

Investigación por simulación molecular de las propiedades electrónicas del platoloceno

C. Mena Rojas

*Colegio de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México*

E. Chigo Anota

*Cuerpo Académico de Ingeniería en Materiales, Facultad de Ingeniería Química
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México*

(Recibido: 4 de mayo de 2009; Aceptado: 11 de junio de 2009)

Se investigan las propiedades electrónicas del platoloceno $[Ag(C_5H_5)_2]$ en la configuración lineal: eclipsada (simetría D_{5h}) y alternada (simetría D_{5d}) y la no lineal C_{2v} . Todo esto se investiga a través de la Teoría del Funcional de la Densidad (o DFT). Se usa el criterio de obtener frecuencias de vibración positivas como parámetro de estabilidad estructural. Además se obtienen sus parámetros de reactividad química, densidad de estados molecular y espectro infrarrojo (IR). La estructura metaestable según los resultados es la C_{2v} con carga cationica y comportamiento de semiconductor.

Palabras claves: Teoría DFT; Metalocenos

We investigated the electronic properties of metallocene containing Ag in the eclipsed (symmetry D_{5h}), staggered (symmetry D_{5d}) and C_{2v} configurations. All this is being investigated by the Density Functional Theory (or DFT). There is used the criterion for obtaining positive frequencies of vibration as parameter of structural stability. In addition there are obtained the parameters of chemical reactivity, molecular density of states (DOS) and infrared theoretical spectrum (IR). The metastable structure according to the results is the C_{2v} with charge cationic and behavior of semiconductor.

Keywords: DFT Theory; Metallocenes

1. Introducción

Desde el descubrimiento del ferroceno en 1951 [1] hasta la actualidad el estudio de los metalocenos han tenido gran atracción por sus aplicaciones como catalizadores, agentes anticancerígenos [2], en el área de alimentos, etc. Se tiene conocimiento de metalocenos $3d$ [3,4], $4d$ [5-7], $4f$ (lantanoenos) [8,9] y $5f$ (actinoenos) [10], estos últimos con estructuras pentagonal y octagonal $[M(C_5H_5)_2]$ respectivamente.

Se tiene conocimiento de un reporte del 2007 por Swart [11] utilizando la teoría DFT a nivel de la funcional y base OPBE/TZP (funcional de intercambio de Handy-Cohen y la contribución de correlación de Perdew-Burke-

Ernzerhof/base tipo Slater) [12] sobre el metaloceno conteniendo plata, en dicho estudio se indica que la configuración más estable se obtiene para la eclipsada en el estado base doblete.

Por tal motivo, investigamos la estabilidad estructural, así como ciertas propiedades químicas y físicas de este metaloceno conteniendo plata (nombrado aquí platoloceno) [13] usando la metodología *ab-initio* a nivel molecular. Para realizar dicho estudio hacemos uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [14-17], en la parametrización de B3PW91 (Becke-Perdew-Wang de 1991) [18-20], para la funcional de intercambio-correlación y en la base de pseudopotencial con doble polarización desarrollada por Stevens y col., (CEP-4G**) [21,22].

Tabla 1. Parámetros geométricos optimizados a nivel DFT en tres funcionales y tres bases.

Funcional/ base	Longitud de enlace (Å)			^a Error % Exp. Vs. Teor.			Momento dipolar (Debye)	Cv cal/mo(k)	S cal/mo(k)
Platoloceno/eclipsado [11]	C-C 1.421	C-H 1.086	M-C 2.51				-	-	-
C2v	C-C	C-H	M-C	C-C	C-H	M-C			
B3PW91/CEP-4G**	1.452	1.127	2.489	2.155	3.638	0.832	0.376	42.588	102.421
B3LYP/CEP-4G**	1.456	1.127	2.49	2.451	3.698	0.767	0.371	42.974	103.284
B3P86/CEP-4G**	1.453	1.129	2.64	2.256	3.877	1.83	0.373	42.516	102.299

^a Error relativo= |(Valor teórico-Valor experimental)/Valor experimental.

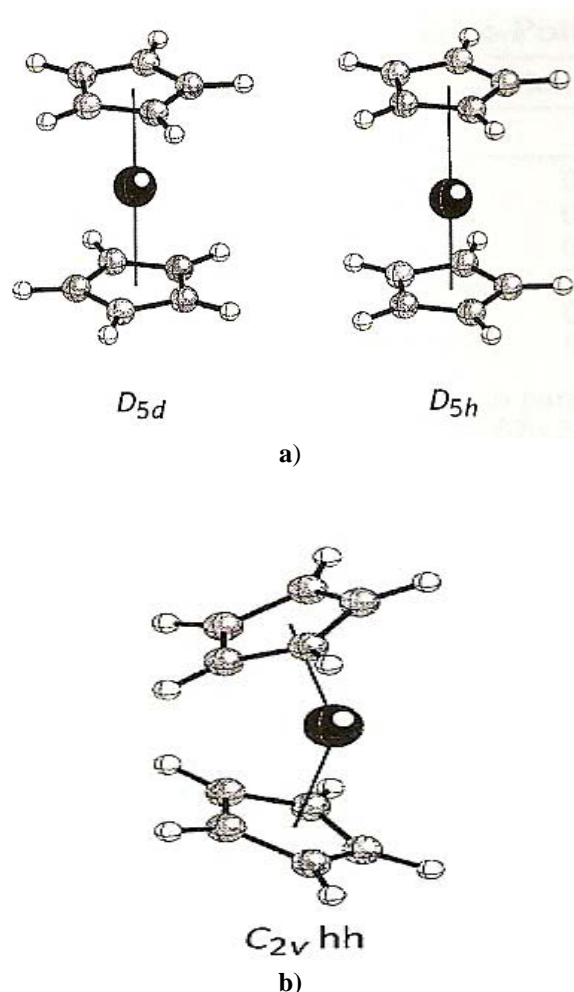


Figura 1. Configuraciones del platoloceno $\text{Ag}[\text{C}_5\text{H}_5]_2$ a) alternada (simetría D_{5d}) y eclipsada (simetría D_{5h}), b) no lineal (simetría $C_{2v} \text{ hh}$; vértices orientado). Imagen tomada de la segunda referencia de [3].

Obtenemos su geometría óptima (en la configuración eclipsada y alternada, además proponemos la $C_{2v} \text{ hh}$ (vértices orientados) que hasta el momento no han sido reportadas en la literatura), momento dipolar, frecuencias de vibración (en condiciones normales temperatura y presión) y parámetros de reactividad como potencial químico, dureza y electrofilia, además reportamos la densidad de estados molecular (DOS), proponemos el espectro infrarrojo (IR) teórico.

2. Herramienta computacional

El estudio del complejo organometálico se analizó mediante la teoría DFT [14-17] desarrollada por Walter Kohn y *col.*, en la década de los 60's e implementada en el paquete molecular GAUSSIAN-98 revisión A.3 [23] para investigar su estructura electrónica. Se utilizó la funcional híbrida desarrollada por Becke y *col.*, (B3PW91; término de intercambio de Hartree-Becke más la contribución de Perdew-Wang para la correlación) para el término de intercambio-correlación y la base de pseudopotencial

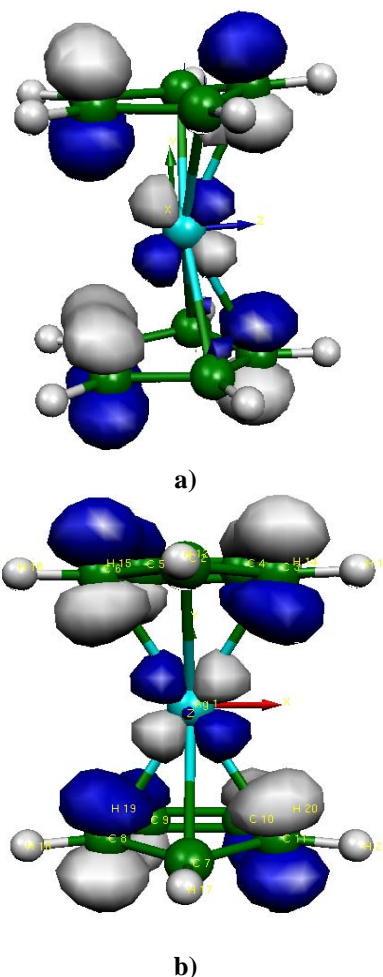


Figura 2. Orbital molecular a) HOMO (energía en u. a.: -0.40347) y b) LUMO (energía en u. a.: -0.33708) para la configuración C_{2v} .

polarizada CEP-4G** (4 funciones s y 6 del tipo d para el C; 16 del tipo sp y 24 del tipo d para el metal Ag; para el hidrógeno se usa una función s y 3 del tipo sp). Dicha funcional describe en forma más adecuada los sistemas con electrones d . Se analizó dicho sistema en el estado base $M=2$ (doblete; molécula neutra con carga=0) para la eclipsada (figura 1a, además $Q=+1$ con $M=1$ y $Q=-1$ con $M=1$), para la alternada (figura 1a, carga=0 y $M=2$, $Q=+1$ y $M=1$ y $Q=-1$ y $M=1$) y para $C_{2v} \text{ hh}$ (figura 1b; carga=0 y $M=2$, $Q=+1$ y $M=1$ y $Q=-1$ y $M=1$).

Para el estudio o confirmación de la estabilidad estructural se siguió el criterio de tener frecuencias de vibración no negativas [24] y para la convergencia el criterio RMS density matrix=1.00D-08, convergencia para las densidades electrónicas de los sistemas estudiados. Por otro lado, para obtener los parámetros de reactividad química se consideraron los orbitales moleculares o de frontera HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), siendo la dureza (η) la diferencia entre HOMO y LUMO [25-27], para el potencial químico se tiene $\mu=(\text{LUMO}+\text{HOMO})/2$ [28] y para la electrofilia $\epsilon=\eta^2/2\mu$ [29].

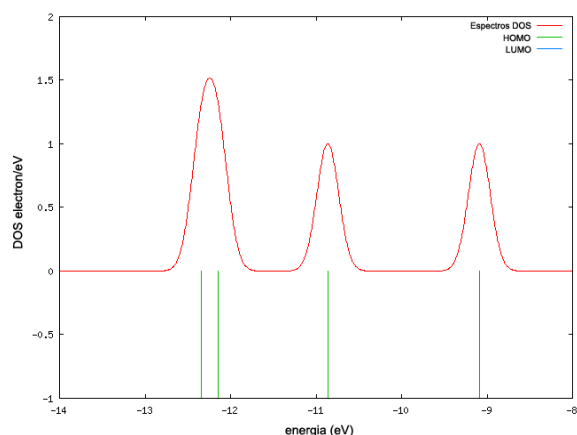


Figura 3. DOS (electrón/eV Vs. energía (eV)) para la configuración C_{2vhh} .

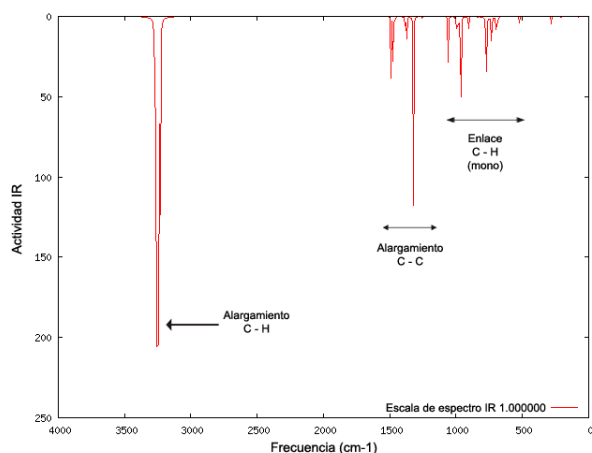


Figura 4. Gráfica del espectro infrarrojo (IR) obtenida por GaussSum [31].

3. Resultados y discusión

Como primer paso en el estudio de las propiedades electrónicas a través de la optimización geométrica del platoloceno procedimos a trabajar con la funcional híbrida y pseudopotencial con doble polarización (B3PW91/CEP-4G**), observándose cierta regularidad en los pentágonos y por lo tanto buena concordancia tanto en los enlaces C-C como en el C-H (Tabla I), lográndose la estabilidad estructural en la configuración no-lineal C_{2vhh} (en el estado

metaestable singlete (Multiplicidad=1) y catiónico +1) contrario a lo reportado en la literatura por Swart y col., [11] en donde se menciona que la estable es la eclipsada en el estado doblete.

Por otro lado, procedimos a re-analizar la multiplicidad $M=1, 3, 5$ y 7 en las tres configuraciones propuestas con carga $+1$, finalmente se obtuvo de nuevo la configuración estable antes mencionada.

Se observa que dicho metaloceno contrario a los existentes tiene una polaridad (según el momento dipolar) alta por un factor 7.5 aproximadamente sobre el valor del ferroceno, indicándonos con esto una alta reactividad química como también lo afirma el potencial químico (Tabla II).

De la gráfica de los orbitales moleculares HOMO (figura 2a) y LUMO (figura 2b) observamos el carácter antienlazante, teniendo contribuciones de orbitales p_z del carbón y 5_{yx} de la plata para el HOMO y p_z y 7_{xy} de la plata para el LUMO.

Para determinar el comportamiento electrónico del sistema se obtuvo la gráfica de la densidad de estados molecular (DOS, figura 3), observándose que el sistema se comporta como semiconductor (gap=1.8 eV aprox. para esta configuración C_{2vhh}), además esto nos indica un carácter ligeramente covalente del enlace (dado que también representa la dureza química o dureza del enlace) [30].

Por otro lado, presentamos el espectro infrarrojo teórico (figura 4), este no se comparo con ningún reporte teórico o experimental dado que no se encontró información alguna. El sistema optimo presenta 57 modos de vibración degenerados y si leemos de izquierda a derecha identificamos los principales grupos funcionales o vibraciones de la molécula: C-H en 3300 cm^{-1} del tipo; entre 800 y 700 cm^{-1} bending (flexión) fuera del plano para C-H, y C-C en 1400 cm^{-1} del tipo stretching (estiramiento).

4. Conclusiones

En este trabajo hemos reportado las propiedades estructurales y electrónicas del metaloceno conteniendo plata caracterizado por simulación en tres distintas configuraciones geométrica, lográndose observar la configuración C_{2vhh} (no reportada hasta el momento en la literatura) como la conformación metaestable (según nos indica el criterio de energía más baja del sistema y frecuencias de vibración positivas).

Por otro lado, tenemos buena concordancia con respecto

Tabla 2. Parámetros de reactividad y carga electrónica (en u.a) para la molécula C_{2vhh} .

Funcional / Base	Potencial químico* (u.a)	Dureza* (u.a)	Electrofilia* (u.a)
C_{2v}			
B3PW91/CEP-4G**	0.066	0.39	0.004
B3LYP/CEP-4G**	0.065	0.366	0.005
B3P86/CEP-4G**	0.066	0.37	0.004

a los parámetros geométricos de enlace reportados para el platoloceno según lo reportado en la literatura [11] (considerando la configuración eclipsada), debida a los errores porcentuales bajos.

Además, de acuerdo a lo obtenido dicho sistema presenta reactividad química semejante al ferroceno [32], así mismo tienen el comportamiento electrónico (según la gráfica de la DOS) contrario a este ya que se comportan como semiconductor orgánico.

Agradecimientos

Se agradece al Proyecto Interno de Investigación (2008-2009)-FIQ-BUAP, al Proyecto VIEP-BUAP No. CHAE-ING08-I y al Cuerpo Académico de Ingeniería en Materiales (CA-BUAP-177) el apoyo otorgado para la realización del presente trabajo.

Referencias

- [1]. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whithing, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2125 (1952).
- [2]. M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kircher, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 589-599 (1980) y demas referencias citadas allí.
- [3]. J. W. Rabalais, y col., *J. Am. Chem. Phys.* **57**, 1185 (1970).
- [4]. J. Dominic Smith, T. P. Hanusa, *Organometallics* **20**, 3056 (2001).
- [5]. M. S. Wrighton, L. Pdungsap, D. L. Morse, *J. Phys. Chem.* **79**, 66 (1975);
- [6]. T. Ziegler, V. Tschinke, L. Fan, A. D. Becke, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 9177 (1989).
- [7]. W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **5**, 1285 (1986).
- [8]. G.W. Watt, E.W. Gillow *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 775 (1969);
- [9]. W. Liu, M. Dolg, P. Fulde, *Inorg. Chem.* **37**, 1067 (1998).
- [10]. A. Streitwieser, U. Muller-Westerhoff *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7364 (1968)
- [11]. M. Stewart, *Inorg. Chem. Act.* **360**, 179 (2007).
- [12]. M. Swart, A.W. Ehlers, K. Lammertsma, *Mol. Phys.* **102**, 2467 (2004).
- [13]. C. Mena Rojas, Tesis de Licenciatura: Caracterización mediante la teoría DFT de las propiedades electrónicas de un nuevo metaloceno conteniendo plata. FIQ-BUAP (2009).
- [14]. W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **100**, 12974 (1996);
- [15]. R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Modern Phys.* **61** (3), 689 (1989).
- [16]. W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71** (5), 1253 (1999).
- [17]. E. Chigo Anota, J. F. Rivas Silva, *Rev. Col. Fís.* **37** (2), 405 (2005).
- [18]. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [19]. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, (1992).
- [20]. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [21]. W. Stevens, H. Basch, J. Krauss, *J. Chem. Phys.* **81** 6026 (1984);
- [22]. W. Stevens, M. Krauss, H. Basch, J. P. Jaisén, *Can. J. Chem.* **70**, 612 (1992).
- [23]. Gaussian 98, Revision A. 3., M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. González, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, y J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [24]. J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Pág. 70. Segunda edición 1996. Gaussian, Inc.
- [25]. R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 72512 (1983);
- [26]. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6109 (1986);
- [27]. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **64**, 561 (1987); R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **27**, 734 (1988).
- [28]. R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **68** (8), 3801 (1978).
- [29]. R. G. Parr, L. V. Szentpály, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1922 (1999).
- [30]. R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of The Transition Metals*. Cap. 1 Pag. 18. Cuarta Edición Wiley-Interscience (2005).
- [31]. Noel M. O'Boyle, Johannes G. Vos, GaussSum 1.0, Dublin City University, (2005).
- [32]. E. Chigo Anota, M. López Fuentes, J. F. Rivas Silva, artículo en extenso del XI Encuentro Regional de Investigación y Enseñanza de la Física (2006). DRP-SMF. Pags 64-70.