del mismo espín, de cierto modo, si son considerados. Esta aproximación causa que los resultados HF sean menos precisos para algunos sistemas, siendo necesario tratamientos complementarios o post-HF para obtener una mejor precisión en los resultados. Los métodos *ab initio* que incluyen la correlación electrónica deben considerar las interacciones instantáneas entre pares de electrones con espín opuesto. La ventaja de los métodos DFT es que proporcionan buenos resultados como los métodos *ab initio* más caros, pero con un menor costo.

Para los sistemas del presente trabajo se ha considerado apropiado utilizar dos métodos, los cuales consideran la correlación electrónica: Los métodos B3LYP y PBE0, en combinación con los conjuntos de bases 6-311++(3d,2p) y def2-TZVP, esta combinación se hace para obtener mejores resultados, ya que los funcionales de la densidad nos dan buenos resultados en cuanto a energía, y los conjuntos de bases de la teoría de Hartree-Fock nos dan buenos resultados en cuanto a geometría. Otro motivo por el cual son empleados estos métodos es que se ha reportado en la literatura que dan resultados tan eficientes como otros métodos más caros computacionalmente hablando.

## **Superficie de energía potencial**

Una superficie de energía potencial (SEP) es la descripción de la energía potencial de un sistema molecular como función multidimensional de la posición de los núcleos de dicho sistema. Son importantes porque nos pueden ayudar a visualizar y entender la relación que existe entre la energía potencial y la geometría molecular.

Esta función depende de  $3N$  coordenadas para un sistema molecular de  $N$  núcleos, pero como se está interesado en ver la evolución interna de los sistemas, la rotación o desplazamiento de los mismos carece de importancia, quedando  $3N-6$  grados de libertad internos.

La mayor parte de los fenómenos químicos se comprenden a partir del conocimiento de las estructuras químicamente significativas de las superficies de energía potencial. El estudio de las mismas permite comprender aspectos estructurales, mecánicos y termodinámicos relacionados con la evolución de los sistemas en las reacciones químicas. Se trata por lo tanto de un concepto teórico de gran importancia, pues permite la descripción cualitativa y cuantitativa de los fenómenos químicos a nivel molecular.

El concepto de SEP surge de la aproximación de Born-Oppenheimer. Así, una molécula puede considerarse como un sistema coulombico formado por  $N$  núcleos y  $n$  electrones. Dado que cualquier núcleo tiene una masa mucho mayor que la de un electrón, el comportamiento dinámico de ambas partículas es muy diferente. Así, mientras los núcleos pueden describirse de manera individual y clásica, los electrones solo pueden describirse de forma colectiva y cuánticamente.

Una SEP puede describir:

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

Una representación real de la SEP es en 3D, cuyas dimensiones se incrementan con el número de variables independientes. Ya que cada átomo tiene tres variables independientes (coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) la visualización de una SEP para un modelo multiatómico hasta la fecha es imposible. Este inconveniente se soluciona al generalizar el problema y examinar para cada átomo solo dos variables independientes. Todos los mínimos de una SEP de una molécula representan puntos estacionarios estables donde la suma de las fuerzas sobre los átomos es igual a cero. El mínimo global representa la conformación más estable, mientras que los mínimos locales son conformaciones estables aunque menos que la global y los puntos silla representan conformaciones de transición entre mínimos locales o globales.

### **Puntos críticos o estacionarios**

Las superficies de energía potencial son funciones que dependen de las coordenadas de todos los núcleos que constituyen el sistema molecular, y por ello, el costo de la evolución de dicha función en todo el espacio de configuraciones nucleares aumenta espectacularmente con el número de átomos del sistema. Sin embargo, una gran cantidad de información química y estructural podemos obtener por medio del estudio de ciertos puntos en la superficie: *los puntos críticos*.

Un punto estacionario en una SEP es un punto que en la superficie es plano, por ejemplo paralelo a la línea horizontal correspondiente a un parámetro geométrico (o el plano correspondiendo a dos parámetros geométricos, o el hiperplano correspondiendo a más de dos parámetros geométricos). Al colocar una canica en un punto estacionario, esta se mantendrá equilibrada, es decir, estacionada, en cualquier otro punto de la superficie la canica rodara hacia una región de menor energía potencial.

La condición necesaria para que un punto de una superficie de energía potencial sea crítico es que el gradiente de la energía en dicho punto sea nulo. La clasificación topológica de estos puntos críticos requiere, además, el cálculo de la matriz de segundas derivadas de la energía con respecto a todas las coordenadas nucleares, que se denomina matriz Hessiana, que es real, simétrica y por lo tanto diagonalizable. Sus valores propios nos permiten clasificar los distintos puntos críticos mediante el índice  $\lambda(c)$ , definido como el número de autovalores negativos de la matriz Hessiana.

Si  $\lambda=0$ , el punto crítico es un mínimo local de la SEP, correspondiendo físicamente a una estructura en equilibrio estable. Cuando  $\lambda=1$  el punto crítico es un punto de silla de primer orden. Esto implica que es un máximo en la dirección correspondiente al vector con autovalor negativo, y que es un mínimo en el resto de las direcciones. Estas estructuras son las de máxima energía a lo largo del camino de reacción de mínima energía que conecta dos caminos de una SEP, y se denomina estado de transición. De este modo, todo proceso químico elemental puede visualizarse microscópicamente como el paso de un mínimo a otro de la SEP a través del correspondiente estado de transición,

caracterizando su vector de transición (vector propio con autovalor negativo) los cambios asociados a dicha transformación química. Por otro lado, la teoría del estado de transición permite calcular la constante cinética de un proceso químico en términos de la diferencia de energía libre de Gibbs entre el estado de transición y el mínimo correspondiente a los reactivos.

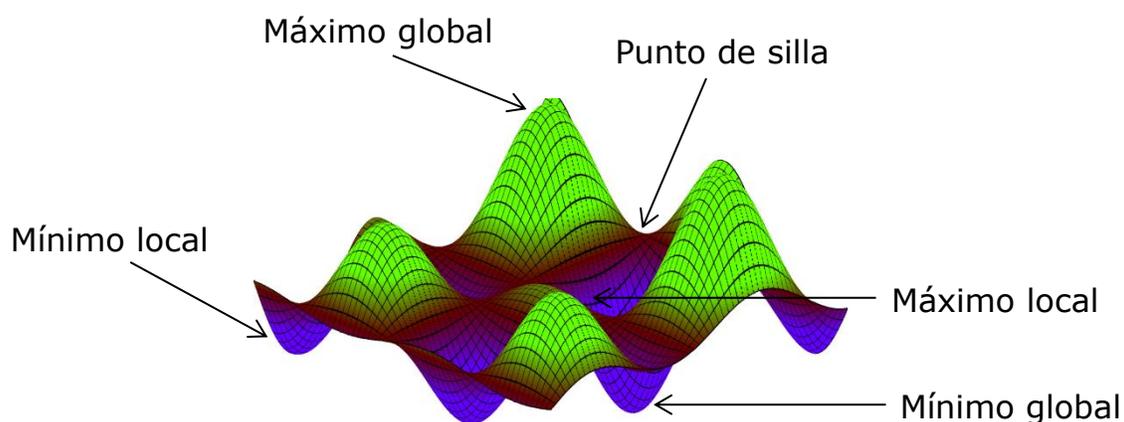


Figura 10. Superficie de energía potencial y puntos críticos

Los puntos críticos con  $\lambda > 1$  no tienen significación química, ya que se puede demostrar que en la vecindad de estos existe siempre un punto de orden uno con energía menor, por lo que los caminos de reacción transcurrirán siempre a través de estos últimos. Para la localización de puntos críticos en las superficies de energía potencial se pueden usar diversos métodos de optimización, que a grandes rasgos, se clasifican en función de si hacen uso del valor de la energía, de los gradientes y de la matriz Hessiana; los que utilizan solo las dos primeras magnitudes y los que usan la energía únicamente. Los métodos del primer tipo son los que más información de la SEP utilizan, lo cual asegura una mayor velocidad de convergencia.

## Justificación

El berilio a diferencia de sus vecinos ha sido el menos estudiado. Debido a lo anterior, la química del berilio es aún muy poco conocida, lo que hace que este metal alcalinotérreo sea atractivo e interesante. Existen reportes teóricos y experimentales en la literatura sobre compuestos con berilio.<sup>10-11</sup> Sin embargo, en estos estudios, no se ha explorado en detalle la reactividad asociada con su estructura. En este trabajo investigación estamos interesados en estudiar a nivel cuántico el comportamiento del átomo de berilio en sistemas con ligantes acíclicos penta- y heteropentadienilo, así como también la capacidad del berilio para almacenar hidrógeno molecular al coordinarse con estos ligantes. Todos los ligantes estudiados en este trabajo presentan carga negativa (-1). El intercambio de heteroátomos en el pentadienilo acíclico es con la finalidad de observar el efecto electrónico que presentan estos ligantes cuando se coordinan al átomo de berilio.

En cuanto a estudios teóricos con ligantes pentadienilo se han reportado estudios realizados a niveles de Hartree-Fock, también con diferentes teorías como: MP2 y DFT. Se han realizado numerosos estudios teóricos y experimentales sobre la reactividad de estos ligantes con átomos de metales alcalinos y de transición, pero poco interés se le ha tomado a los metales alcalinotérreos. Existen muy pocos estudios sobre complejos con metales alcalinotérreos, y formados con heteroligantes como los complejos que se pretenden crear y estudiar en este proyecto, de ahí la inquietud de tratar con estos metales y realizar un estudio teórico del comportamiento químico. Así como también la capacidad de coordinación metal-ligante, para posteriormente analizar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno molecular.

## Hipótesis

En nuestro estudio de ligantes penta- y heteropentadienilo con berilio, el tipo de enlace y la forma de coordinación será diferente con respecto a los ya reportados con elementos de transición, debido a que el átomo de berilio es pequeño. El intercambio de heteroátomos más electronegativos que el carbono en los ligantes pentadienilos afectará la fuerza de enlace con el metal y por consecuencia también el número y la energía de enlace de las moléculas de hidrógeno coordinadas al berilio. Sin embargo, existe la posibilidad de que el átomo de berilio por ser pequeño no pueda acomodar un gran número de moléculas de hidrógeno. La forma en cómo se coordine con el ligante jugará un papel muy importante en la reactividad, el ligante acíclico adoptará preferentemente la conformación U al coordinarse con un átomo de berilio. La hapticidad variará de acuerdo al heteroátomo en el ligante.

Con respecto a las combinaciones de los ligantes pentadienilo con el átomo de berilio se generarán un gran número de estructuras a causa de las diferentes conformaciones que puede adoptar este ligante (Figura 11), así mismo se genera un gran número de moléculas las cuales se revisaran más a detalle para saber más sobre su comportamiento químico.

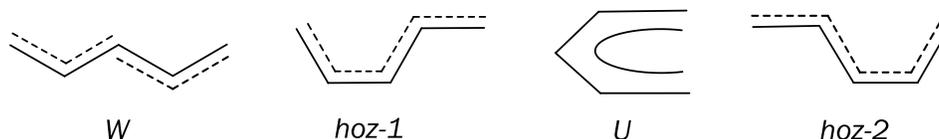


Figura 11. Conformaciones que regularmente adopta el ligante pentadienilo.

## Objetivo general

Estudiar el comportamiento químico, naturaleza de enlace y la capacidad de almacenar moléculas hidrógeno del átomo de berilio cuando se coordina con ligantes del tipo pentadienilo y heteropentadienilo, por medio de métodos computacionales.

### Objetivos particulares

- Optimizar y caracterizar los ligantes penta- y heteropentadienilo, con métodos electrónicos.
- Optimizar y caracterizar las estructuras obtenidas de la combinación de un ligante penta- o heteropentadienilo con el átomo de berilio.
- Encontrar la cantidad de moléculas de hidrógeno que se coordinan a los complejos formados de un ligante con un átomo de berilio.
- Optimizar y caracterizar las estructuras capaces de almacenar hidrógeno.
- Estudiar la naturaleza de enlace de los complejos pentadienilo-Be, así como también la del enlace Be-H<sub>2</sub> mediante análisis NBO (Natural Bond Orbitals)

## Detalles computacionales

Todos nuestros cálculos se realizaron por medio del programa Gaussian 09, el cual se encuentra instalado en un clúster que cuenta con cuatro nodos y un total de 48 procesadores. Los cálculos de optimización se llevaron a cabo por medio de métodos de estructura electrónica *ab initio* y por la teoría de los funcionales de la densidad por sus siglas en inglés DFT (Density Functional Theory). Para la optimización geométrica con métodos *ab initio* se empleó la teoría de Hartree-Fock en combinación con las funciones base 3-21G\*. Los resultados de las optimizaciones estructurales anteriores fueron refinados utilizando la teoría de funcionales de la densidad, en específico con los métodos híbridos B3LYP,<sup>54-55</sup> y PBE0,<sup>56</sup> en combinación con las funciones base 6-311++G(2d,2p) y def2-TZVP, respectivamente. El análisis vibracional se llevó al mismo nivel de teoría.

El estudio de la naturaleza de enlace en los complejos pentadienilo-Be, así como en las interacciones Be-H<sub>2</sub>, se realizó mediante un análisis NBO (Natural Bond Orbitals). Por otro lado, las energías de disociación de las coordinaciones entre el berilio y las moléculas de hidrógeno se evaluaron por medio del método de descomposición de energía.

## Resultados y discusión

### Análisis conformacional de los ligantes penta- y heteropentadienilo

Como primer paso de la investigación, iniciamos con la optimización de los ligantes tipo pentadienilo, para encontrar la geometría estructural de menor energía. Existen diferentes conformaciones (Hoz-1, Hoz-2, U y W) que adopta el ligante pentadienilo (Pdl). Cuando, un átomo de carbono se sustituye por un heteroátomo, en este caso, nitrógeno, oxígeno o azufre se generará una gran variedad de estructuras a las cuales llamaremos heteropentadienilos (Pdl-X), ver Figura 12.

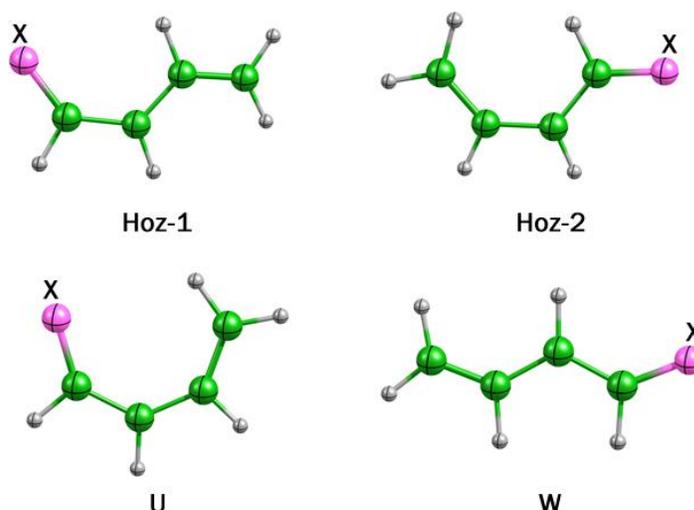


Figura 12. Diferentes conformaciones que adoptan los ligantes tipo pentadienilo (X= CH<sub>2</sub>, NH, O, S)

En la siguiente imagen (Figura 13), se ilustran las conformaciones más estables de las cuatro series de ligantes así como las longitudes de enlace dadas en angstroms (Å), calculadas con el método PBE0/def2-TZVP. Todas las estructuras (**1-4**) tienen la conformación más estable,

la cual pertenece a la forma W.<sup>57</sup> En la Tabla 1, se detallan las energías relativas de las diferentes estructuras calculadas, así como los métodos empleados en la optimización. La estabilidad de la estructura con la conformación con forma de W con respecto a las estructuras con conformación en forma de Hoz-1, Hoz-2 y U puede explicarse debido a factores estéricos entre los átomos de hidrógeno. La estructura con forma de W tiene todos sus átomos de hidrógeno en configuración *trans*, mientras las otras conformaciones algunos hidrógenos están en configuración *cis*.

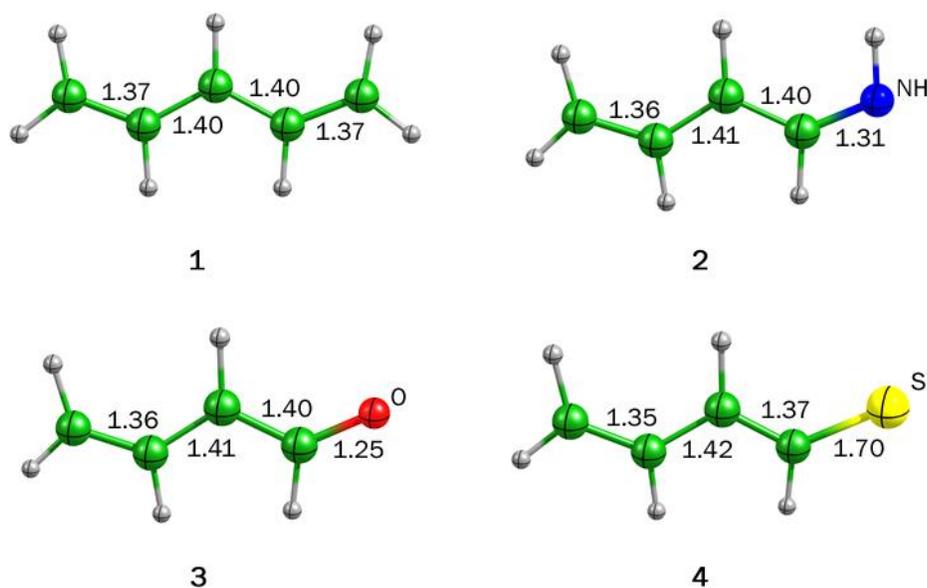


Figura 13. Conformación más estable del ligante y los heteroligantes calculadas con el método PBE/def2-TZVP. Distancias están dadas en Å.

Tabla 1. Energías relativas (kcal/mol) de los ligantes penta- y heteropentadienilo calculadas con el método PBE0/def2-TZVP

<b>Método</b>	<b>Serie</b>	<b>Hoz-1</b>	<b>Hoz-2</b>	<b>U</b>	<b>W</b>
B3LYP/6-311++G(3d,2p)	PdI	2.54	2.54	2.60	0
	PdI-NH	2.18	3.57	3.26	0
	PdI-O	1.48	4.79	3.97	0
	PdI-S	1.63	4.10	4.90	0
PBE/def2-TZVP	PdI	2.42	2.42	2.81	0
	PdI-NH	2.08	3.15	3.35	0
	PdI-O	1.43	4.15	3.75	0
	PdI-S	1.18	3.55	3.92	0

Es interesante observar que en la estructura del ligante pentadienilo (**1**) las distancias de enlace C-C terminales tienen valores de 1.38 Å, distancias más cortas que las de los enlaces internos, en otras palabras, existe más densidad electrónica en los dos átomos de carbono de los extremos, esto repercute en su reactividad con el átomo de berilio. Para los siguientes ligantes enlistados en la Tabla 1, los cuales contienen átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre, su estructura más estable al igual que el ligante **1**, es la forma en W. En estas últimas estructuras podemos observar que las distancias más cortas también se encuentran en los extremos excepto para la estructura que contiene azufre, el cual por ser un átomo con un radio atómico mayor que los otros heteroátomos el enlace formado tiene una distancia mayor. Al comparar las energías relativas de los diferentes ligantes que se forman, podemos observar que la conformación en forma de U para los heteroligantes PdI-O y PdI-NH son más estables que la conformación en forma de Hoz-2, la explicación del porqué de esto es que posiblemente exista una

interacción tipo puente de hidrógeno entre el átomo de oxígeno y nitrógeno con uno de los hidrógenos del carbono terminal la cual le proporciona una mayor estabilidad (ver Figura 12 estructura **U**). En cuanto a la estructura más estable con el átomo de azufre (PdI-S) a diferencia de las dos anteriores no es posible que suceda ese efecto, y lo podemos comprobar en las energías relativas (ver Tabla 1), esto es atribuido a que al ser el azufre un átomo menos electronegativo que los anteriores heteroátomos sigue la tendencia del ligante pentadienilo.

### **Análisis químico y estructural de los complejos**

En la segunda etapa de la investigación, realizamos una búsqueda extensa de estructuras que se podrían formar con la combinación de los ligantes penta- y heteropentadienilo con el átomo de Be(II). Todas las estructuras propuestas fueron optimizadas y caracterizadas con los métodos antes mencionados y se compararon sus energías relativas con la finalidad de encontrar el complejo más estable de cada serie. La búsqueda se llevó a cabo en un principio con un método menos caro computacionalmente hablando. Las primeras estructuras que se propusieron fueron las del ligante pentadienilo **1** con el átomo de berilio con estado de oxidación 2+. Se calcularon muchas variantes del complejo [pentadienilo-Be]<sup>+</sup>, pero para simplificar la discusión solo presentaremos las tres estructuras de más baja energía. En la figura 13, se pueden observar tres complejos, los cuales están muy cercanos entre sí, en valores energéticos. Para la formación de estos complejos, primero colocamos manualmente un átomo de berilio por encima de cada átomo de carbono y cada enlace C-C, y en cada forma que adopta el ligante (ver Figura 12). Empleamos esta estrategia porque sabemos que el berilio tiene un radio atómico pequeño y desconocíamos que tipo

de coordinación prefiere ( $\eta^1-\eta^5$ ). Los resultados que nosotros obtuvimos se pueden observar en la Figura 14.

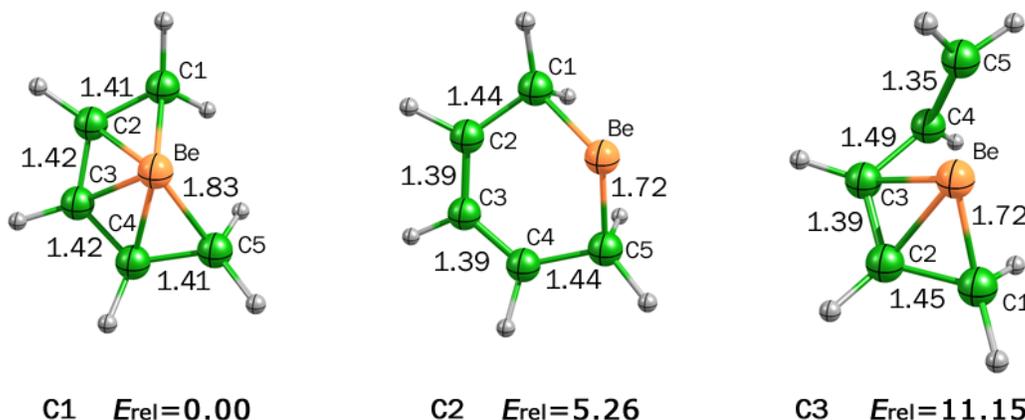


Figura 14. Distancias de enlace (Å) y energías relativas (kcal/mol) para los complejos más estables de la serie de carbono.

Se muestran tres estructuras las cuales fueron caracterizadas como mínimos. Sus energías relativas no son mayores a 11.15 kcal/mol. La estructura **C1** es la más estable y es la única que presenta una pentacoordinación en el átomo de berilio, mientras que en las estructuras **C2** y **C3** el átomo de berilio es di- y tricoordinado, respectivamente. Cabe mencionar que encontramos muchas más estructuras caracterizadas como mínimos, pero solo se colocaron en este trabajo las tres más estables con fines de comparación y facilitar su discusión. Además nos concentramos en el análisis estructural y electrónico de la estructura más estable encontrada para cada serie.

El análisis de cargas, en términos de NPA (Natural Population Analysis), para la estructura **C1** muestra a un berilio con un valor positivo de +1.172, mientras que para todos los átomos de carbono tienen valores negativos, ver Figura 15. Es importante notar que los carbonos con mayores valores negativos son los terminales, esto quiere decir que son

los que más aportan densidad electrónica al átomo de berilio. Por otra parte se calcularon los órdenes de enlace para la estructura **C1** y los cuales se muestran en la Figura 15.

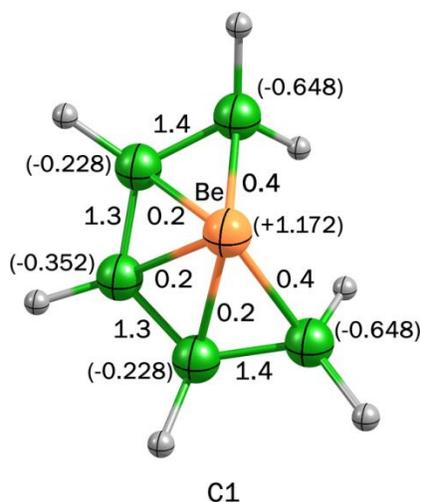


Figura 15. Índices de Wiberg y cargas naturales entre paréntesis

Los valores de los índices de Wiberg para los enlaces entre los átomos de carbono tienen valores similares, por ejemplo para los enlaces C1-C2 y C4-C5, tienen valores de 1.4, mientras que para el resto de los enlaces C2-C3 y C3-C4 el valor es de 1.3 lo que significa que hay una deslocalización electrónica en todos los átomos de carbono. Los valores para las interacciones Be-C es como sigue: Be-C1 (0.4), Be-C2 (0.2), Be-C3 (0.2) Be-C4 (0.2), Be-C5 (0.4). Estos valores demuestran lo que ya antes habíamos encontrado al analizar las cargas, los enlaces más cortos son los que forman el átomo de berilio con los carbonos terminales (C1 y C5), pues presentan los valores más altos de órdenes de enlace y valores más negativos de carga.

Por otro lado, con el fin de conocer más sobre la reactividad de estos complejos con carga +1, hacia moléculas neutras como el H<sub>2</sub> molecular, nosotros analizamos los orbitales LUMO y LUMO +1 los cuales se muestran en la Figura 16.

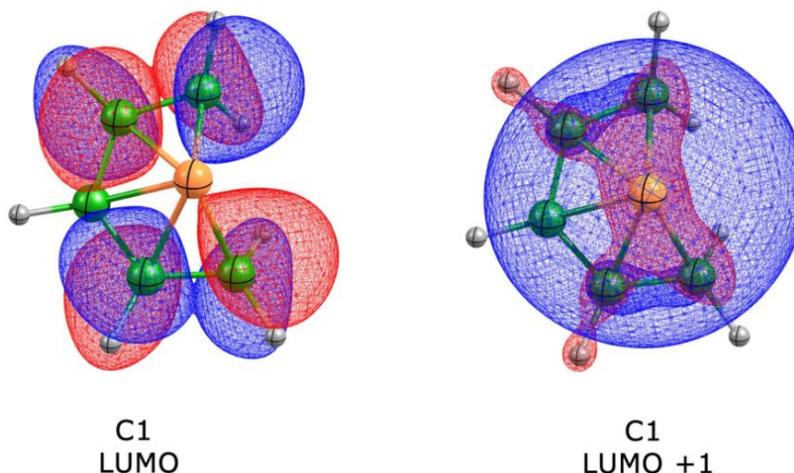


Figura 16. Orbitales moleculares LUMO y LUMO +1 del complejo **C1**

La grafica del orbital LUMO representa al orbital molecular de más baja energía desocupado. Este orbital es de antienlace, porque los lóbulos adyacentes son de diferente color. El orbital LUMO +1 muestra claramente la reactividad de la estructura **C1** y puede observarse un lóbulo de gran tamaño sobre el átomo de berilio. Esto significa que el berilio está deficiente en electrones y puede recibir densidad electrónica de una molécula neutra o cargada negativamente. Más adelante se discutirá sobre la capacidad almacenadora de H<sub>2</sub> de esta y otras estructuras similares.

Por otro lado también hemos estudiado aquellos complejos en donde se intercambia un átomo de carbono por un heteroátomo como nitrógeno, oxígeno y azufre. Cuando el heteroátomo es nitrógeno el comportamiento estructural es completamente diferente si se compara con las estructuras mostradas en la Figura 14.

En la Figura 17 se pueden observar tres de los complejos más estables de la serie de nitrógeno. Sus energías relativas predicen que la estructura **N1** es la más estable, mientras que las estructuras **N2** y **N3** son más altas en energía por 21.32 y 33.89 kcal/mol, respectivamente.

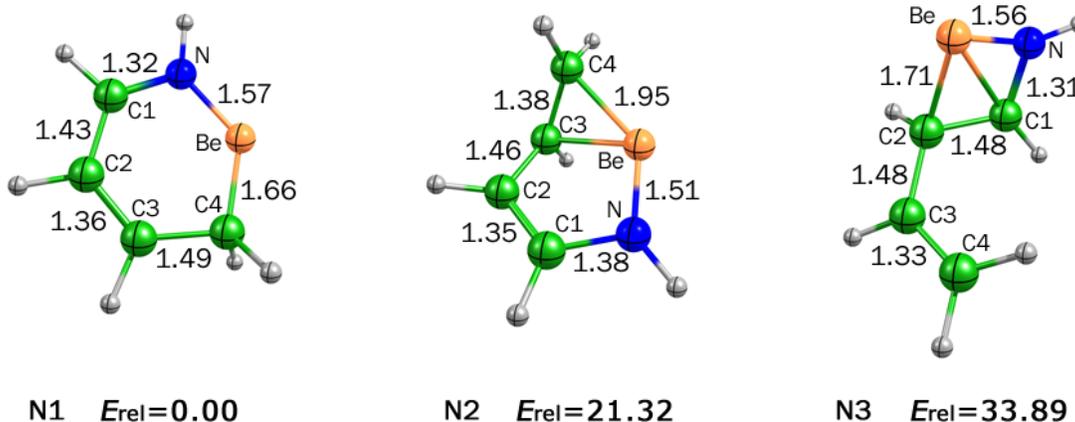


Figura 17. Distancias de enlace (Å) y energías relativas (Kcal/mol) para los complejos más estables de la serie de nitrógeno.

La estructura **N1** pertenece al grupo puntual  $C_s$ , y el átomo de berilio es dicoordinado, por un lado a un átomo de carbono y por el otro a un átomo de nitrógeno el átomo de berilio cierra el heterociclo de seis miembros.

El análisis de carga de los átomos pasados, es como sigue: el átomo más electropositivo es el berilio con un valor de +1.350, mientras que los átomos más electronegativos son aquellos que están enlazados al berilio cuyos valores son para el átomo de nitrógeno de -0.912 y para el átomo de carbono de -1.157. En estas estructuras aparecen dos átomos de carbono con valores positivos (ver Figura 18). Los índices de Wiber que indican el orden de enlace entre dos átomos también se pueden apreciar en la figura antes mencionada. Los órdenes de enlace para la interacción N-Be y C4-Be son de 0.4 y 0.6, respectivamente. Esto indica

que el enlace C4-Be es más fuerte que el enlace N-Be. Este comportamiento también es soportado por el valor de las cargas en los átomos de C4 y N. Existen dos enlaces cortos con valores de órdenes de enlace, cuyos valores son 1.6 y 1.7 y pertenecen a los enlaces N-C1 y C3-C4, respectivamente. Esto explica muy bien las cargas positivas en los átomos C1 y C3, debido al proceso inductivo de distribución electrónica que fluye al átomo de berilio.

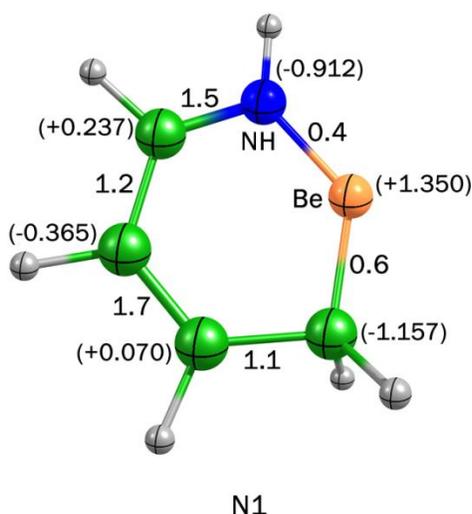


Figura 18. Índices de Wiberg y cargas naturales entre paréntesis

Las distancias entre los átomos pesados, Be, N y C se pueden observar en la Figura 17. Por otro lado, se obtuvieron los orbitales LUMO y LUMO +1, los cuales nos muestran de forma gráfica las zonas de deficiencia electrónica, en las que especies químicas neutras o negativas pueden interaccionar.

Los orbitales LUMO +1 muestran que en el átomo de berilio hay mayor deficiencia electrónica

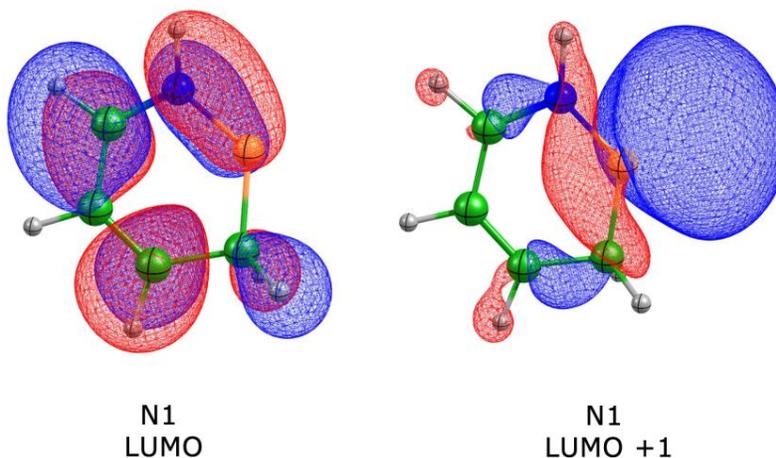


Figura 19. Orbitales moleculares LUMO y LUMO +1 del complejo **N1**

Para la estructura  $[\text{C}_4\text{H}_5\text{OBe}]^+$  con un átomo de oxígeno, el comportamiento estructural y electrónico es similar el complejo **N1** estructura de más baja energía, aunque la estructura **O1** pertenece al grupo puntual  $C1$ . En la Figura 20, se muestran las tres estructuras de más baja energía encontradas de entre muchas calculadas. La estructura **O1** es más estable por 34.83 y 35.62 kcal/mol que la estructura **O2** y **O3**, respectivamente, y el ligante está coordinado  $\eta^2$  al átomo de berilio, mientras que las estructuras **O2** y **O3** están coordinadas de forma  $\eta^3$ . En esta figura se muestran también algunas distancias seleccionadas para cada una de las estructuras.

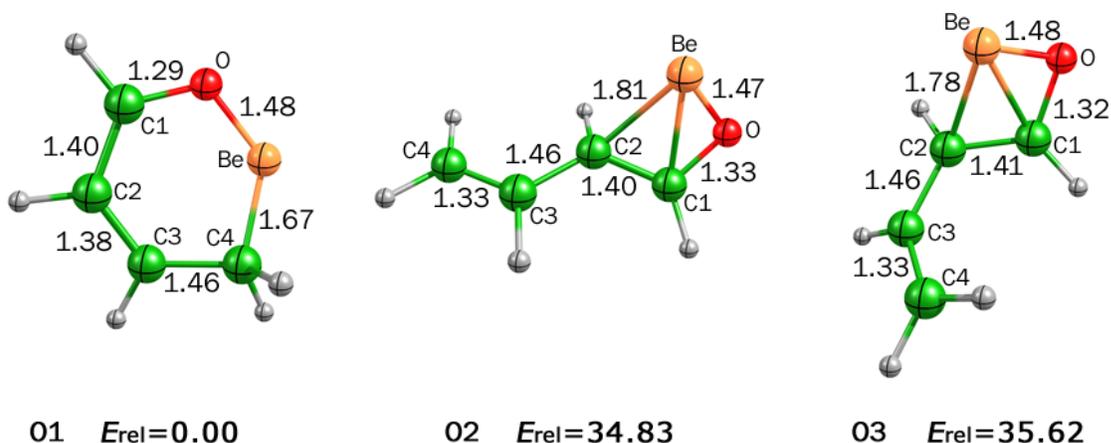
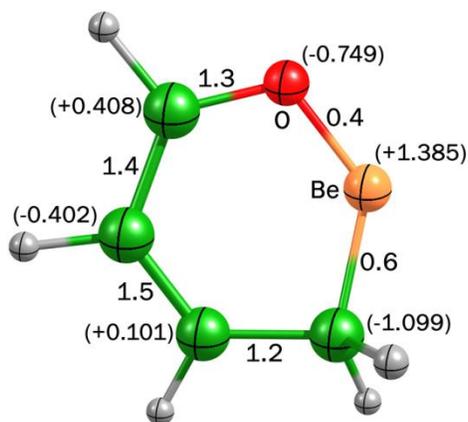


Figura 20. Distancias de enlace (Å) y energías relativas (kcal/mol) para los complejos más estables de la serie de oxígeno

La estructura **01** es un heterociclo de seis miembros, la cual sigue los mismos patrones de distribución de carga que la estructura **N1**. El átomo más electropositivo es el berilio con un valor de +1.385, mientras que sus átomos vecinos muestran valores negativos (ver Figura 21). Nuevamente esto significa que la densidad electrónica está concentrada en los átomos de O y C4.

Los valores mostrados en la Figura 21, demuestran que las interacciones, al igual que sucede con la estructura **N1**, son débiles debido a que tienen valores de órdenes de enlace pequeños, de 0.6 y 0.4 para los enlaces C4-Be y O-Be, respectivamente. Los valores anteriores concuerdan con las distancias de enlace de 1.48 y 1.67 Å, respectivamente. El resto de los órdenes de enlace es el siguiente: para C4-C3, C3-C2, C2-C1 y C1-O son: 1.2, 1.5, 1.4 y 1.3, respectivamente.



01

Figura 21. Índices de Wiberg y cargas naturales entre paréntesis

Por otro lado, se graficaron los orbitales LUMO y LUMO +1, los cuales nos muestran de forma gráfica las zonas de deficiencia electrónica, en las que especies químicas neutras o negativas pueden interaccionar.

El orbital LUMO +1 muestran que en la átomo de berilio hay mayor deficiencia electrónica (ver Figura 22).

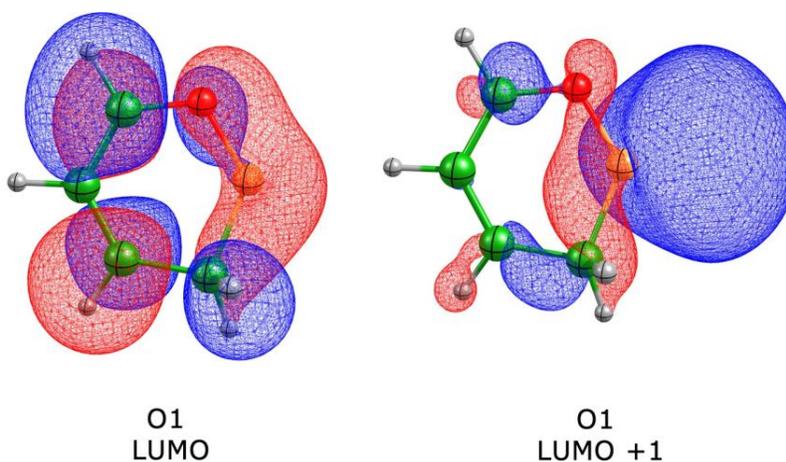


Figura 22. Orbitales moleculares LUMO y LUMO +1 del complejo **O1**

Por último, estudiamos también las estructuras  $[C_4H_5SBe]^+$ , las cuales contienen en su estructura un átomo de azufre. La Figura 23 muestra las tres estructuras más estables energéticamente hablando, y la estructura **S1** es la más estable por 6.73 y 9.01 kcal/mol que las estructuras **S2** y **S3**, respectivamente. Es importante observar que la estructura **S2** es muy similar en geometría a la estructura **C1** (ver Figura 14), cuyo átomo de berilio se encuentra pentacoordinado. Esto se debe principalmente a que el átomo de azufre es menos electronegativo que los átomos de nitrógeno (3.0) y oxígeno (3.5), y tiene el mismo valor que el átomo de carbono (2.5), según la escala de Pauling. Aunque el azufre tiene el mismo valor de electronegatividad, su radio atómico es de mayor tamaño esto hace que se comporte de manera diferente en la estructura de más baja energía (**S1**). La estructura **S1** tiene geometría similar a sus análogos con nitrógeno y oxígeno, es un heterociclo de seis miembros, con grupo puntual *C1* y el átomo de berilio es dicoordinado.

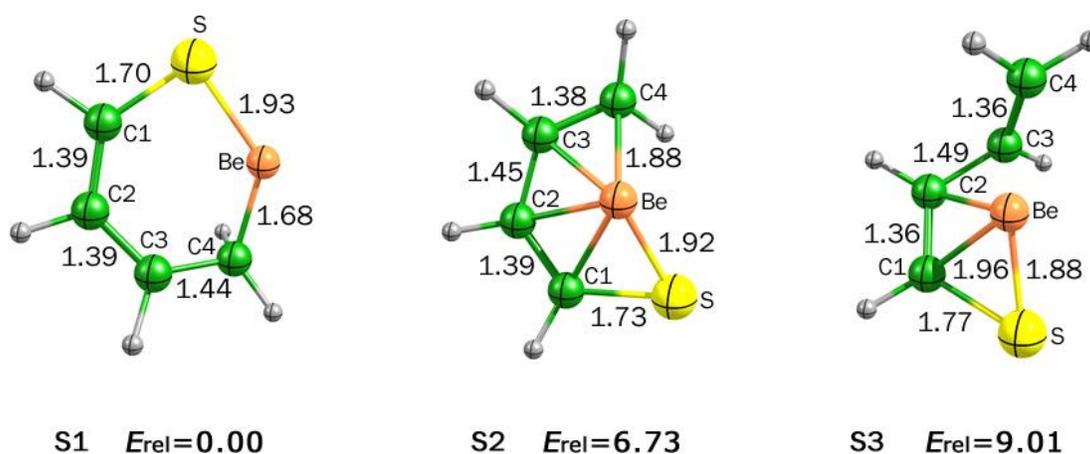


Figura 23. Distancias de enlace (Å) y energías relativas (kcal/mol) para los complejos más estables de la serie de azufre.

En la Figura 24 se puede apreciar la estructura **S1**, con valores de carga en cada átomo pesado.

El átomo de berilio tiene valor positivo de +1.125, mientras que el resto de los átomos valores negativos, excepto el C3 que tiene un valor de +0.090. Es importante observar que el átomo de azufre tiene un valor negativo mucho menor que el resto de los heteroátomos nitrógeno y oxígeno.

Los órdenes de enlace demuestran un enlace fuerte aproximándose a la unidad, entre los átomos Be-S con un valor de 0.8, mientras el enlace C4-Be tiene un orden de enlace de 0.5. El resto de los enlaces C-C tienen valores que van desde 1.3 hasta 1.5, esto indica que hay una deslocalización electrónica más notoria en comparación con aquellas estructuras con N y O.

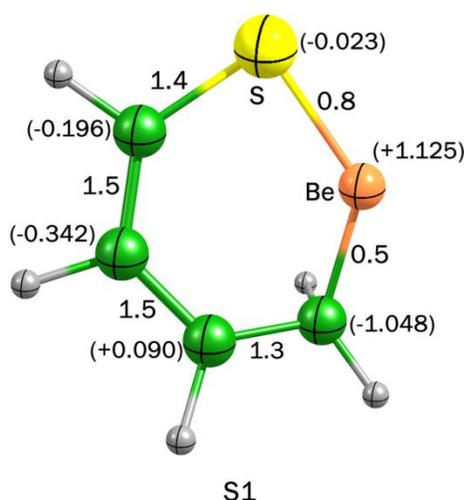


Figura 24. Índices de Wiberg y cargas naturales entre paréntesis

La deslocalización electrónica presente en la estructura **S1** es muy similar a la que se observa en la estructura  $[C_5H_7Be]^+$  **C2** (ver Figura 14).

Concerniente a la reactividad de la estructura, al igual que el resto de todas las estructuras anteriormente discutidas y que son mínimos globales se analizó el LUMO +1 para representar gráficamente el lugar en donde esta estructura puede aceptar densidad electrónica. Ver Figura 25.

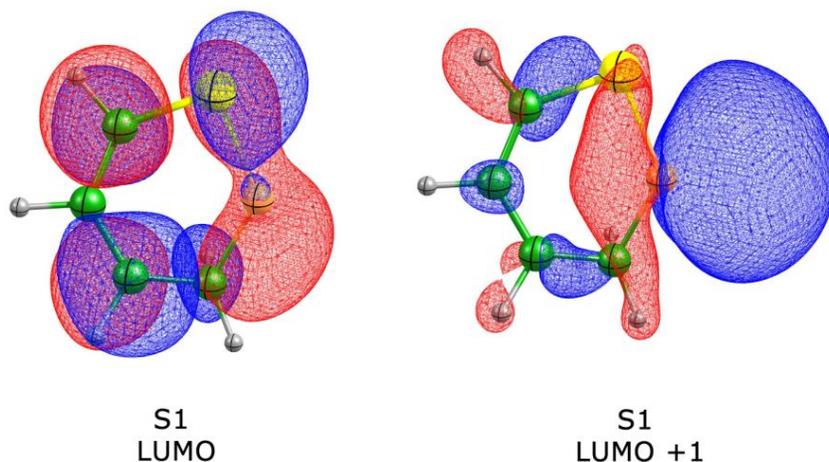


Figura 25. Orbitales moléculas LUMO y LUMO +1 del complejo **S1**

### **Análisis estructural de moléculas almacenadoras de hidrógeno**

Por otra parte, el siguiente paso de la investigación fue encontrar el número de moléculas de hidrógeno que pueden coordinarse al átomo de berilio, contenido en los complejos más estables anteriormente ya optimizados y caracterizados. Los resultados de la búsqueda son mostrados en la Figura 26, como se puede observar, en todos los casos, los complejos [pentadienilo-Be]<sup>+</sup> se pueden coordinar a una sola molécula de hidrógeno por cada átomo de berilio, en la imagen también se muestra la distancia de enlace que existe entre el berilio y la molécula de hidrógeno, así como también la distancia H-H. Algo importante que debemos mencionar, es que en la estructura **AHC**, cuando el complejo se encontraba solo, en su forma más estable el

berilio tenía un modo de coordinación  $\eta^5$  hacia el berilio, y este al coordinarse a la molécula de hidrógeno paso a tener una coordinación  $\eta^2$ , una razón posible por la cual sucedió este cambio es atribuido a que la molécula de hidrógeno aporta densidad electrónica, a través del enlace sigma, haciendo que el átomos de carbono se descoordinen del átomo de berilio.

Por otro lado, si comparamos las distancias de enlace del complejo **AHC** con el complejo más estable de la Figura 14 (estructura **C1**), podemos ver que las distancias de enlace son muy similares, en las que hubo un cambio significativo es las que hay entre los átomos de carbono C1-C2 y C2-C3, donde hubo alargamiento y acortamiento respectivamente, y también en las distancias que hay entre C1-Be y C5-Be, en las cuales hubo acortamiento.

En relación a los índices de Wiberg los órdenes de enlace se mantuvieron similares a los del complejo **C1**, los cambios más evidentes son los del C1-C2, ya que de un valor de 1.4 paso a 1.1, y en los átomos C2-C3, con valor de 1.3 paso a 1.6, otro valor el cual tuvo un cambio es el del C1-Be con un valor de 0.4 cambio a 0.6.

En cuanto a las otras tres estructuras no hubo un cambio en el modo de coordinación del átomo de berilio, ya que se mantuvo dicoordinado, incluso las distancias de enlace entre los átomo de carbono se mantienen muy similares, al igual que los índices de Wiberg si los comparamos con los complejos más estables de cada serie, el cambio más significativo en estas estructuras es el acortamiento en la distancia de enlace formada por los átomos de carbono C3-C4, y el alargamiento que hay entre los átomos C4-Be, esta tendencia se mantiene en las tres estructuras.

Es de mucha importancia la distancia que existe entre el berilio y la molécula de hidrógeno, ya que de esta depende la fuerza que tenga esta interacción, y de la cual nos basaremos para determinar si el hidrógeno está quimisorbido o fisisorbido. En cuanto a las distancias de enlace que hay del complejo hacia la molécula de hidrógeno podemos observar que las estructuras **AHC** y **AHS** tienen valores de 1.56 y 1.59, respectivamente, estos valores siguen la tendencia que se ha manifestado en cuanto al comportamiento estructural y químico entre los ligantes con el átomo de carbono y azufre, ya que también tienen la misma distancia de enlace H-H con un valor de 0.78 en su estructura.

Por otro lado, en cuanto a las estructuras **AHN** y **AHO**, al igual que las dos anteriores tienen un comportamiento similar, los valores de las distancias de enlace entre el complejo y la molécula de hidrógeno son 1.61 y 1.63 respectivamente, y la distancia de enlace H-H que tiene un valor de 0.77 es la misma para ambos complejos. En cuanto al orden de enlace del complejo hacia la molécula de hidrógeno, el valor en todas las estructuras es de 0.2, y para el enlace H-H, el valor es de 0.8, en todos los complejos.

En relación a la cantidad de moléculas de hidrógeno que almacenan estos complejos, los porcentajes van desde 2 a 2.5% en peso de hidrógeno almacenado. El porcentaje menor es almacenado por el complejo **AHS**, el resto de los complejos almacena una cantidad similar de moléculas de hidrógeno.

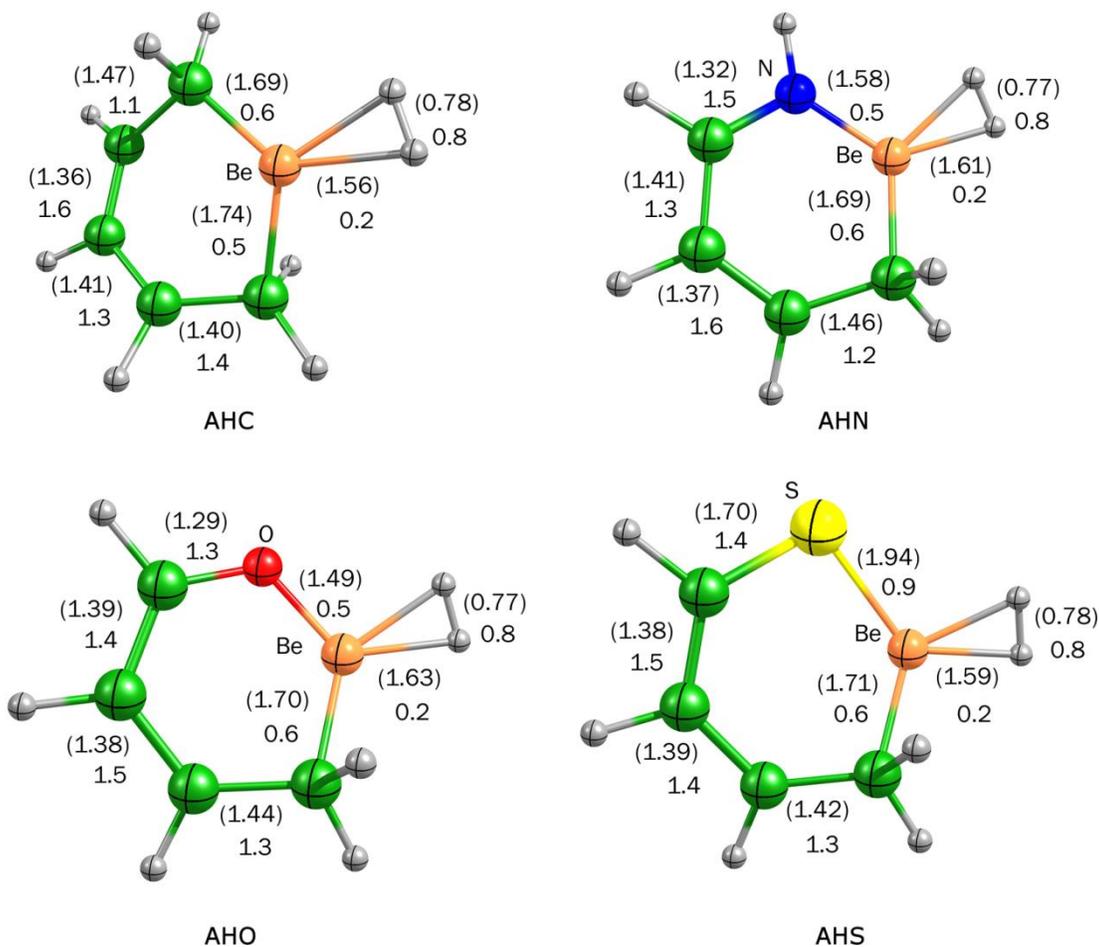


Figura 26. Complejos [pentadienilo-berilio]<sup>+</sup> con una molécula de hidrógeno coordinada al átomo de berilio, índices de Wiberg y distancias de enlace entre paréntesis dada en Å. Las estructuras fueron calculadas con el método PBE/def2-TZVP

Tabla 2. Energías de enlace berilio-hidrógeno con los métodos utilizados

<b>Complejo</b>	<b>Energía de enlace Be-H<sub>2</sub> kcal/mol B3LYP/6- 311++G(2d,2p)</b>	<b>Energía de enlace Be-H<sub>2</sub> kcal/mol PBE0/def2-TZVP</b>
AHC	11.05	10.63
AHN	12.54	12.35
AHO	14.24	14.02
AHS	14.17	13.96

Un parámetro clave para determinar si las estructuras se consideran candidatas para almacenar hidrógeno, es la energía de enlace de las moléculas de hidrógeno hacia el complejo, ya que estas deben de estar dentro del parámetro ideal establecido (7-23 kcal/mol).<sup>58</sup> En la Tabla 2, se muestran las energías de enlace el berilio hacia las moléculas de hidrógeno, calculadas con ambos métodos, como podemos observar, hay una mínima variación entre estas, y ambos valores están dentro del rango considerado ideal para un material almacenador de H<sub>2</sub>, con estos resultados, podemos considerar que nuestras estructuras cubren una de las problemáticas que se presenta en este tipo de materiales, la cual es la energía de interacción de la molécula de H<sub>2</sub>, sin embargo, solo almacenan una molécula de hidrógeno.

## Conclusiones

Con ayuda de las herramientas computacionales y con los métodos de la teoría de los funcionales de la densidad, en específico con el B3LYP y PBE0 en combinación con las bases 6-311++G(2d,2p) y def2-TZVP, respectivamente, logramos localizar los mínimos de energía y caracterizarlos de una manera adecuada para cumplir con los objetivos de este trabajo de investigación.

Logramos cumplir los objetivos propuestos, ya que esta investigación nos puede dar una idea más específica del comportamiento del átomo de berilio al combinarse con ligantes penta- y heteropentadienilo, el cual es difícil trabajar a nivel experimental, y gracias al desarrollo de métodos mecanocuánticos computacionales pudimos conocer más sobre el comportamiento de este átomo.

Podemos resaltar aspectos muy importantes e interesantes que podrían servir como plataforma para posteriores investigaciones. Los resultados obtenidos nos sugieren que cuando estos ligantes se encuentran solos, la conformación energéticamente más estable es la forma en **W**, como ya se había encontrado en trabajo anteriores, pero cuando se coordina a un átomo metálico en este caso el átomo de berilio, el complejo que se forma posee un ligante con una conformación en forma de **U** adquiriendo un modo de coordinación  $\eta^5$  complejo **C1**, para el resto de los complejos generados, la conformación del ligante es en forma de U, pero el modo de coordinación que adquiere es  $\eta^2$  complejos **O1**, **N1** y **S1**, el uso de técnicas de análisis nos ayudan a corroborar estas interacciones que se generaron en nuestros complejos, y de esta forma tener resultados más precisos.

En la búsqueda de complejos capaces de alojar moléculas de hidrógeno los resultados obtenidos nos indican que los complejos [pentadienilo-Be]<sup>+</sup> y [heteropentadienilo-Be]<sup>+</sup> solo pueden almacenar una molécula de hidrógeno por cada átomo de berilio.

Es importante resaltar que la energía de la interacción que se da entre el berilio y la molécula de hidrógeno se calculó con la intención de saber en qué rango se localiza, y así, saber si es posible que esta cumpla con los estándares establecidos de transporte y almacenamiento de H<sub>2</sub>, los resultados nos indican que esta energía se encuentra dentro de lo permitido (7-23 kcal/mol), lo que significa que teóricamente las estructuras encontradas en este trabajo cumplen con una de las condiciones, para ser considerados materiales almacenadores de hidrógeno, lo cual es de mucha importancia, ya que estas servirán como base para investigaciones futuras.

## Referencias

1. Rajapakshe, A.; Gruhn, E. N.; Lichtenberger, L. D.; Basta, R.; Arif, M. A.; Ernst, D. R., *J. Ame. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14105.
2. Siemeling, U., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495.
3. Ernst, R. D., *Acc. of Chem. Res.* **1985**, *18*, 56.
4. Powell, P., *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 125.
5. Ernst, R. D., *Comments on Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 285.
6. Stahl, L.; Hutchinson, J. P.; Wilson, D. R.; Ernst, R. D., *J. Ame. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5016.
7. Paz-Sandoval, A. M.; Rangel-Salas, I. I., *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1071.
8. Bleeke, J. R.; Anutrasakda, W., *Organometallics* **2012**, *31*, 2219.
9. Fields, S., *Environ Health Perspect* **2001**, *109*, A 74.
10. Mishima, Y.; Yoshida, N.; Kawamura, H.; Ishida, K.; Hatano, Y.; Shibayama, T.; Munakata, K.; Sato, Y.; Uchida, M.; Tsuchiya, K.; Tanaka, S., *J. Nucl. Mater.* **2007**, *367-370*, 1382.
11. Azam, S. S.; Hofer, S. T.; Bhattacharjee, A.; Lim, V. H. L.; Pribil, B. A.; Randolph, R. B.; Rode, M. B., *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 9289.
12. Schmidbaur, H., *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 223.
13. Druyts, F.; Fays, J.; Van Iseghem, P.; Scaffidi-Argentina, F., *Fusion Eng. Des.* **2001**, *58-59*, 695.
14. Lang, L., *Environ Health Perspect* **1994**, *102*, 526.
15. Gordon, T.; Bowser, D., *Fundam. Mol. Mech. Mutagen.* **2003**, *533*, 99.
16. Jursic, S. B., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *358*, 145.
17. Wang, X.; Andrews, L., *Inor. Chem.* **2005**, *44*, 610.
18. Abdurahman, A., *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 11547.

19. Martínez, R.; Brito, F.; Araujo, L. M.; Ruetter, F.; Sierraalta, A., *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, 97, 854.
20. Bausch, M.; Vogel, M.; Rosenberg, H., *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 900.
21. Slocum, W. D.; Engelmann, R. T.; Ernst, C.; Jennings, A. C.; Jones, W.; Koonsivitsky, B.; Lewis, J.; Shenkin, P., *J. Chem. Educ.* **1969**, 46, 144.
22. Wilson, D. R.; DiLullo, A. A.; Ernst, D. R., *J. Ame. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5930.
23. Paz-Sandoval, M. A.; Powell, P., *J. Organomet. Chem.* **1981**, 219, 81.
24. King, R. B.; Efraty, A., *J. Ame. Chem. Soc.* **1972**, 3773.
25. Chung, S. J.; Cho, S. H.; Ko, G. Y.; Lee, Y. W., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 144, 61.
26. Chiu, N. S.; Schafer, L., *J. Ame. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2604.
27. Elk, S. B., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2004**, 682, 159.
28. Fischer, E. O.; Hofmann, H. P., *Chem. Ber.* **1959**, 92, 482.
29. Fernández, R.; Carmona, E., *J. Inorg. Chem.* **2005**, 3197.
30. Almenningen, A.; Bastiansen, O.; Haaland, A., *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 3434.
31. Haaland, A., *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 3030.
32. (a) Marinyk, D. S., *J. Ame. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1436; (b) Chiu, N. S.; Schäfer, L., *J. Ame. Chem. Soc.* **1978**, 100 (2604); (c) Gleiter, R.; Böhm, M.; Haaland, A.; Johansen, R.; Lusztyk, J., *J. Org. Chem.* **1979**, 170, 285.
33. Wong, C. H.; Lee, T. Y.; Chao, K. J.; Lee, S., *Acta Crystallogr., Sect* **1972**, 28, 1662.
34. Wong, C. H.; Lee, T. Y.; Lee, T. J.; Chang, T. W.; Liu, C. S., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, 9, 667.

35. Nugent, K. W.; Beattie, J. K.; Hambley, T. W.; Snow, M. R., *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1601.
36. Bates, R. B.; Brenner, S.; Cole, C. M.; Davidson, E. W.; Forsythe, G. D.; McCombs, D. A.; Roth, A. S., *J. Ame. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 926.
37. Ford, W. T.; Newcomb, M., *J. Ame. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 309.
38. Atkins, P. W. and de Paula J., *The Elements of Physical Chemistry*, Oxford Univ. Press, 4<sup>a</sup> Ed., Oxford, **2005**.
39. Schlosser, M.; Rauchschalbe, G., *J. Ame. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3258.
40. Yasuda, H.; Nishi, T.; Miyanaga, S.; Nakamura, A., *Organometallics* **1985**, *4*, 359.
41. Yasuda, H.; Nakamura, A., *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 15.
42. Gong, L.; Hu, N.; Jin, Z.; Chen, W., *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 62.
43. Pratt, L. M.; Streitwieser, A., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 290.
44. W. A. Donaldson\*, L. S., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1575.
45. Cerpa, E.; Tenorio, J. F.; Contreras, M.; Villanueva, M.; Beltrán, I. H.; Heine, T.; Donald, J. K.; Merino, G., *Organometallics* **2008**, *27*, 827.
46. Dolgounitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V., *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *112*, 2981.
47. Zhao, Y.; Lusk, T. M.; Dillon, C. A.; Heben, J. M.; Zhang, B. S., *Nano Lett.* **2008**, *8*, 157.
48. Frankcombe, J. T., *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 9503.
49. Weck, P. F.; Dhilip, K., T. J. , *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*.
50. Sun, Q.; Jena, P.; Wang, Q.; Marquez, M., *J. Ame. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9741.
51. Buda, C.; Dunietz, D. B., *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 10479.

52. Kalamse, V.; Wadnerkar, N.; Chaudhari, A., *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 4704.
53. Wadnerkar, N.; Kalamse, V.; Chaudhari, A., *Int. J. of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 664.
54. Becke, A. D., *Phys. Rev.* **1988**, *A 38*, 3098.
55. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev.* **1988**, *B 37*, 785.
56. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., *Phys. Rev.* **1996**, *77*, 3865.
57. Morales, Meza, S.; Sanchez, Castro, M. E.; Sanchez, M., *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 5153.
58. Kandalam, A. K.; Kiran, B.; Jena, P., *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 6181.