



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

Técnicas Avanzadas en Química

**“Estudio computacional de la reactividad química:
Reacción de cationes metálicos con piridina”**

Autor : Patricia Monge Bartolomé

Tutor: Víctor Manuel Rayón



ÍNDICE:

1. Resumen.....	5
1.1 Resumen del proyecto.....	5
1.2 Abstract of the Project.....	6
2. Introducción.....	7
2.1 Objetivos.....	11
3. Metodología.....	13
3.1 Aproximación de Born- Oppenheimer.....	13
3.2 Construcción de la función de onda electrónica.....	15
3.3 Superficies de energía potencial.....	17
3.3.1 Caracterización de los puntos estacionarios es la SEP.....	18
3.3.2 Camino de reacción.....	19
3.3.3 Predicción de energías de activación.....	21
3.3.4 Búsqueda de los estados de transición.....	22
3.4 Métodos computacionales.....	24
3.4.1 Métodos Ab initio.....	25
a) Hartree Fock.....	25
b) Hartree Fock Roothaan.....	26
3.4.2 Limitaciones del método Hartree- Fock.....	28
3.4.3 Métodos de capa abierta.....	29
3.4.4 Teoría del funcional de la densidad.....	30
3.4.5 Comparación de métodos.....	33
3.4.6 Pseudopotencial.....	34
3.4.7 Funciones de base	35
3.4.8 Optimización geométrica.....	40
3.4.9 Cálculo de frecuencias.....	41

4. Resultados.....	45
4.1 Inicio de la reacción; los compuestos de adición.....	45
4.2 Inserción del metal en el enlace C-H: la reacción con Sc ⁺	52
4.3 Reacción con Ti ⁺ , V ⁺ y Cr ⁺	59
4.6 Eliminación de acetileno: la reacción con Y ⁺	60
4.7 Reacción con Zr ⁺ , Nb ⁺ y Mo ⁺	62
5. Conclusiones.....	65
6. ¿Qué cabe esperar de la química cuántica?.....	67
7. Bibliografía.....	69

1. RESUMEN:

1.1 RESUMEN DEL PROYECTO:

El Trabajo de Fin de Máster aquí descrito se ha centrado en el estudio computacional de las reacciones que tienen lugar entre un conjunto de cationes metálicos con el anillo de piridina. Este trabajo busca complementar un reciente estudio experimental realizado por el Prof. Dieter Bohme y colaboradores usando espectrometría de masas en el que se identificaron tres patrones de reactividad para los 18 cationes estudiados:

- (a) Formación de un compuesto de adición entre el catión metálico y la piridina
- (b) Ruptura del anillo y formación de cianuro de hidrógeno
- (c) Ruptura del anillo y formación de acetileno

En este trabajo, en concreto, hemos considerado cuatro metales de la primera serie de transición (Sc, Ti, V y Cr) y cuatro de la segunda (Y, Zr, Nb, Mo). Estos ocho metales muestran todos los patrones de reactividad observados y fueron escogidos como elementos representativos del conjunto completo de cationes metálicos analizados por Bohme y colaboradores.

Los resultados obtenidos en este estudio muestran, de acuerdo con los publicados por Bohme, que para Sc^+ es posible observar formación de HCN mientras que para Ti^+ , V^+ y Cr^+ el producto esperado es el de adición. Sin embargo, el mecanismo propuesto en el estudio experimental para la reacción de Sc^+ es, a nuestro juicio, incorrecto. En lo que se refiere a los elementos de la segunda serie de transición nuestro trabajo permite explicar correctamente la distribución de productos para Nb^+ y Mo^+ . Sin embargo, nuestros cálculos predicen que para el Y^+ y Zr^+ la formación de HCN está claramente favorecida mientras que experimentalmente se observa formación de acetileno.

Por consiguiente, los resultados obtenidos en este trabajo complementan el estudio experimental de Bohme y colaboradores y permiten racionalizar algunas de las particularidades observadas de estas reacciones.

1.2 ABSTRACT OF THE PROJECT:

The Final Master Work described here has focused on the computational study of the reactions that take place between a set of metal cations with the pyridine ring. This work seeks to complement a recent experimental study by Prof. Dieter Boehme and colleagues using mass spectrometry in which three reactivity patterns are described among the 18 studied cations:

- (a) Pyridine addition to the metal cation
- (b) Ring cleavage and hydrogen cyanide elimination
- (c) Ring cleavage and acetylene elimination

In this paper, in particular, we have considered four metals of the first transition series (Sc, Ti, V and Cr) and four of the second (Y, Zr, Nb, Mo). These eight metals display all observed patterns of reactivity and were chosen as representative elements of the complete set of metal cations analyzed by Bohme et al.

Our results show, in agreement with Bohme, that Sc^+ yields HCN elimination whereas Ti^+ , V^+ y Cr^+ yield pyridine addition. However, the mechanism that explains the reactivity of Sc^+ is not in agreement with the one considered in the experimental study. Regarding the second row metals, we are able to correctly explain the observed trend for Nb^+ and Mo^+ . However, the product distribution is not in agreement with experimental observations for Y^+ and Zr^+ since our calculations predict HCN elimination as the most favoured process whereas acetylene elimination is the observed channel for these cations.

All in all, the results obtained in this study complement the experimental work and help rationalize some of the observed characteristics of these reactions.

2. INTRODUCCIÓN:

La Química Computacional es una rama de la Química que modeliza y simula sistemas químicos mediante el uso de metodologías mecanocuánticas implementadas en ordenadores. El continuo desarrollo de nuevas metodologías teóricas junto con el avance en el campo de algoritmos y lenguajes de programación, unido al aumento creciente de la capacidad computacional ha hecho de la Química Computacional una herramienta tremendamente útil en el campo de la Química. Por un lado, permite realizar predicciones de sistemas químicos que de forma experimental son difíciles de estudiar. Este es el caso, por ejemplo, de reacciones realizadas en condiciones de muy baja o muy alta presión como ocurre en el marco de la Química Interestelar y de la Física del Estado Sólido en el límite de altas presiones. Pero en general, la Química Computacional tiene una tremenda proyección como herramienta de apoyo y complemento a los estudios experimentales. Y es en este contexto en el que hemos desarrollado el presente trabajo.

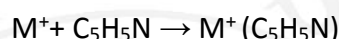
Recientemente, el grupo de investigación del Prof. Bohme ha publicado un estudio experimental utilizando espectrometría de masas sobre la reactividad de diversos cationes metálicos con piridina. [Bagojevic et al, 2015]

La piridina es un heterociclo con la misma estructura que el benceno pero sustituyendo un átomo de carbono por uno de nitrógeno. La piridina se puede coordinar a los cationes metálicos ya sea por el par de electrones libres del nitrógeno, o por el sistema π . La electronegatividad del nitrógeno hace que la molécula tenga cierta deficiencia electrónica comparado con el benceno.

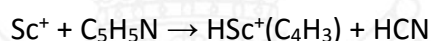
El motivo por el cual el grupo de investigación del Prof. Bohme decidió estudiar la reacción con el anillo de piridina, se debe a que, previamente se había estudiado la reactividad de cationes metálicos con amoníaco [Koyanagi et al, 2010] y con benceno [Koyanagi et al, 2003; Koyanagi et al, 2015]. Siguiendo esta línea de investigación, decidieron usar piridina, ya que en ella, ambos patrones de reactividad pueden encontrarse presentes.

El trabajo experimental fue realizado anteriormente a este estudio computacional utilizando un equipo ICP-SIFT (*inductively-coupled plasma/selected-ion flow tube*) unido a un espectrómetro de masas [Bagojevic et al, 2015]. En el trabajo del Prof. Bohme se analizó la reactividad de 18 iones (de los grupos I al VII) con piridina. Se han observado tres patrones de reactividad:

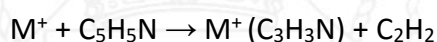
- (a) La formación de un compuesto de adición por medio de la coordinación de una molécula de piridina.



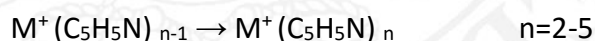
- (b) La ruptura del anillo de piridina y la posterior eliminación de cianuro de hidrógeno, en concreto para el Sc⁺:



- (c) La ruptura del anillo de piridina y la posterior eliminación de acetileno, canal observado para Y⁺, Nb⁺, La⁺, Hf⁺, W⁺ y Re⁺:



La adición del catión metálico a una molécula de piridina, proceso (a), y su posterior evolución a través de la eliminación de cianuro de hidrógeno, proceso (b) o acetileno, proceso (c), definen el proceso primario de reacción. Bohme y colaboradores observaron asimismo la coordinación al metal de entre 1 y 4 moléculas adicionales de piridina:



Donde el número de moléculas de piridina que se adicione dependerá del catión metálico. Así, el Sc, Ti, V aceptan 5 moléculas de piridina mientras que el Cr solo acepta 4 moléculas de piridina. En el caso del Y este puede llegar a aceptar 5 moléculas de piridina, al igual que el Nb, mientras que el Zr solo puede aceptar 4 moléculas y el Mo 2. La adición de n>1 moléculas de piridina junto con las posteriores reacciones que tienen lugar representan los procesos secundarios.

En este trabajo teórico nos hemos centrado únicamente en los procesos primarios (a)-(c) descritos anteriormente.

Bohme y colaboradores discuten además ciertas propuestas mecanísticas para intentar racionalizar los patrones de reactividad primarios observados, procesos (a)-(c). En concreto:

- (a) Para la eliminación de cianuro de hidrógeno se asume una inserción del catión metálico en el enlace C-H más próximo.
- (b) Para la eliminación de acetileno se asume una inserción en el anillo (en un enlace C-N o quizá C-C) seguida de una ruptura del mismo.

El trabajo Bohme y colaboradores deja, sin embargo, algunas cuestiones aún no resueltas que hemos considerado que es interesante analizar en este estudio:

- (a) La naturaleza de los compuestos de adición (σ , π u otra estructura) que no ha sido determinada en el estudio experimental.
- (b) La razón por la que se observan diferentes patrones de reactividad y correlacionar la reactividad con los correspondientes cationes metálicos, ¿son válidos los mecanismos propuestos en el estudio experimental? Esto puede estudiarse a partir del análisis de las superficies de energía potencial calculadas para las reacciones de los diferentes cationes metálicos con el anillo de piridina.
- (c) La naturaleza de los productos de reacción. De nuevo, fijándonos en las superficies de energía potencial podemos observar si estos productos son endotérmicos o exotérmicos y la facilidad de su obtención.

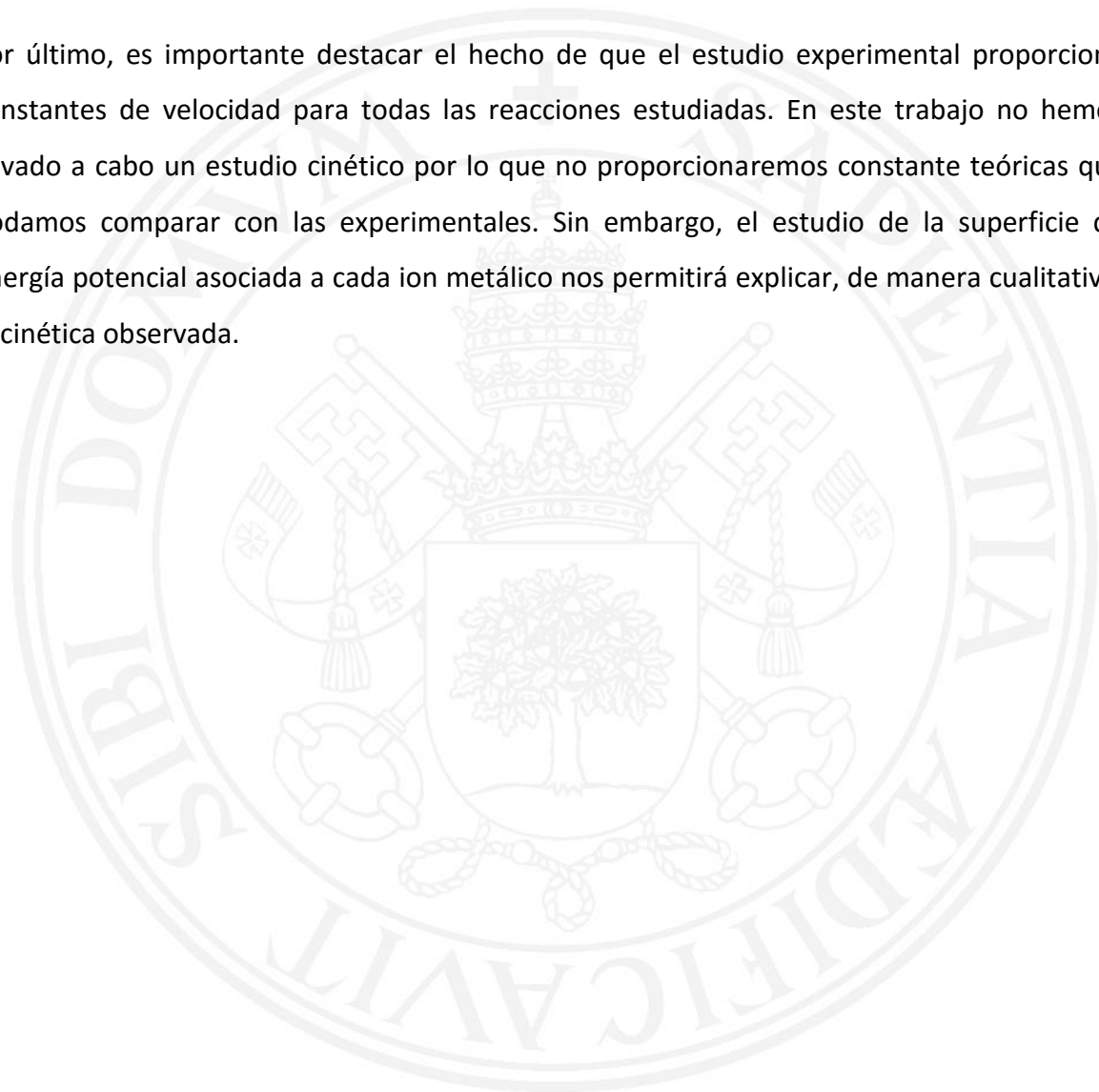
Como se ha comentado anteriormente el principal objetivo de este trabajo es complementar el estudio experimental haciendo énfasis en aquellos aspectos que aún no están totalmente resueltos. Para la realización de este estudio hemos escogido cuatro metales de la primera serie de transición (Sc, Ti, V y Cr) y cuatro de la segunda (Y, Zr, Nb, Mo). Estos ocho metales son representativos de los tres patrones de reactividad descritos:

- (a) Reacción de adición: Sc⁺ (90%), Ti⁺, V⁺, Cr⁺, Y⁺ (18%), Mo⁺
- (b) Reacciones de eliminación de HCN; Sc⁺ (10%)
- (c) Reacciones de eliminación de C₂H₂: Y⁺ (82%), Zr⁺, Nb⁺.

Hay dos aspectos técnicos del estudio de Bohme que son particularmente relevantes para nuestro estudio teórico y que merecen un breve comentario.

En primer lugar, las condiciones en las que se realizaron los experimentos permiten concluir que los cationes metálicos se encuentran en todos los casos en su estado fundamental. En segundo lugar, las condiciones de reacción, y en concreto la baja presión existente en la cámara de reacción, sugieren que hay poca energía disponible para los reactivos por lo que sólo aquellos procesos exotérmicos y que transcurran sin barrera de activación serán viables.

Por último, es importante destacar el hecho de que el estudio experimental proporciona constantes de velocidad para todas las reacciones estudiadas. En este trabajo no hemos llevado a cabo un estudio cinético por lo que no proporcionaremos constante teóricas que podamos comparar con las experimentales. Sin embargo, el estudio de la superficie de energía potencial asociada a cada ion metálico nos permitirá explicar, de manera cualitativa, la cinética observada.



2.1 OBJETIVOS:

Los objetivos propuestos en este trabajo incluyen:

- (a) Caracterización de los compuestos de adición. Experimentalmente, es imposible determinar la estructura de los compuestos de adición a partir de la espectrometría de masas. Por ello, a través de cálculos mecanocuánticos, determinaremos las estructuras de las diferentes reacciones con el fin de poder conocer la superficie de energía potencial, y poder racionalizar el comportamiento de los sistemas objeto de estudio.
- (b) Búsqueda y caracterización de la estructura generada por la inserción de diferentes metales de transición al anillo de piridina.
- (c) Búsqueda de los estados de transición de las diferentes reacciones. Es importante señalar que las correspondientes barreras de transición permitiría justificar la constantes cinéticas observadas para de estas reacciones (un estudio cinético que pueda proporcionar estimaciones cuantitativas de constantes de velocidad está fuera de los objetivos del presente trabajo).
- (d) Búsqueda y caracterización de los productos de reacción lo que nos permitirá determinar la endotermicidad o exotermicidad de las diferentes reacciones.
- (e) Correlacionar la reactividad observada con la naturaleza del catión metálico tanto dentro de cada serie como entre las dos series de transición

En definitiva, el objetivo principal del presente estudio es aportar información adicional que permita complementar el estudio experimental.



3. METODOLOGÍA:

Para la redacción de este apartado del trabajo me he basado en las siguientes referencias: [Bertrán, 1996], [Jensen, 1999], [Young, 2001] y [Crammer 2002].

3.1 APROXIMACIÓN DE BORN- OPPENHEIMER:

Un sistema aislado que no se encuentra afectado por ningún tipo de perturbación externa se encuentra en un estado estacionario, que en términos de funciones de onda, supone la suma del Hamiltoniano cinético de los núcleos y el Hamiltoniano electrónico. Este último incluye la cinética electrónica y la parte potencial de interacción electrón- núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo.

En este Hamiltoniano no se tienen en cuenta dos factores: los electrones internos de átomos pesados y los electrones debido al acoplamiento spin-órbita.

La función de onda total se representa como una parte electrónica(r) y una nuclear(R).

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r) \Psi_n(R)$$

Sin embargo, la aproximación de Born- Oppenheimer, se basa en que la masa de los núcleos es muy grande en comparación con la de los electrones y esto hace que la energía cinética de los electrones sea mucho mayor que la de los núcleos. Por ello, suponemos que los núcleos se encuentran fijos en el espacio mientras que los electrones orbitan en torno a ellos.

El Hamiltoniano lo podemos escribir de la siguiente forma;

$$H = T_n(R) + T_e(r) + V_{ne}(r, R) + V_{ee}(r) + V_{nn}(R)$$

Podemos despreciar el término energía cinética de los núcleos por la razón comentada anteriormente, llegando a una ecuación de Schrödinger que no depende de los núcleos como es esta;

$$H = T_e(r) + V_{ne}(r, R) + V_{ee}(r) + V_{nn}(R)$$

En la mayoría de los casos V_{nn} no se incluye puesto que se toma como un valor constante que se añadirá posteriormente:

$$H = T_e(r) + V_{ne}(r, R) + V_{ee}(r)$$

Si consideramos el Hamiltoniano independiente del tiempo y tomamos la función de onda como producto de la función de onda electrónica y la función de onda nuclear independiente del tiempo, llegamos a la siguiente expresión de ecuación de Schrödinger:

$$H\phi_e(r, R)\phi_n(R) = E_{total}\phi_e(r, R)\phi_n(R)$$

Que en su forma desarrollada sería...

$$[T_n(R) + T_e(r) + V_{ne}(r, R) + V_{ee}(r) + V_{nn}(R)]\phi_e(r, R)\phi_n(R) = E_{total}\phi_e(r, R)\phi_n(R)$$

Esta aproximación, a veces no es adecuada ya que se desprecian términos que pueden ser muy importantes como el cruce de estados electrónicos o la degeneración en niveles electrónicos. Esto se debe a que la diferencia de energía entre ambas superficies es muy pequeña, por lo que la función varía rápidamente en sus coordenadas nucleares.

3.2 CONSTRUCCIÓN DE LA FUNCIÓN DE ONDA ELECTRÓNICA:

Las funciones propias del operador de spin son conocidas como “ β y α ” y siguen las siguientes condiciones de ortonormalidad:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

Las coordenadas de spin(s) y las coordenadas espaciales(r) se pueden agrupar en una sola coordenada denotada de la siguiente manera:

$$x = \{r, s\}$$

Además, la función de onda electrónica de un sistema de N electrones es función de las coordenadas de cada electrón;

$$\Phi = \Phi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

Los electrones son fermiones, es decir, la función de onda asociada a ellos debe de ser antisimétrica (a diferencia de los bosones cuya función de onda es simétrica y spin entero). Slater propuso el siguiente determinante para cumplir las condiciones propuestas; [Grant, 1995]

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} = \Phi$$

En este determinante representamos los orbitales, los cuales son funciones de onda de un electrón que representa al electrón en un átomo (orbital atómico), un electrón en una molécula (orbital molecular), un electrón en un cristal...

Los orbitales se representan en las columnas del determinante. A lo largo de las filas, se varía las coordenadas electrónicas. Matemáticamente podemos expresar los orbitales atómicos de la siguiente forma;

$$\Phi = \sum_a^k c_{ai} \chi_a$$

En la cual χ_a representa la función del orbital atómico. Para elegir esta función debemos de tener en cuenta dos factores;

- a) Computacional; Las funciones deben de ser elegidas en términos de coste computacional, es decir con el fin de economizar el tiempo del cálculo.
- b) Físico; Las funciones de onda se deben adecuar a la física de los problemas.
- c) Se requiere que la función de onda tienda a cero con un aumento de la distancia entre los electrones y el núcleo.

Para cumplir estos requisitos Slater propone que los orbitales atómicos deben de tener una forma matemática similar a:

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

En la cual, N es la constante de normalización, $Y_{l,m}$ son las funciones armónicas esféricas, y ζ es una constante relacionada como la carga nuclear efectiva. Los números n, l, m son los números cuánticos asociados al orbital.

Esta expresión no incluye parte radial, por lo que se requiere el uso de las funciones de base. (Véase en el punto 3.3.5)

3.3 SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL (SEP):

La SEP es utilizada sobre todo en el estudio de reacciones químicas ya que nos permite estudiar las energías, estructuras y aspectos químico-físicos necesarios en el proceso de una reacción.

La SEP no se puede hallar por métodos analíticos, si no que se necesitan una gran cantidad de cálculos para hallar la superficie completa. Esto supone una enorme complejidad del problema, y por ello se buscan aproximaciones:

- a) Se suponen algunas variables como constantes optimizando el resto de los parámetros
- b) Estudio de los puntos de la superficie que puedan resultar significativos, tanto puntos críticos como estacionarios. Esta aproximación, atendiendo a su mayor sencillez, es la más usada.

Con respecto a esta última aproximación, podemos decir que los puntos estacionarios corresponden a aquellos en los cuales la derivada primera de la energía es nula, y por lo tanto podemos decir que su gradiente es nulo. Tenemos que tener en cuenta que tipo de punto estacionario estamos tratando, ya que se pueden considerar dos diferentes;

- a) Mínimo; La derivada segunda de la energía da un valor positivo. Tanto los reactivos como los productos corresponden a un mínimo en la superficie de energía potencial.
- b) Puntos de silla; En este caso, al realizar la derivada segunda de la energía, obtenemos valores negativos. Un ejemplo es el estado de transición de un proceso (como veremos más adelante, el estado de transición tiene un valor propio negativo característico del mismo). Un punto el cual es un máximo en una dirección y un mínimo en otra se denomina punto de silla.

Esta superficie de energía potencial puede ser estudiada en coordenadas cartesianas y en coordenadas internas. Si se usan las coordenadas cartesianas, la dimensión del sistema es de $3N$ donde N es el número de átomos. En cambio, si se usan las coordenadas internas cabe destacar el uso de la matriz Z , en el cual se definen $3N-6$ coordenadas necesarias para especificar la geometría del sistema.

3.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS PUNTOS ESTACIONARIOS EN LA SEP:

Uno de los principales usos del cálculo de frecuencias es determinar la naturaleza de los puntos estacionarios en la superficie de energía potencial, encontrados en la optimización geométrica. En esta optimización, la estructura converge a una estructura en la cual las fuerzas del sistema son cero. Esta estructura final puede corresponder a un mínimo en la superficie de energía potencial, donde las fuerzas son cero. La estructura final puede corresponder a un mínimo de la superficie de energía potencial o quizá a un punto de silla, el cual representa un mínimo en unas direcciones y un máximo en otras.

Hay dos partes del output que representan una información trascendental para caracterizar los estados estacionarios;

- a) Número de frecuencias imaginarias
- b) El modo normal correspondiente a las frecuencias imaginarias.

Las frecuencias imaginarias son aquellas que tienen signo negativo. Las estructuras de transición están caracterizadas por tener 1 frecuencia imaginaria, ya que son puntos de silla de primer orden. En la siguiente tabla podemos ver la clasificación de los puntos estacionarios;

	Cálculo de frecuencias	Resultado
Mínimo	0 frecuencias imaginarias	La estructura es un mínimo
Mínimo	>1 frecuencias imaginarias	La estructura es un punto de silla
Estado de transición	0 frecuencias imaginarias	La estructura es un mínimo
Estado de transición	1 frecuencia imaginaria	La estructura es un Estado de transición
Estado de transición	>1 frecuencia imaginaria	La estructura es un punto de silla de alto orden

3.3.2 CAMINO DE REACCIÓN:

El camino de reacción es la trayectoria entre los reactivos y productos en la superficie de energía potencial. Hay muchos caminos de reacción diferentes, por ello debemos optimizar para elegir aquel que contenga menos pasos.

Puede suceder que el camino entre reactivos y productos se encuentre muy alejado del estado de transición y esto hace que la barrera de energía sea muy elevada.

Un método que proporciona mejores resultados es el método de la coordenada de reacción. Elegimos un parámetro para definir la coordenada de reacción y optimizamos todos los demás parámetros. Se localiza un mínimo de energía manteniendo la coordenada de reacción constante y posteriormente se busca un camino de reacción.

Esto tiene un problema, ya que eligiendo diferentes coordenadas de reacción, el camino de reacción puede variar quedándose muy próximo o muy lejano del verdadero estado de transición.

Una coordenada para hallar el camino de reacción, es la coordenada de reacción intrínseca o IRC que es la curva que conecta reactivos y productos a través de un estado de transición y es ortogonal a la superficie de energía potencial. La dirección que debe asumir el IRC viene dado por el vector de transición, que es el valor negativo del Hessiano.

Si hablamos en términos matemáticos, la IRC se puede obtener solucionando un sistema de ecuaciones diferenciales;

$$\frac{dx}{ds} = \frac{-g(x)}{|g(x)|}$$

La s se refiere a la longitud del camino de reacción a partir del estado de transición o coordenada de reacción. Se puede calcular a través de la siguiente expresión;

$$(ds)^2 = \sum (dx_i)^2 + (dy_i)^2 + (dz_i)^2$$

El subíndice se refiere a cada átomo que compone la molécula objeto de estudio. La longitud del camino de reacción puede tomar valores positivos o negativos dependiendo si el camino de reacción va hacia los reactivos o hacia los productos.

El procedimiento para este tipo de cálculos es el siguiente;

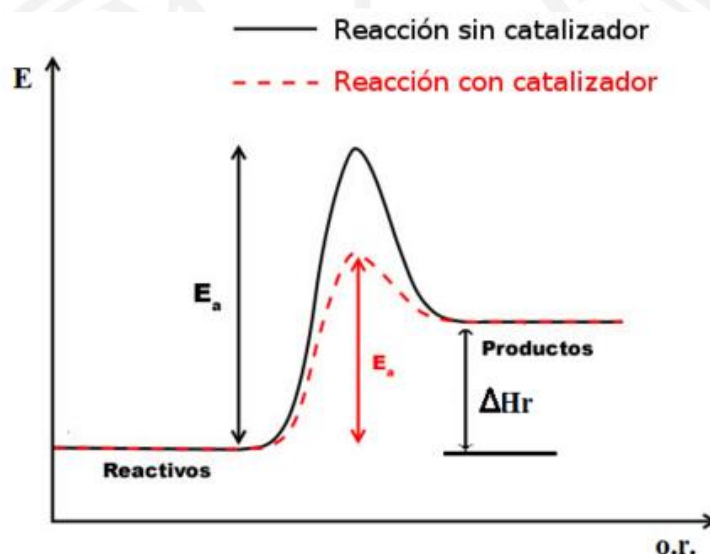
- a) Iniciar el cálculo de la búsqueda del estado de transición
- b) Correr el cálculo de frecuencias de la estructura del estado de transición una vez encontrada. Esto se hace por diversas razones;
 - Verificar que efectivamente la estructura corresponde al estado de transición
 - Determinar la energía en el punto cero para la estructura de transición
 - Generar las constantes de fuerza necesarias para el cálculo IRC.
- c) Realizar el cálculo IRC. Este cálculo permite comprobar si efectivamente se ha llegado a la estructura del estado de transición deseada, ya que te permite llegar a partir del mismo, a la estructura de los reactivos de partida y de los productos de la reacción correspondiente.

3.3.3 PREDICIÓN DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN:

Posteriormente a que el cálculo de IRC haya verificado la estructura de transición que conecta los reactivos y los productos de la reacción correspondiente, se obtienen las energías de activación para las diferentes reacciones que se estén estudiando.

$$E_a = E_T - E_R$$

Donde E_T es la energía del estado de transición y E_R corresponde a la energía de los reactivos de la reacción a tratar.



Se debe tener en cuenta que la suma de la energía final de los productos en un cálculo IRC puede no ser igual que la suma de las energías de las moléculas aisladas.

Un cálculo IRC termina cuando la energía alcanza un mínimo para la molécula, un nivel que es ligeramente superior a la suma de las moléculas del producto aislado.

3.3.4 BÚSQUEDA DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN:

Gaussian utiliza un método para la búsqueda del estado de transición conocido como STQN (The Synchronnous Transit-Guided Quasi-Newton), basado en los reactivos y los productos que conecta este estado de transición. Este método cuasi-Newton se acerca a toda la región cuadrática cerca del estado de transición y luego utiliza el algoritmo del vector propio para completar la optimización. La minimización se consigue realizando optimizaciones gracias a las coordenadas internas redundantes. Este método converge con eficiencia a la estructura del estado de transición usando una estimación de la matriz Hessiana y las estructuras de partida adecuadas. A diferencia de otros métodos, este no requiere una suposición de la estructura de transición, únicamente requiere la especificación de los reactivos o de los productos de entrada.

La opción QST2 requiere dos especificaciones en la entrada, ya sea reactivos y productos, mientras que la QST3 requiere inicialmente tanto la estructura de reactivos, productos, y una estructura del estado de transición, en ese orden.

Este método se diferencia del LST y QST en que estos realizan una interpolación lineal entre reactivos y productos mientras que el método elegido por nosotros no. Esto puede traer ventajas, puesto que una interpolación lineal entre las estructuras inicial y final puede pasar muy lejos del estado de transición con la consiguiente barrera energética muy elevada.

En el mejor de los casos, gracias a este método encontraremos el verdadero estado de transición, es decir aquel cuyo número de frecuencias negativas es igual a uno (valor que toma el vector propio), mientras que en un caso generalizado, podemos llegar a una estructura errónea del estado de transición, en el cual el número de frecuencias imaginarias sea mayor que 1 y por lo tanto, corresponda a un punto de silla.

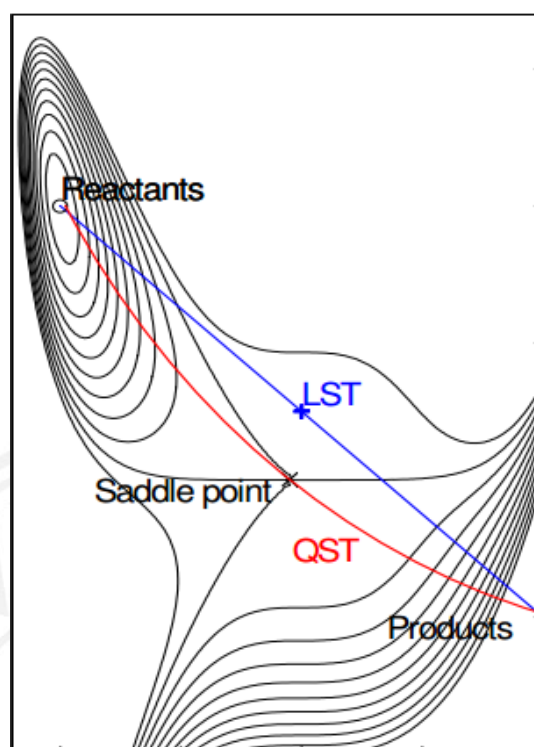


Figura X "Transition states and Reaction Paths". Computational chemistry lab. 2013

3.4. MÉTODOS COMPUTACIONALES. MÉTODOS DE RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER ELECTRÓNICA:

La química teórica es una de las principales ramas de la química, la cual combina tanto las leyes físicas como los planteamientos matemáticos para el estudio de reacciones químicas de interés.

Dentro de esta química teórica destacamos la química cuántica. Las diferentes teorías proporcionadas por la química cuántica nos han ayudado a predecir tanto las estructuras de las moléculas como diferentes propiedades de las mismas. Cuando aplicamos el modelo mecano cuántico sobre un sistema de interés llegamos al campo de la Química Cuántica.

La evolución de la química cuántica se relaciona con los nuevos avances en las tecnologías, y especialmente en el mundo de la informática. Desde la aparición de los primeros superordenadores, la química cuántica ha avanzado a un ritmo muy rápido, pudiendo calcular tanto las estructuras de las moléculas como sus propiedades químico- físicas. Así mismo, es factible también el estudio de los mecanismos de reacción como se podrá observar en el trabajo aquí tratado.

Gracias a la química cuántica, hemos podido comprender el comportamiento de las partículas elementales. Las ondas poseen cualidades de partículas, y las partículas de ondas, de ahí el concepto dualidad onda partícula. Esto, hizo posible desarrollar una función de onda a los materiales, pero se observó un problema, no se sabía de forma exacta la posición y el momento lineal de una partícula en el mismo instante, y de ahí surgió el *principio de incertidumbre de Heisenberg*.

Esta función de onda, cuyo resultado era desconocido, se basaba en la resolución de la ecuación de Schrödinger. Esta función solo tiene resultado exacto para funciones de onda monoeléctricas, mientras que para el resto de sistemas se utilizan diferentes aproximaciones

3.4.1 MÉTODOS AB INITIO:

Estos métodos usan el Hamiltoniano correcto y no tienen en cuenta los datos experimentales, si no que únicamente tienen en cuenta las constantes universales o las aproximaciones de una ecuación función de base.

Estos métodos no incluyen métodos empíricos ni semiempíricos en sus ecuaciones. Dentro de este método hay varios de ellos que resuelven la ecuación de forma aproximada. Su solución no es correcta totalmente pues usa una base finita, y por lo tanto, incompleta.

a) Método de Hartree Fock;

Es el tipo de cálculo ab initio más sencillo. Dado que no se puede calcular de manera exacta el término bielectrónico se considera la iteración promediada de cada electrón con el resto de electrones, asumiendo una distribución de carga promedio que se va mejorando iterativamente.

Una de las ventajas de este método es la capacidad de expresar la ecuación de Schrödinger para la energía electrónica en una ecuación mucho más simple. La función de onda se puede expresar como un producto de funciones monoeléctricas para cada uno de los electrones del sistema.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi(r_1) \phi(r_2) \dots \phi(r_n)$$

Esta función de onda no tiene en cuenta el cumplimiento del principio de la exclusión de Pauli (antisimetría de la función de onda). Por ello se procede a construir la función de onda como un determinante de Slater a partir del producto de los orbitales por las funciones de spin, y teniendo en cuenta que en cada orbital se pueden alojar dos electrones con espines distintos. Este determinante se expresa de forma condensada como;

$$\Psi = \begin{vmatrix} \phi_1 & \phi_1' & \phi_2 & \phi_2' & \dots & \phi_n \end{vmatrix}$$

Se parte de un conjunto de orbitales iniciales que constituyen un potencial promedio para cada electrón. Estos orbitales se van mejorando hasta alcanzar la autoconsistencia. El conjunto de orbitales obtenido genera un potencial cuya solución viene dada por esos

mismos orbitales. Por esto mismo, este también recibe el nombre de método de campo autoconsistente o SCF.

La energía obtenida por el método HF es únicamente una aproximación de la energía del sistema, aunque tiene fallos ya que no tiene en cuenta la energía de correlación entre cada par de electrones del sistema. Por ellos se han desarrollado varios métodos denominados *post Hartree-Fock*.

b) Método de Hartree Fock Roothaan;

El método de Hartree- Fock tenía grandes dificultades a la hora de resolver estructuras moleculares complejas y por ello se estudió este método, en el cual la función de onda se expresa como una combinación lineal de funciones de base.

El principio variacional conduce a las siguientes ecuaciones descritas por el coeficiente de orbitales moleculares de expansión, *c_i* descritas por Roothaan y por Hall.

$$\sum (F - \epsilon S)c = 0$$

Esta ecuación puede ser descrita de forma matricial de la siguiente manera;

$$FC = SC\epsilon$$

Donde cada elemento corresponde a una matriz diferente. ϵ representa la matriz diagonal de las energías. Cada uno de los elementos que constituyen esta matriz corresponde a la energía de un orbital para un electrón.

F se denomina matriz de Fock y representa el promedio de los efectos del campo de todos los electrones en cada orbital.

Finalmente, la matriz S representa la matriz de solapamiento, la cual indica el solapamiento entre orbitales.

Tanto la matriz S como la matriz de Fock dependen de los coeficientes de expansión de orbitales moleculares. La matriz general propuesta anteriormente, no es lineal, por lo que debemos resolver este problema. Para ello, se utiliza un procedimiento, llamado Campo autoconsistente (SCF). La solución de este método genera un conjunto de orbitales, tanto ocupados como virtuales (no están ocupados).

El número total de orbitales es igual al número total de bases empleadas.

El método SCF sigue una serie de estrategias que son las siguientes;

- a) Evaluar las integrales
- b) Formular una conjetura inicial de coeficientes moleculares y construir la matriz densidad.
- c) Formar la matriz de Fock.
- d) Resolver la matriz densidad
- e) Realizar la optimización de la energía para llegar a la convergencia. Si falla, comenzar la siguiente iteración.

3.4.2 LIMITACIONES DEL MÉTODO HARTREE-FOCK:

Podemos demostrar que si dos electrones tienen espines contrarios, la densidad de probabilidad es la densidad de probabilidades del electrón 1 y del 2.

$$P(r_1, r_2) = |\psi_p(r_1)|^2 |\psi_p(r_2)|^2$$

Es decir la probabilidad de que un electrón se encuentre en un cierto punto del espacio es independiente de la posición del otro electrón, y por lo tanto el movimiento de los dos electrones no está correlacionado. Podemos observar que $P(r_1, r_2) \neq 0$ es decir existe la probabilidad de que dos electrones de spin contrario se encuentren en el mismo punto del espacio. Si por el contrario los dos electrones se encuentran en los orbitales ψ_p ψ_q tienen el mismo spin, podemos demostrar que la densidad de probabilidad es la siguiente;

$$P(r_1, r_2) = \frac{1}{2} [|\psi_p(r_1)|^2 |\psi_p(r_2)|^2 + |\psi_p(r_2)|^2 |\psi_p(r_1)|^2] - [\psi_p^*(r_1)\psi_q(r_1)\psi_q^*(r_2)\psi_p(r_2) + \psi_p(r_1)\psi_q^*(r_1)\psi_q(r_2)\psi_p^*(r_2)]$$

En este caso la probabilidad de que los dos electrones se encuentren en el mismo punto del espacio es cero. Por ello se puede concluir que el movimiento de los electrones de spin paralelo está correlacionado, mientras que el movimiento de los electrones de spin contrario no lo está. Por ello, se dice que la función de onda de Hartree-Fock es una función no correlacionada.

La correlación entre electrones de espín contrario se denomina correlación de Coulomb, mientras que a la de los electrones de spin igual se denomina correlación de Fermi. Denominamos agujero de Coulomb o agujero de Fermi a la región del espacio alrededor de un electrón en la cual la probabilidad de encontrar un electrón de spin igual o contrario es muy pequeña.

Existen diversos métodos que introducen la correlación electrónica. Los métodos convencionales parten de la función de Hartree-Fock y por ello se denominan métodos post-Hartree-Fock (no se comentan en este trabajo), como pueden ser el método perturbacional de Moller- Plesset (MP), el método de Coupled Cluster (CC) y el método variacional de interacción de configuraciones(CI).

Además otros métodos no convencionales que incluyen correlaciones electrónicas son los basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT)(sí que se comenta en este trabajo), los cuales tienen un coste computacional muy bajo y por ello son muy usados en la actualidad.

3.4.3 MÉTODOS DE CAPA ABIERTA:

Hasta ahora solo se ha tenido en cuenta el método restringido de Hartree- Fock no incluyendo consideraciones sobre los spines de los orbitales. Para solucionar este problema, Pople propuso que tanto los spines hacia arriba como hacia abajo se calculasen de forma separada. Para sistemas de capa abierta se precisa de un método no restringido, capaz de tratar electrones desapareados. Para este caso, los electrones alfa y beta se encuentran en diferentes orbitales, generando dos clases de coeficientes de expansión molecular orbital.

$$\Phi_i^\alpha = \sum c_\mu^\alpha \chi_\mu$$

$$\Phi_i^\beta = \sum c_\mu^\beta \chi_\mu$$

Estos orbitales separados producen la disociación adecuada hacia átomos separados y la deslocalización de orbitales correcta para sistemas resonantes. Sin embargo, las funciones propias no son estados puros de spin, ya que contienen una cierta cantidad de contaminación de spin de estados de alta energía (Por ejemplo los dobletes están contaminados en cierto grado por cuartetos y estados de más alta energía). Por ello se deben de examinar los resultados de manera cuidadosa para evitar posibles errores.

3.4.4 MÉTODO DFT (TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD):

Este método es muy importante en el mundo de la química computacional, ya que permite reducir el costo computacional con resultados bastante precisos.

Es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, en el cual el funcional de la energía es minimizado con respecto a la densidad electrónica.

Los métodos tradicionales se basan en la función de onda multielectrónica. Sin embargo, aunque la resolución de la ecuación de Schrödinger nos permite describir de forma exacta el comportamiento de sistemas muy pequeños, su capacidad de predecir se encuentra bastante limitada por el hecho de que sus ecuaciones son muy complejas para resolverlas. Gracias al DFT podemos solucionar el problema para obtener la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad en vez de con la función de ondas. Las funciones de onda de un sistema de N electrones depende de N variables mientras que hablando de la densidad electrónica únicamente depende de 3 de ellas.

Este método del funcional de la densidad fue sometido a un tratamiento riguroso por Hohenberg y Kohn que mostraron que la energía es un funcional de la densidad a través de la siguiente relación;

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dx \rho(x)v(r)$$

Donde $F[\rho]$ representa al funcional universal que contiene a la energía cinética ($T[\rho]$) y a la interacción electrón-electrón $V_{ee}[\rho]$. El problema es que no se conoce $F[\rho]$ de forma exacta.

Por ello, se recurrió a un sistema ficticio el cual está compuesto por un conjunto de electrones no interactuantes. Esto significa que puede encontrarse representado por un determinante, conocido como determinante de Slater, cuyos elementos son funciones que representan cada uno de los electrones del sistema, es decir cada uno de los orbitales.

Por ello, la energía cinética total, correspondía a la suma de las energías cinéticas individuales, al igual que la densidad electrónica, representada como la suma de las densidades de los orbitales.

Un elemento que también debemos de tener en cuenta es la iteración electrón-electrón ya que propone como un requisito indispensable la iteración coulombica.

Por ello, describimos el funcional como;

$$F[\rho] = T[\rho]V_{ee}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Donde el funcional de intercambio y correlación se define como;

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

Hasta el momento este funcional es desconocido, y por ello, se necesitan ciertas aproximaciones a este funcional. La primera aproximación consiste en suponer que en cada punto, su energía de intercambio y de correlación solo depende de la densidad en ese punto. A esta aproximación se la conoce como *Aproximación de Densidad Local (LDA)*, y cabe destacar que es muy precisa.

Existen aproximaciones más precisas como es la *Aproximación del gradiente Generalizado*, la cual es semilocal puesto que considera en cada punto la densidad y el gradiente. Para algunas propiedades esta aproximación es mejor que la anterior, como por ejemplo para hallar energías del estado fundamental.

Aún con estas aproximaciones, no se conoce este funcional con exactitud. Una solución a este problema está en el estudio y desarrollo de los métodos híbridos.

A lo largo del tiempo, se han ido desarrollando muchos tipos de funcionales gracias al uso de datos teóricos y experimentales, entre los cuales podemos destacar los funcionales desarrollados en Minnesota por el grupo de Truhlar;

- a) M06; Tiene buena precisión para los metales de transición y supera la limitación de la energía de correlación y la altura de barrera de activación.
- b) M062x; Este tiene ciertas ventajas ya que predice la valencia precisa, energías de excitación electrónica, iteraciones de apilamiento aromático-aromático...
- c) M06-L; Es el más exacto para los metales de transición y aquel que proporciona mayor rendimiento.

- d) M06-HF; Predice con gran precisión la valencia y la transferencia de carga de estados excitados al estado fundamental.

El método M062x y el M06 es muy usado para iteraciones no covalentes, mientras que el M06-HF se usa para evitar el error de auto iteración de largo alcance.

Así mismo, el funcional M06-L y el M06 se utiliza para los metales de transición y los M06 se utilizan para reacciones donde se rompen o se forman enlaces de metales y orgánicos.

Uno de los métodos DFT más conocido es el método B3LYP. Para el estudio planteado en este trabajo, donde trabajamos con metales de transición, este método da resultados poco fiables, obteniéndose mejores rendimientos con funcionales que sean pobres en química orgánica.

Hoy en día, la química teórica tiene uno de sus mayores campos de aplicación en la química computacional, la cual obtiene resultados reproducibles de los sistemas químicos pero no es capaz de generar nuevos métodos teóricos. Esta química computacional estudia problemas químicos a nivel microscópico utilizando las ecuaciones proporcionadas por la mecánica cuántica (que permite hallar la estructura electrónica de átomos y moléculas) y de la Mecánica estadística (que permite obtener propiedades macroscópicas a partir de constituyentes microscópicos).

La química computacional es una herramienta primordial en investigación Química, no solo para estudiar el comportamiento de numerosos sistemas químicos, sino también para realizar predicciones de una forma muy precisa. Por ello, esta herramienta no solo se limita al uso puramente académico, sino que es transcendental en la investigación en muy diversos campos actualmente.

3.4.5 COMPARACIÓN DE MÉTODOS:

GEOMETRÍA MOLECULAR:

Los cálculos ab initio calculan de manera precisa las distancias y ángulos de enlace, aunque no las longitudes de enlace muy grandes. Las longitudes de enlace para elementos de la 1ª fila son más precisos que para moléculas con elementos de la 2ª fila.

Además, el aumento del tamaño de las bases da mejores resultados.

Los métodos semiempíricos dan longitudes y ángulos de enlace satisfactorios, pero los resultados no son tan precisos como los cálculos ab initio o DFT siempre que la base usada tenga un tamaño adecuado.

ESTADOS DE TRANSICIÓN:

El método de HF con una buena base proporciona resultados aceptables. En cambio, los cálculos DFT no generan buenos resultados a la hora de calcular el estado de transición. Por otra parte, aunque los métodos semiempíricos no son adecuados para hallar las estructuras de transición, pueden ayudar a predecir la estructura estimada inicial y así ahorrar tiempo de cálculo.

FRECUENCIAS VIBRACIONALES:

Las frecuencias calculadas por el método de HF tienen buena precisión además de ser un método muy económico. Si el cálculo es DFT, estos son más precisos que los anteriores discutidos.

3.4.6 PSEUDOPOTENCIAL:

Cuando el sistema a tratar tiene elementos que pertenecen a la tercera fila o superiores debemos de tener en cuenta los electrones internos (aunque estos carecen de importancia desde el punto de vista químico y presentan un elevado coste computacional). Sin embargo estos electrones son muy importantes ya que interactúan con los electrones de valencia y hace que el tratamiento de los mismos tenga mayor sentido químico.

Para solucionar el elevadísimo coste computacional de tener en cuenta los electrones del core y los efectos relativistas se usa el pseudopotencial. Para ello, se utiliza una función que incluye las interacciones de estos electrones del core y los efectos relativistas. Este pseudopotencial se usa en la modelización de los electrones del núcleo. De esta manera el coste computacional es reducido y las interacciones electrón- electrón son consideradas.

El pseudopotencial, se representa a través de una función Gaussiana;

$$U(r) = \sum a_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2}$$

Los parámetros a_i , n_i , α_i dependen del momento angular de los electrones.

3.4.7 FUNCIONES DE BASE:

Los orbitales moleculares de un sistema se describen a través de combinación lineal de funciones conocidas como *funciones de base*. El conjunto de estas funciones de base (también conocidas como funciones *primitivas*) se conoce como conjunto de base. Existen a día de hoy una numerosa oferta de conjuntos de base desarrollados por diferentes laboratorios.

La elección de las funciones que se van a usar en un determinado cálculo es un requisito indispensable a la hora de obtener resultados de mayor o menor calidad.

Estas funciones de base se pueden encontrar centradas en cualquier punto del espacio. Uno de los métodos consiste en centrar todas las funciones de base en un único átomo, tomado como origen, aunque tiene ciertas desventajas ya que proporciona poca información de los átomos que no han sido tomados como origen. Por ello, en la actualidad se usan normalmente funciones de base centradas en todos los átomos de la molécula aunque tiene una gran dificultad desde el punto de vista computacional.

El número de funciones de base usadas hace que los resultados sean o no más precisos. Así cuantas más funciones de base se usen, el resultado será mejor, mientras que si el uso de funciones de base es limitado el resultado será muy pobre.

Estudiaremos las funciones de base Slater y Gaussianas.

Funciones Slater:

Estas funciones describen mejor el comportamiento tanto a largas como a cortas distancias que los GTO (que se comentara a continuación). El uso de las integrales en este caso es muy costoso y por ello, solo es usado para moléculas pequeñas con poca cantidad de átomos.

Cada orbital molecular se puede expresar como una combinación lineal de funciones de base;

$$\Phi = \sum c X_i$$

Por lo que podemos decir que cada orbital molecular se comporta como una combinación lineal de orbitales atómicos.

Estas funciones pueden generar integrales bielectrónicas muy difíciles y por ello se usan los orbitales tipo Slater(STO).

Para un mismo elemento se pueden usar diferentes bases que cambian según el número de STO que se usen para cada orbital atómico. Así si se usa un STO a cada orbital atómico, la base se denomina base mínima o simple z. Estas son las bases más sencillas y las que menos información proporcionan. Si, por el contrario cada orbital atómico está descrito por dos bases se denomina doble zeta, y proporcionan más información que las de simple zeta. Si se utilizan más de dos bases se le denomina multizeta o bases extendidas. Cuanto más alto sea el número de bases utilizadas, más información proporcionan pero los cálculos computacionales son más costosos y su tiempo de resolución es mayor.

Las funciones Slater han sido muy usadas para moléculas diatómicas, pero exigen un coste computacional muy elevado para moléculas poliatómicas, y por ello, se han desarrollado otro tipo de funciones, las funciones gaussianas que veremos a continuación.

Funciones Gaussianas:

En este caso el cálculo de las integrales es menos costoso, aunque el número de funciones requeridas es mayor.

Una de las propiedades que cabe destacar de estas funciones GTO es que el producto de estas dos funciones centradas en diferentes puntos del espacio, se reduce a una combinación lineal de GTO centradas en un único punto del espacio. De esta manera se consiguen reducir mucho el cálculo de las integrales moleculares, y por este motivo son las funciones más utilizadas en los cálculos moleculares.

Sin embargo, estas funciones también tienen ciertos inconvenientes, ya que no describen bien el comportamiento de las funciones de HF ni cerca del núcleo ni en las regiones alejadas. Por ello estas funciones tienen que encontrarse en una cantidad adecuada para aproximarse a las funciones STO. Una única Gaussiana da una representación muy pobre y por ello se utilizan las Gaussianas contraídas. Estas, están formadas por funciones de base primitivas con la misma simetría y núcleo.

- **Funciones de base de Pople:**

Bases mínimas; Se desarrolla cada orbital STO como una combinación lineal de Gaussianas. Se usa una función por cada orbital atómico ocupado en el estado fundamental del átomo.

- STO-3G; Se construyen como combinación lineal de tres bases mínimas intentando llegar al comportamiento de un orbital STO. Se puede generalizar y se considera una función gaussiana STO-NG

Bases extendidas; Cuando los átomos se unen para formar moléculas, los orbitales del core se encuentran menos afectados que los orbitales de Valencia, que corresponden a los orbitales más externos. De esta manera surgen bases de valencia desdobladas;

- Valencia desdoblada: Los orbitales de valencia son más importantes que los orbitales internos (Core), por ello se intentan describir mejor las capas de valencia mientras que las capas más internas se describen con bases mínimas ya que su importancia es mínima.
 - ✓ 6-31 G: Cada orbital del core se expresa como contracción de seis funciones gaussianas. Cada orbital de valencia es doble zeta una de ellas es contracción de tres gaussianas mientras que la otra es contracción de una única gaussiana como función primitiva.
 - ✓ 6-311G: Cada orbital interno se describe como una contracción de seis funciones gaussianas. Cada orbital de Valencia es triple zeta ya que está definido por tres funciones, la primera como contracción de tres gaussianas y las otras dos corresponden a una gaussiana como función primitiva.

Con respecto a las funciones utilizadas, podemos hablar de las funciones de polarización. Estas funciones corresponden a un número cuántico angular superior, y ayudan a describir los cambios de densidad electrónica de un átomo en su entorno. Cuando un átomo entra a

formar parte de una molécula, el resto de átomos produce sobre el un campo eléctrico que polariza su carga. Tenemos dos tipos de funciones:

- 6-31G (d) indica si se añade un conjunto de funciones d para átomos pesados.
- 6-31G (d,p) si además se añaden un conjunto de funciones p para cada átomo de hidrógeno.

Las funciones difusas tienen el mismo número cuántico angular que los orbitales de valencia pero con exponentes más pequeños. De esta forma se extienden a zonas más alejadas de los núcleos.

- 6-31+G: Se añaden funciones difusas para átomos pesados.
- 6-31++G: Además se añade una función difusa para cada átomo de hidrógeno.

- **Funciones de base de contracción general:**

Estas funciones de base se generan partiendo de un conjunto de funciones de base HF a las cuales se las añade nuevas funciones optimizando sus coeficientes.

Hay diferentes tamaños de estas funciones de base dependiendo del número de funciones contraídas (cc- pVTZ, cc-pVQZ ...). Para determinar el número de funciones de cada base, consideramos el espacio activo, y se toman una serie de funciones para cada orbital atómico de valencia con el mayor valor del número cuántico l. Estas funciones pueden aumentarse con funciones difusas adicionales añadiendo el prefijo aug-.

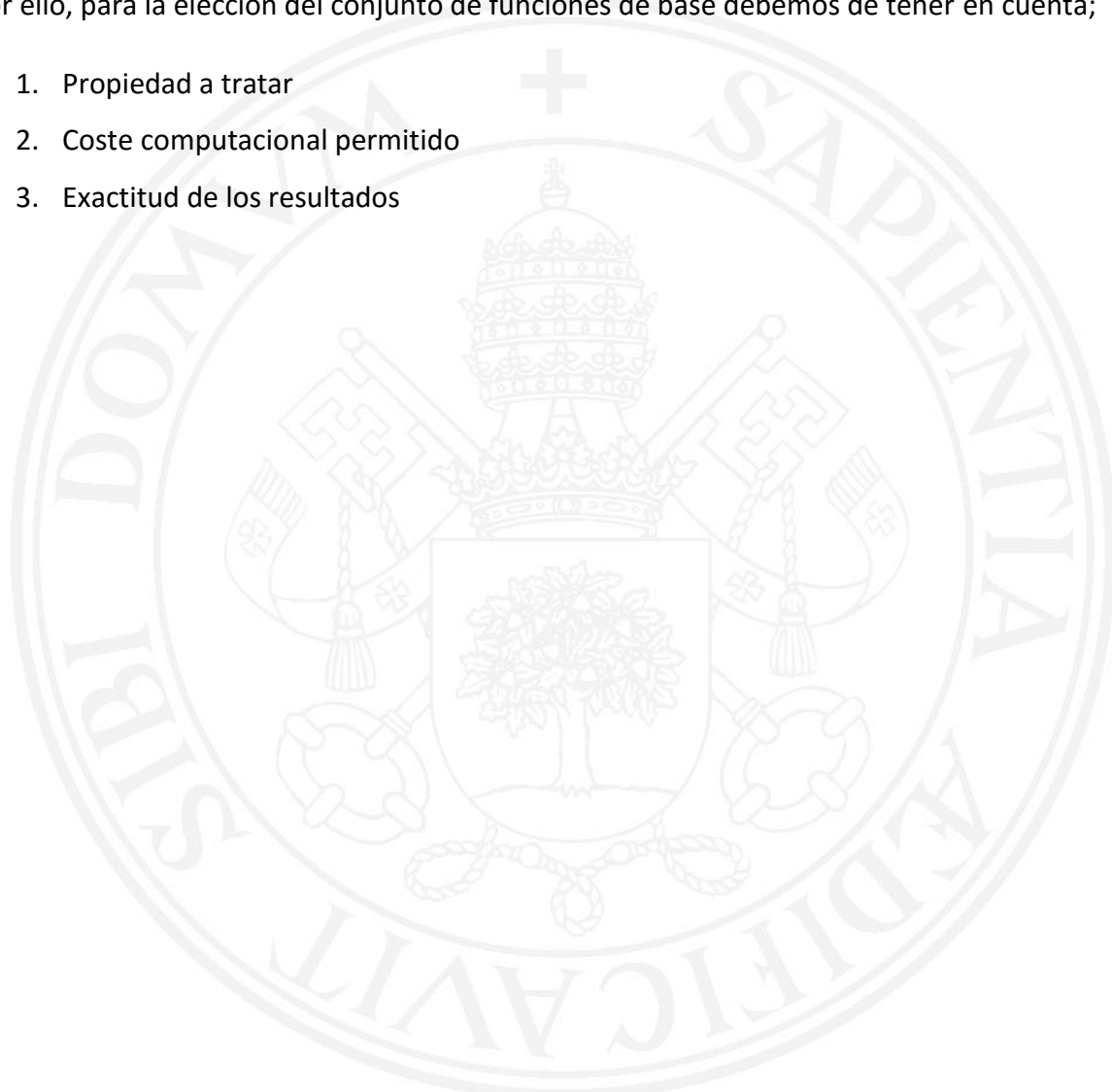
Hay un inconveniente en estas funciones de base cc, ya que para aumentar la calidad de las mismas, debemos doblar el número de funciones de base. La función cc más usada es la cc-pVTZ ya que las bases tienen un tamaño considerable para los sistemas a tratar.

Elección del conjunto de funciones de base:

La elección de las funciones de base es de suma importancia ya que se encuentran directamente relacionados con la calidad de los resultados obtenidos, en cuanto a precisión y exactitud.

Por ello, para la elección del conjunto de funciones de base debemos de tener en cuenta;

1. Propiedad a tratar
2. Coste computacional permitido
3. Exactitud de los resultados



3.4.8 OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA:

La optimización geométrica, localiza un mínimo en la superficie de energía potencial, y con ello determina estructuras de equilibrio en los sistemas moleculares. Esta optimización también puede localizar estados de transición.

Para localizar el mínimo, tenemos que tener en cuenta la primera derivada de la energía conocida como gradiente, y este tiene que tener un valor de cero. Si el gradiente en un determinado punto es cero, las fuerzas en este punto también son cero. Los puntos de la superficie de potencial donde las fuerzas son cero se las denomina puntos estacionarios.

Para comenzar la optimización geométrica, se especifica la estructura en el input, al igual que los pasos en la superficie de potencial.

La mayoría de las optimizaciones estiman el valor de la segunda derivada de la energía con respecto a las coordenadas moleculares, generando una matriz de fuerzas constante conocida como matriz Hessiana. Esta matriz determina la curvatura de la superficie en cada punto.

Una optimización es completa, cuando ha convergido, es decir cuando las fuerzas son cero. Los criterios de convergencia usados en Gaussian son los siguientes:

- a) Las fuerzas deben de ser 0.
- b) La media cuadrática de las fuerzas debe de ser cero
- c) El desplazamiento calculado del siguiente paso debe ser menor que 0,0018
- d) La media cuadrática del desplazamiento debe de ser menor de 0,0012.

Una forma eficiente de encontrar el mínimo local de una función de varias variables es el método de Newton, en el cual se aproxima la función a una serie de Taylor, la cual finaliza en términos cuadráticos y se usa para evaluar las primeras y las segundas derivadas de la función. Ya que los cálculos ab initio son muy costosos para el cálculo de la segunda derivada, se usa una modificación del procedimiento llamado cuasi-Newton en el cual no se calcula la matriz Hessiana directamente, si no que se estima y se mejora gradualmente usando el gradiente de la optimización.

*Utilizamos el algoritmo cuasi-Newton denominado algoritmo de Berni para las optimizaciones geométricas. Este asume una superficie potencial cuadrática acumulando la matriz de derivadas segundas, conocida como matriz Hessiana (Computational Chemistry).

3.4.9 CÁLCULO DE FRECUENCIAS:

La optimización geométrica, ignora las vibraciones en sistemas moleculares. El núcleo en las moléculas se encuentra en continuo movimiento. En los estados de equilibrio, estas vibraciones son predecibles y las moléculas pueden caracterizarse por sus espectros característicos.

Gaussian puede hallar el espectro vibracional de las moléculas en sus estados fundamentales y excitados. Además de predecir las frecuencias y las intensidades del espectro, se pueden describir los desplazamientos de los modos normales.

Las frecuencias moleculares dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a las posiciones nucleares. Las segundas derivadas pueden ser halladas por HF, DFT, MP2...

El cálculo de las frecuencias se debe de realizar en los puntos estacionarios en la superficie de energía potencial. Por ello, este se debe realizar posteriormente a que el sistema químico sea optimizado. Por ello el cálculo de frecuencias debe de ser posterior al cálculo de minimización energética (aunque también puede realizarse en el mismo cálculo).

Además, un cálculo de frecuencias debe seguir el mismo modelo teórico y la misma base que el cálculo de optimización geométrica, si no este no sería válido.

Este cálculo de frecuencias nos proporciona cierta información:

- a) Conocimiento de la naturaleza de los diferentes puntos estacionarios localizados en la optimización geométrica.
- b) Predicción de los espectros IR y Raman de las moléculas.
- c) Obtención de constantes de fuerzas.

El cálculo de frecuencias, nos proporciona también parámetros termodinámicos. Este análisis se realiza a una presión de una atmósfera y a 298 K. Entre los parámetros a destacar nos

encontramos la energía en el punto cero, la cual es una corrección de la energía electrónica de la molécula, teniendo en cuenta los efectos de las vibraciones moleculares que nos encontramos en el punto de temperatura 0 K.

Todos los cálculos presentados en este trabajo han sido realizados con el paquete de programas Gaussian09 [Frisch et al, 2009]. El nivel de cálculos es el siguiente: el funcional de la densidad M062X citado anteriormente combinado con los conjuntos de base cc-pVDZ y cc-pVTZ también discutidos más arriba.





RESULTADOS



4. RESULTADOS:

Las reacciones estudiadas en este trabajo son del tipo *ión-molécula* por lo que proceden a través de un compuesto de adición entre los reactivos que está estabilizado electrostáticamente. Comenzaremos la descripción de los resultados obtenidos discutiendo la naturaleza de estos compuestos de adición para, posteriormente, analizar los diferentes canales reactivos.

4.1 INICIO DE LA REACCIÓN: LOS COMPUESTOS DE ADICIÓN:

La piridina es una molécula que puede sufrir reacciones de adición ya sea por el par de electrones libre del nitrógeno como por el sistema π . Para comenzar, realizamos los cálculos correspondientes a los 8 cationes metálicos que queremos investigar; Sc^+ , Ti^+ , V^+ , Cr^+ , Mo^+ , Nb^+ , Y^+ y Zr^+ . Estudiamos el enlace de los diferentes metales de transición al par de electrones libre del nitrógeno del anillo de piridina así como la interacción con el sistema π . Por otra parte, la energía de estas estructuras nos permitirá identificar cuál de los dos posibles conformeros es más estable. En la **Figura 1** se muestran los dos tipos de interacción $M^+ \cdots$ Piridina.

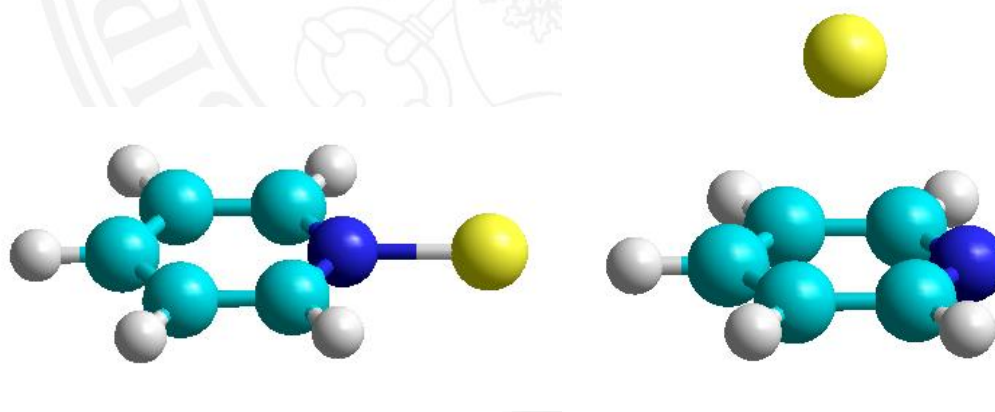


Figura 1. Interacción entre M^+ y el par de electrones libres del nitrógeno de la piridina (izquierda) y con el sistema π del anillo (derecha)

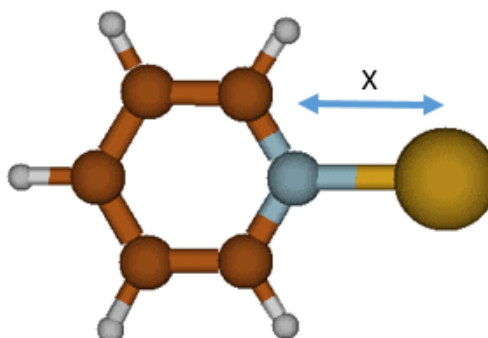
Llegamos a obtener diferentes parámetros de los metales de transición estudiados, tanto para la unión del metal al par de electrones libre del nitrógeno (la simetría del conformero es C_{2v}), como para la unión del metal al sistema π del anillo de piridina (simetría C_s). En la **Tabla 1** se recogen algunos parámetros estructurales junto con el valor del momento dipolar y las constantes de rotación. Estos valores pueden ser de ayuda para futuros estudios experimentales sobre estos compuestos.

Tabla 1. Estado electrónico, grupo puntual de simetría, distancia metal-nitrógeno (Å), ángulo M-N-CY (grado), momento dipolar (Debye) y constantes de rotación (GHz) de los dos posibles compuestos de adición de los metales de transición al anillo de piridina, ya sea por el par de electrones libre del N (tipo n ; simetría C_{2v}) o por el sistema π del anillo de piridina (tipo π ; simetría C_s)

	$r(M^{+}---N)(\text{Å})$	$\alpha (M+--N--C_Y)$	$\mu(D)$	Cte.rot A(GHz)	Cte. rot B (GHz)	Cte.rot C(GHz)
Sc $n (C_{2v})$ 3A_1	2,219	-----	2,789	5,927	1,108	0,933
Sc $\pi (C_s)$ $^3A''$	2,230	47,6	6,395	2,909	2,658	2,640
Ti $n (C_{2v})$ 4A_2	2,155	-----	3,423	5,939	1,102	0,929
Ti $\pi (C_s)$ $^4A''$	2,281	54,2	4,908	2,9	2,627	2,603
V $n (C_{2v})$ 5A_1	2,115	-----	3,261	5,944	1,088	0,919
V $\pi (C_s)$ $^5A''$	2,459	55,1	3,876	2,909	2,411	2,366
Cr $n (C_{2v})$ 6A_1	2,11	-----	3,504	5,949	1,079	0,913
Cr $\pi (C_s)$ $^6A''$	2,472	60	3,589	2,941	2,170	2,155
Mo $n (C_{2v})$ 6A_1	2,148	-----	0,365	5,926	0,803	0,707
Mo $\pi (C_s)$ $^6A'$	3,068	50,2	2,902	3,046	1,464	1,448
Nb $n (C_{2v})$ 5A_1	2,179	-----	0,425	5,932	0,806	0,710
Nb $\pi (C_s)$ $^5A''$	2,678	70	2,355	2,933	1,852	1,834
Zr $n (C_{2v})$ 4B_2	2,235	-----	0,768	5,926	0,796	0,702
Nb $\pi (C_s)$ $^4A''$	2,363	54,9	4,219	2,879	2,008	1,990
Y $n (C_{2v})$ 1A_1	2,317	-----	0,879	5,912	0,770	0,681
Nb $\pi (C_s)$ $^1A'$	2,142	64,4	6,294	2,907	1,992	1,974

En los conformeros tipo n , aquellos en los que el metal de transición se une al par de electrones libres del nitrógeno, el parámetro geométrico más significativo es la distancia de enlace metal-nitrógeno. Para identificar más fácilmente el comportamiento de esta distancia con los diferentes cationes metálicos mostramos en la **Tabla 2** de nuevo estos valores.

Tabla 2. Distancias de enlace de los diferentes cationes metálicos con el par de electrones libres del nitrógeno de la piridina (Å)



Elementos	X(distancia N---M) (Å)
Sc ⁺	2,2185
Ti ⁺	2,1550
V ⁺	2,1154
Cr ⁺	2,1102
Y ⁺	2,3171
Zr ⁺	2,2354
Nb ⁺	2,1791
Mo ⁺	2,1484

Los valores recogidos en la **Tabla 2** muestran que la distancia de enlace disminuye al avanzar la serie tanto para la primera serie de transición como para la segunda. Asimismo, observamos que la distancia de enlace es mayor para los compuestos de la segunda serie que para los de la primera. Estos resultados están de acuerdo con la evolución del tamaño de los cationes metálicos que disminuye al avanzar en la correspondiente serie y aumenta al pasar de la primera a la segunda.

Para los compuestos de adición tipo π , aquellos en los que la unión del catión metálico se produce a través del sistema π del anillo de la piridina, utilizamos como parámetros más representativos la distancia metal-nitrógeno de la piridina y la distancia de este metal de transición con el carbono Y del anillo. Los resultados se muestran en la **Tabla 3** mientras que una imagen de las geometrías de equilibrio se muestra en la **Figura 2**.

Figura 2. Interacción entre M^+ y el sistema π de la piridina para los diferentes cationes metálicos estudiados

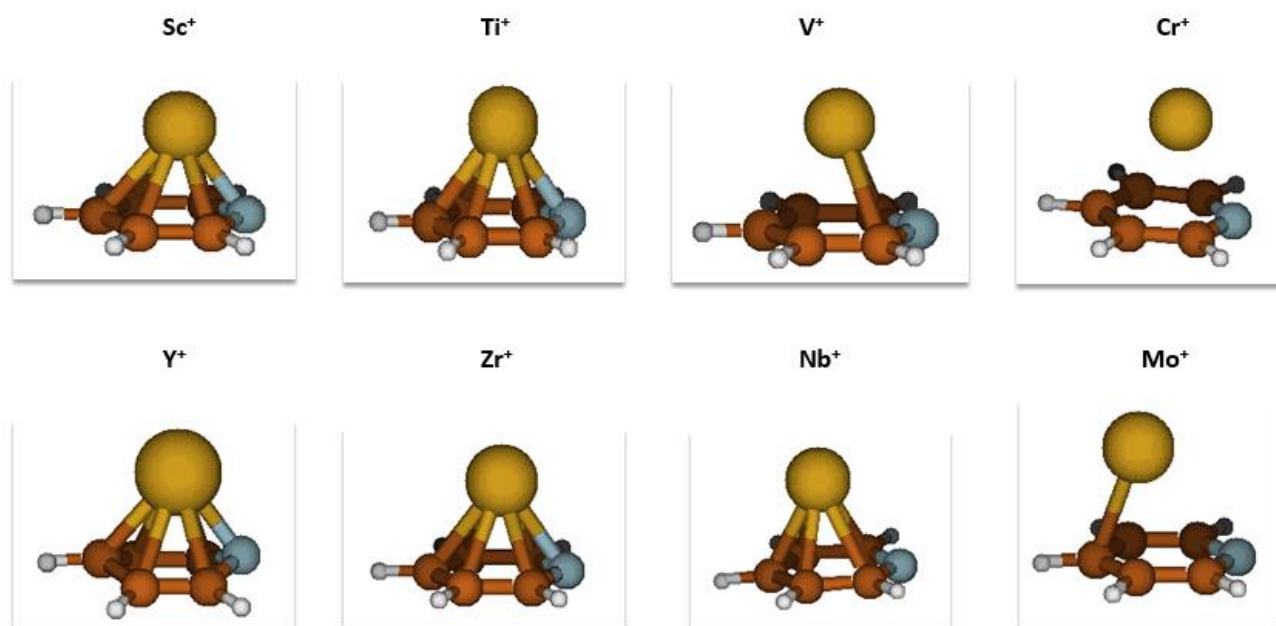


Tabla 3. Distancias de enlace de los diferentes cationes metálicos con el átomo de N de la piridina (Å; primera columna) y con el carbono en posición γ (segunda columna)

Elementos	Distancia N---M (Å)	Distancia M---C(3)piridina(Å)
Sc ⁺	2,2296	2,4098
Ti ⁺	2,2808	2,3825
V ⁺	2,4594	2,4600
Cr ⁺	2,4720	2,6606
Y ⁺	2,1422	2,3517
Zr ⁺	2,3635	2,4663
Nb ⁺	2,6780	2,4108
Mo ⁺	3,0679	2,5108

Para la adición π , observamos distancias M-N y M-C γ más cortas para Sc y Ti que para V y Cr. Esta tendencia sugiere una preferencia por parte del metal por acercarse al átomo de N. La mayor distancia intermolecular al avanzar en la serie es probablemente debida a una menor energía de interacción: Sc \approx Ti>V>Cr. Las energías de enlace se discuten posteriormente.

Para Y-Mo observamos claramente (ver también la **Figura 2**) un desplazamiento del catión desde posiciones más cercanas al N hasta el otro extremo del anillo. Quizá la mayor acumulación de densidad electrónica de carga en el nitrógeno sea la responsable de este efecto especialmente notable para átomos de mayor tamaño y número de electrones de valencia. De nuevo, la distancia entre el metal y el anillo para los cationes de la segunda serie parece aumentar desde el Y al Mo, debido seguramente a una menor fortaleza de la interacción al avanzar en la serie. Por último, es importante destacar que en los compuestos de adición con cationes de la segunda serie de transición (excepto Mo) el metal perturba la piridina lo suficiente como para que ésta pierda claramente la planaridad.

Además de la obtención de los parámetros estructurales también hemos obtenido las energías de todos los compuestos de adición tanto con funciones de base doble- ζ , cc-pVDZ como con funciones de base triple- ζ , cc-pVTZ. Los resultados se muestran en la **Tabla 4**.

Es quizá importante puntualizar en este momento que las condiciones en las que se ha realizado el experimento son de muy baja presión por lo que no se puede asegurar que las reacciones se hayan realizado en situación de equilibrio termodinámico. Por este motivo, proporcionaremos de ahora en adelante las energías electrónicas junto con la correspondiente energía vibracional del punto cero (que se corresponde con entalpías y energías libres de Gibbs a cero Kelvin).

Los resultados mostrados en la **Tabla 4** muestran un incremento en la estabilidad del compuesto de adición al pasar del grupo III al grupo IV y una reducción posterior. En general, se observa que los cationes de la segunda serie interaccionan de forma más fuerte con la piridina especialmente para el conformero π con Y $^+$, Zr $^+$ y Nb $^+$. La mayor energía de interacción de este conformero con los metales de la segunda serie se manifiesta en una deformación notable del anillo piridínico, como se comentó anteriormente. Como veremos

un poco más adelante esta deformación puede ser relevante para la inserción del catión metálico en los enlaces C-C y C-N del anillo.

Las diferencias de energía entre ambos conformeros también se muestran en la **Tabla 4**. Aparentemente, no existe una tendencia clara en este aspecto: para la primera serie el conformero tipo n es el más estable excepto para Ti^+ mientras que en la segunda serie el conformero π es el más estable para Y^+ y Zr^+ . Se puede observar que el conformero tipo n tiende a hacerse más estable (con respecto del π) a medida que se avanza en cada una de las series con excepción del Ti^+ y el Zr^+ que muestran una marcada preferencia por el conformero tipo π .

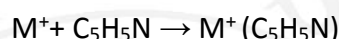
Tabla 4. Energía de interacción (energía electrónica más la energía en el punto cero; $\Delta U+ZPE$) y diferencias de energía (segunda columna) de los compuestos de adición tipo n y tipo π . Una diferencia de energía positiva indica que el compuesto de adición tipo n es más estable. Todas las energías están en kcal/mol.

		$\Delta U + ZPE$		Diferencias de energía	
		cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Sc^+	n	-57,60	-55,30	+3,56	+2,57
	π	-54,04	-52,73		
Ti^+	n	-60,96	-58,79	-4,40	-5,02
	π	-65,36	-63,81		
V^+	n	-58,75	-56,92	+9,30	+8,21
	π	-49,45	-48,72		
Cr^+	n	-55,92	-54,09	+15,36	+13,74
	π	-40,56	-40,35		
Y^+	n	-57,05	-54,66	-9,17	-11,29
	π	-66,22	-65,94		
Zr^+	n	-62,26	-59,23	-14,99	-13,56
	π	-77,25	-75,34		
Nb^+	n	-65,19	-64,07	+5,29	+4,66
	π	-59,90	-59,41		
Mo^+	n	-61,17	-60,15	+20,91	+20,45
	π	-40,26	-39,70		

Analizados los compuestos de adición que se forman como consecuencia de la interacción entre el catión metálico y la piridina pasamos a considerar y discutir los diferentes patrones de reactividad primaria observados en el experimento de Bohme y colaboradores.

Como se ha comentado en la introducción, Bohme y colaboradores observaron tres patrones de reactividad diferentes en las reacciones entre cationes metálicos y piridina:

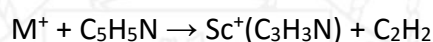
- (a) La formación de un compuesto de adición por medio de la coordinación al catión metálico de una molécula de piridina:



- (b) La ruptura del anillo de piridina y la posterior eliminación de cianuro de hidrógeno. Éste es, en concreto, el canal observado para Sc^+ :



- (c) La ruptura del anillo de piridina y la posterior eliminación de acetileno (canal observado para Y^+ , Nb^+ , La^+ , Hf^+ , W^+ y Re^+):



Es de esperar que la formación del compuesto de adición [canal (a)] sea el primer paso de reacción en todos los casos. Quedaría por explicar por qué para algunos cationes la reacción no procede más allá de este punto (Ti^+ , V^+ , Cr^+ y Mo^+) mientras que para el resto (Sc^+ , Y^+ , Zr^+ y Nb^+) se observa la producción de cianuro de hidrógeno [canal (b)] o acetileno [canal (c)].

El segundo patrón de reactividad (b), producción de HCN, se observa únicamente para el Sc^+ siendo, además, un canal claramente minoritario (10%) frente a la formación del compuesto de adición (90%).

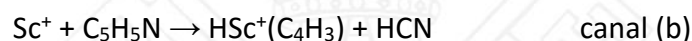
El canal (c), finalmente, es el observado para los cationes de la segunda serie de transición excepto para el Mo^+ cuya reacción da lugar únicamente al producto de adición.

Comenzaremos por lo tanto investigando la superficie de energía potencial del Sc^+ que posteriormente compararemos con las del resto de los cationes de la primera serie (Ti^+ , V^+ , Cr^+). Debemos, en este punto:

- (a) explicar por qué el escandio es el único elemento reactivo de entre los elementos de la primera serie considerados
- (b) justificar la baja proporción (10%) de HCN producido en la reacción.

4.2. INSERCIÓN DEL METAL EN EL ENLACE C-H: La reacción con Sc⁺:

Bohme y colaboradores proponen que la reacción del Sc⁺ transcurre a través de la inserción del catión en un enlace C-H. La energía liberada en este paso es la que permitiría la posterior evolución de la reacción y la eliminación de HCN. Bohme sugiere, además, que la salida de HCN transcurre sin intervención del catión metálico, en un proceso análogo a la eliminación de HCN de la piridina ionizada. El proceso sería el siguiente:



Hemos estudiado en detalle la superficie de energía potencial [ScC₅H₅N⁺] centrándonos en las posibles estructuras involucradas en un proceso de inserción en el enlace C-H, ver **Figura 3**.

En la **Figura 3** se representan los reactivos, piridina y Sc⁺, en su estado electrónico fundamental ¹A₁ y ³D, respectivamente. Las condiciones en las que se realizó el experimento [Blagojevic et al, 2015] permiten concluir que no existen cationes metálicos en estados excitados de ahí que nosotros consideremos inicialmente sólo estados fundamentales. De todas formas, por motivos que se discutirán a continuación, en la **Figura 3** se representan también los reactivos con el catión de escandio en su primer estado excitado, ¹D. La separación energética entre los estados ³D y ¹D es pequeña, 6.96 kcal/mol [Linstrom et al, 2016].

La reacción entre Sc⁺ y piridina (ver **Figura 3**) comenzaría con la formación de los dos compuestos de adición **I1t** (³A₁) (tipo *n*) e **I2t** (³A'') (tipo *π*) que ya fueron descritos con anterioridad. Como los reactivos tienen una simetría de spin total triplete, la superficie de energía potencial en la que se encuentran los compuestos de adición **I1t** y **I2t** es una superficie triplete. Partiendo del isómero **I2t** es posible localizar un estado de transición **TS2t**

(³A) para la inserción del escandio en un enlace C-H. Este estado de transición se encuentra +16,84 kcal/mol por encima de los reactivos (valor M062X/cc-pVTZ) lo que significa que la formación de HCN transcurriría a través de un proceso con barrera neta de activación. Las condiciones experimentales y, en concreto, la baja presión de la celda de reacción, sugieren que sólo aquellos procesos que transcurren sin energía de activación o con una baja barrera serían factibles. Más aún, hemos calculado la energía de los productos de reacción sugeridos por Bohme y colaboradores: $\text{HSc}^+(\text{C}_4\text{H}_3)+\text{HCN}$ y, considerando una multiplicidad de spin triplete, hemos visto que quedan muy altos comparados con los reactivos: +83,14 kcal/mol a nivel M062X/cc-pVTZ (ver parte superior derecha de la **Figura 3**). En otras palabras, la eliminación de HCN junto con la formación de $\text{HSc}^+(\text{C}_4\text{H}_3)$ en su estado triplete es un proceso claramente endotérmico y que transcurre con barrera neta de activación. Por otra parte, hemos sido incapaces de localizar el producto de inserción en el enlace C-H: todos los intentos muestran que el Sc prefiere enlazarse de vuelta al nitrógeno y "devolver" el hidrógeno al átomo de carbono. Por tanto, concluimos que el camino sugerido por Bohme para la eliminación de HCN, esto es, la inserción de Sc^+ en un enlace C-H, no parece viable al menos en la superficie triplete.

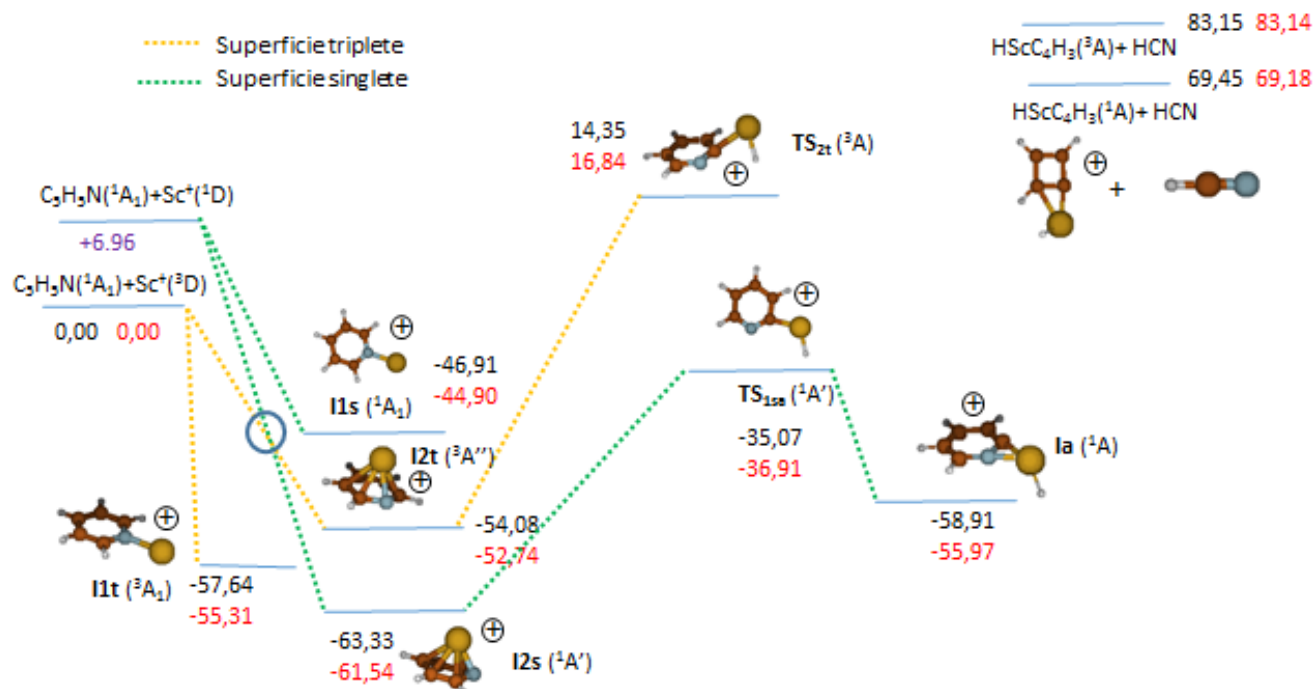


Figura 3. Superficie de energía potencial para la inserción de Sc^+ en un enlace C-H de la piridina. El primer valor numérico (en negro) se ha obtenido a nivel M062X/cc-pVDZ mientras que el segundo (en rojo) se ha obtenido a nivel M062X/cc-pVTZ. Todas las energías son $\Delta E + ZPE$ y están en kcal/mol. La separación energética entre $Sc^+(^3D)$ y $Sc^+(^1D)$ se ha tomado del NIST (ver texto).

A continuación nos planteamos la posibilidad de que la inserción transcurriera en una superficie de energía potencial de inferior multiplicidad. Esta superficie estaría favorecida porque el catión escandio tiene dos electrones de valencia que puede formar dos enlaces covalentes tras un proceso de inserción. Para ello, sin embargo, es necesario considerar una superficie de multiplicidad singlete, en vez de la superficie triplete. El primer estado excitado del Sc^+ es, en efecto un 1D . Sin embargo, Bohme y colaboradores concluyeron que no hay indicios de estados excitados en los cationes metálicos. A pesar de que la energía de excitación en Sc^+ es baja (6.96 kcal/mol) la reacción no podría comenzar, en principio, con el catión de escandio en un estado excitado. Sin embargo, al calcular los compuestos de adición en la superficie singlete, $I1s (^1A_1)$ e $I2s (^1A')$ en la **Figura 3**, encontramos que el compuesto tipo π ($I2s$) es claramente más estable que el correspondiente compuesto en la superficie triplete, $I2t$. Lo que esto significa es lo siguiente: a medida que los reactivos Sc^+ y

piridina se acercan en la superficie triplete (partiendo de los reactivos en sus correspondientes estados fundamentales) hay un punto en el que es más favorable energéticamente un estado electrónico global singlete (las superficies triplete y singlete se *cruzan*, representado en la **Figura 3** con un círculo azul). Es posible que se produzca un *salto* entre superficies y que el sistema pase de un estado triplete a uno singlete. La probabilidad depende de la naturaleza del compuesto pero no debe de ser demasiado alta para el escandio al ser un elemento relativamente ligero con una constante de acoplamiento spin-órbita pequeña. En cualquier caso, decidimos considerar un cruce de superficies y pasar a estudiar la superficie de energía potencial singlete.

Partiendo, por tanto, del compuesto de adición tipo π singlete **I2s** buscamos un posible estado de transición de inserción en el enlace C-H. Este estado de transición (**TS_{1a}** en la **Figura 3**) se encuentra claramente por debajo de los reactivos (-36,91 kcal/mol a nivel M062X/cc-pVTZ) y da lugar al producto de inserción **Ia** (1A). El proceso parece, por tanto, viable desde el punto de vista cinético. Sin embargo, los productos de reacción esperados según Bohme, $HSc^+(C_4H_3)$ (1A)+HCN, están demasiado altos en energía, +69.18 kcal/mol (parte superior derecha de la **Figura 3**). Por consiguiente, el proceso en la superficie singlete es claramente endotérmico y, por tanto, inviable bajo las condiciones experimentales.

En resumen, la inserción de Sc^+ en un enlace C-H con la subsecuente eliminación de HCN y formación de $HSc^+(C_4H_3)$ no es un proceso factible desde el punto de vista cinético ni tampoco desde el punto de vista termodinámico cuando transcurre en la superficie de energía potencial triplete. En la superficie singlete, asumiendo un cruce de superficies previo a la formación del compuesto de adición de tipo π , encontramos que el proceso de inserción es viable cinéticamente pero no termodinámicamente. Por tanto, debemos descartar la propuesta mecanística de Bohme y colaboradores y pensar en algún mecanismo alternativo para la eliminación de cianuro de hidrógeno.

Una consecuencia importante del mecanismo de inserción en el enlace C-H es que el producto de reacción debe tener un hidrógeno unido al escandio. Éste es el producto de reacción considerado anteriormente, $HSc^+(C_4H_3)$ (ver **Figura 3**). Hemos investigado otros

posibles isómeros con la estequiometría $[\text{ScC}_4\text{H}_4^+]$ y el más estable es, sin duda, el mostrado en la **Figura 4**, ScC_4H_4^+ , formalmente un metalaciclopentadieno.

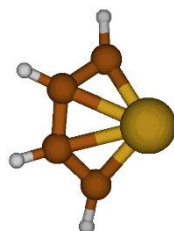


Figura 4. Estructura del isómero más estable de estequiometría $[\text{ScC}_4\text{H}_4^+]$ tanto en la superficie singlete como en la triplete.

La energía de este isómero es más baja cuando la multiplicidad es singlete que cuando es triplete puesto que en el primer caso el escandio puede usar sus dos electrones de valencia para formar dos enlaces covalentes con el biradical derivado del butadieno. De hecho, la energía de los productos de reacción $\text{ScC}_4\text{H}_4^+ + \text{HCN}$ es +45,72 kcal/mol con respecto de los reactivos en la superficie triplete pero sólo +3,64 kcal/mol en la singlete (valores M062X/cc-pVTZ). Es decir, la formación de los productos de reacción $\text{ScC}_4\text{H}_4^+ + \text{HCN}$ es sólo ligeramente endotérmica cuando la reacción transcurre en la superficie singlete. Si Bohme y colaboradores observaron eliminación de HCN junto con la formación de un producto de estequiometría $[\text{ScC}_4\text{H}_4^+]$ éste producto tiene que ser el mostrado en la **Figura 4** en su estado electrónico singlete, no el propuesto en el estudio experimental $\text{HSc}^+(\text{C}_4\text{H}_3)$.

Debemos ahora, por tanto, investigar posibles caminos de reacción que den lugar al isómero $\text{ScC}_4\text{H}_4^+ (^1\text{A}_1)$.

Bohme y colaboradores sugieren que la reacción de los cationes de la segunda serie de transición transcurre a través de una inserción en un enlace C-N. Estas inserciones, argumenta Bohme, permiten la eliminación de acetileno, canal (c) comentado anteriormente, que es el canal de reacción observado para Y^+ , Zr^+ y Nb^+ . Nos preguntamos, por tanto, si una inserción en un enlace C-N es también viable para Sc^+ y si, en caso afirmativo, esta inserción podría dar lugar a la eliminación de cianuro de hidrógeno.

La **Figura 5** muestra la superficie de energía potencial singlete asociada al proceso de inserción en un enlace C-N.

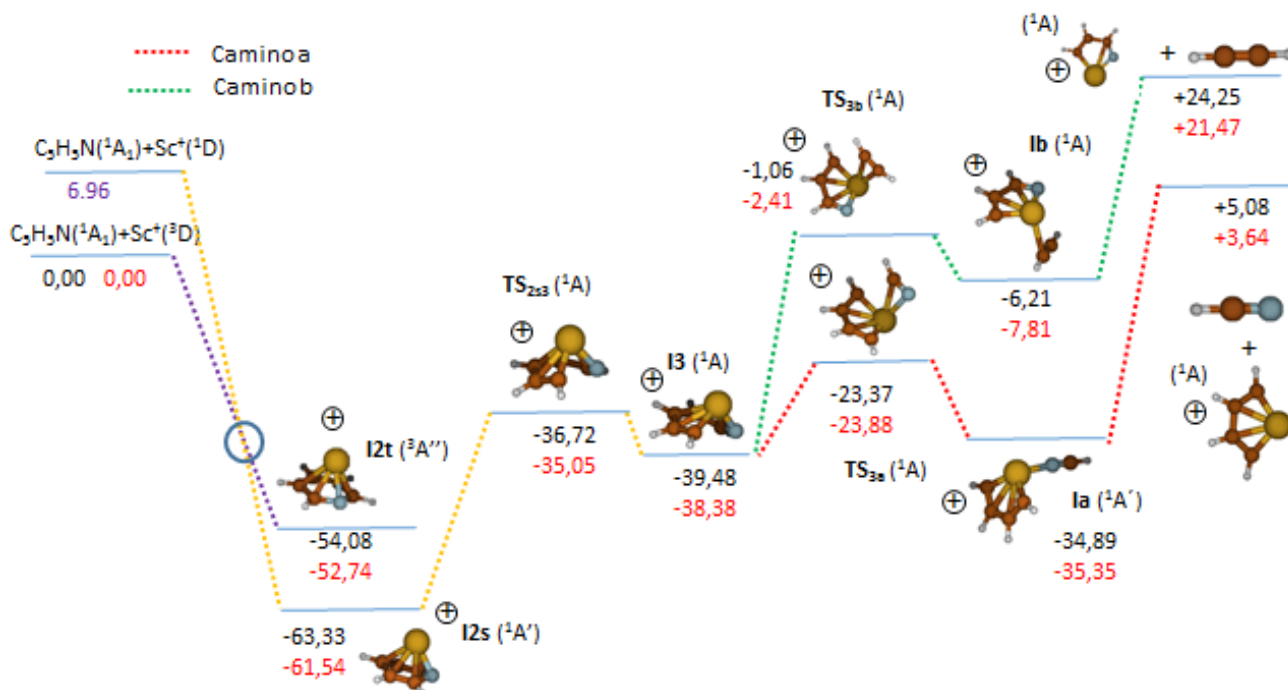


Figura 5. Superficie de energía potencial para la inserción de Sc^+ en un enlace C-N de la piridina. El primer valor numérico (en negro) se ha obtenido a nivel M062X/cc-pVDZ mientras que el segundo (en rojo) se ha obtenido a nivel M062X/cc-pVTZ. Todas las energías son $\Delta E + \text{ZPE}$ y están en kcal/mol. La separación energética entre $\text{Sc}^+({}^3\text{D})$ y $\text{Sc}^+({}^1\text{D})$ se ha tomado del NIST (ver texto).

La reacción comenzaría, al igual que ocurría en el proceso de inserción en un enlace C-H, por el acercamiento del catión metálico en su estado fundamental triplete al sistema π de la piridina. En algún punto de este proceso se produciría un salto entre superficies desde la superficie triplete a la singlete con la consecuente formación del compuesto de adición **I2s** ($1\text{A}'$). Este intermedio puede efectivamente evolucionar por inserción del escandio en un enlace C-N (estado de transición TS_{253}) para dar el intermedio de inserción **I3** (1A). Este proceso es exotérmico y transcurre sin barrera de activación toda vez que TS_{253} está -35,05 kcal/mol por debajo de los reactivos. Desde **I3** (1A) es posible evolucionar siguiendo dos rutas:

-Camino a: La ruta más favorable es la ruptura de un enlace C-C que da lugar a la formación de HCN. El estado de transición asociado es TS_{3a} (1A) que se encuentra 23,88 kcal/mol por debajo de los reactivos. El intermedio asociado a este proceso es Ia ($^1A'$) en la **Figura 5**. Obsérvese que el cianuro de hidrógeno ya está formado aunque todavía permanece coordinado al metal. La eliminación del HCN transcurre a partir de este intermedio sin barrera de activación para dar los productos de reacción $ScC_4H_4^+(^1A)+HCN$.

-Camino b: La otra posibilidad es la ruptura de un enlace C-C de tal forma que se forme acetileno. El estado de transición TS_{3b} (1A) se encuentra también por debajo de los reactivos pero es claramente menos favorable que TS_{3a} (1A) al situarse unos 22 kcal/mol por encima en energía. El intermedio Ib (1A) muestra un acetileno coordinado al catión metálico. A partir de este intermedio se pueden obtener los productos de reacción $ScC_3H_3N^+ + C_2H_2$ sin barrera de activación. La eliminación de acetileno, como se muestra en la Figura 5 es claramente endotérmica (+21,47 kcal/mol a nivel M062X/cc-pVTZ) por lo que no estaría favorecida bajo las actuales condiciones experimentales.

En resumen, el estudio de la energía potencial singlete para la inserción del catión escandio en un enlace C-N nos permite proponer el siguiente mecanismo de reacción: los reactivos en sus estados fundamentales se aproximan siendo la interacción a través del sistema π del anillo la más favorecida. En algún momento de este acercamiento el sistema puede saltar desde la superficie triplete a la singlete. A partir del compuesto de adición singlete el escandio puede insertarse en un enlace C-N. Realizada esta inserción, el intermedio correspondiente puede evolucionar hacia la eliminación de HCN o de acetileno. El primer proceso es sólo ligeramente endotérmico y transcurre sin barrera de activación. El segundo es claramente endotérmico.

Este mecanismo explica las observaciones experimentales para la reacción de Sc^+ . Recordemos que para este metal se observó en un 90% el producto de adición y en un 10% la eliminación de HCN. El mecanismo que proponemos es coherente con estos resultados puesto que:

- (1) La eliminación de HCN es viable tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico (es sólo ligeramente endotérmica) pero únicamente si hay un cruce de superficies triplete-singlete. Este cruce no estará especialmente favorecido

porque el escandio es un elemento relativamente ligero. Es difícil decir sin realizar los cálculos teóricos correspondientes si un 10% de eliminación de HCN es un valor compatible con el cruce de superficies propuesto. Pero el hecho que el canal reactivo sea minoritario parece apuntar en esta dirección.

- (2) Para aquellas moléculas que no salten a la superficie singlete la superficie triplete no ofrece alternativa ninguna. Hemos analizado los procesos de inserción en un enlace C-N y de ruptura C-C y presentan clara barreras de activación en la superficie triplete. La inserción en un enlace C-H no era viable en la superficie triplete tampoco. Por tanto, aquellas moléculas que continúen en esta superficie permanecerán como compuestos de adición [el más estable es el de tipo $n, 11t$ (3A)]. Este es precisamente el producto mayoritario (90%) observado en el estudio experimental.

4.3. Reacción con Ti^+ , V^+ y Cr^+ :

La reacción de piridina con el catión escandio es especial en tanto en cuanto es la única que da lugar a la eliminación de HCN [denominado canal (b)]. La piridina no reacciona, sin embargo, con Ti^+ , V^+ , ni Cr^+ puesto que el producto observado en estas tres reacciones es el compuesto de adición [canal (a)]. ¿A qué es debida esta diferencia? ¿Por qué Sc^+ reacciona con piridina a través de la eliminación de HCN mientras que Ti^+ , V^+ , ni Cr^+ no lo hacen?

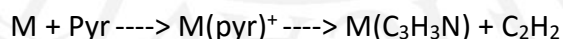
Es de suponer que los mismos procesos que hemos visto en la superficie de energía potencial del Sc^+ se produzcan con los demás metales de transición. De igual manera, los procesos serán más favorables para una multiplicidad de spin inferior a la correspondiente al estado fundamental del catión metálico (Ti^+ : 4F ; V^+ : 5D ; Cr^+ : 6S): de nuevo, las especies de bajo spin se verán favorecidas por la formación de enlaces covalentes M-C y M-N. La eliminación de HCN en la reacción con Sc^+ requería de un salto entre superficies pero la probabilidad de salto no debería de ser muy diferente con los demás cationes de la primera serie de transición. Por tanto, las condiciones de reacción para los cationes de la primera serie considerados en este estudio deben ser muy parecidas en todos los casos. Recordemos, sin embargo, que la formación del isómero más estable del producto de reacción $ScC_4H_4^+$ era endotérmica para el isómero de alto spin (triplete) y prácticamente isoenergética para el isómero de bajo spin (singlete). Como se discutió en el apartado

anterior, nosotros proponemos que es la formación de este isómero de bajo spin el canal observado por Bohme y colaboradores. ¿Qué ocurre con los demás cationes metálicos de la primera serie? Las energías de los productos $MC_4H_4^+ + HCN$ con respecto de los reactivos M^+ y piridina calculadas a nivel M062X/cc-pVTZ son las siguientes (kcal/mol): Sc^+ , +21,47 (triplete), +3,64 (singlete); Ti^+ , +41,42 (cuadruplete), 13,57 (doblete); V^+ , +49,27 (quintuplete), +41,96 (triplete); Cr^+ , +64,89 (sextuplete), +57,12 (cuadruplete). Estos valores permiten explicar fácilmente por qué Sc^+ es el único metal reactivo con la piridina: sólo en el caso del escandio la reacción es favorable termodinámicamente, para el resto de los metales de la primera serie de transición la eliminación de HCN es claramente endotérmica y no debería ser observada bajo condiciones experimentales de baja presión. En el caso de Ti^+ , V^+ , ni Cr^+ los productos de reacción esperados son los compuestos de adición, como se observa experimentalmente.

4.4. ELIMINACIÓN DE ACETILENO: La reacción con Y^+ :

Procederemos ahora a analizar las superficies de energía potencial de los cationes Y^+ , Zr^+ , Nb^+ y Mo^+ . Recordemos que los canales observados en este caso eran para Y^+ 82% eliminación de acetileno y 18% formación del compuesto de adición, para Zr^+ y Nb^+ eliminación de acetileno y, finalmente, para Mo^+ se observó únicamente la formación del compuesto de adición.

Bohme y colaboradores proponen que la eliminación de acetileno [canal (c)]:



Transcurre mediante inserción del catión en un enlace C-N. La **Figura 6** muestra la superficie de energía potencial de la reacción con Y^+ .

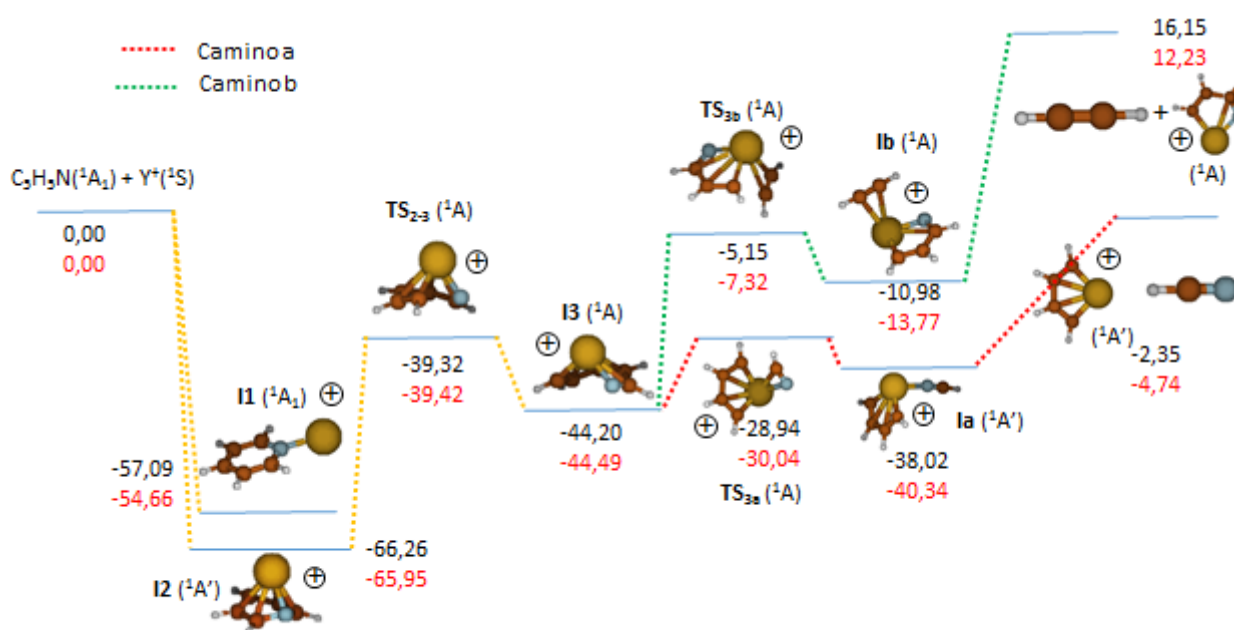


Figura 6. Superficie de energía potencial para la inserción de Y^+ en un enlace C-N de la piridina. El primer valor numérico (en negro) se ha obtenido a nivel M062X/cc-pVDZ mientras que el segundo (en rojo) se ha obtenido a nivel M062X/cc-pVTZ. Todas las energías son $\Delta E + ZPE$ y están en kcal/mol.

Los procesos descritos en la **Figura 6** para Y^+ son análogos a los discutidos anteriormente para el escandio (**Figura 5**): formación de los dos compuestos de adición (tipo n y tipo π) seguidos de la inserción del metal en un enlace C-N. A partir de aquí hemos encontrado dos rutas en la superficie de energía potencial: una lleva a la eliminación de HCN y otra a la eliminación de acetileno. La ruta más favorable es, al igual que ocurriría con Sc^+ , la de eliminación de cianuro de hidrógeno puesto que es exotérmica (-4,74 kcal/mol a nivel M062X/cc-pVTZ) y transcurre sin barreras de activación netas. La formación de acetileno es endotérmica para Y^+ en unas 12,23 kcal/mol y también transcurre sin barreras de activación. Es importante destacar en este punto que el estado electrónico del estado fundamental de Y^+ es 1S , la multiplicidad de spin más baja posible. La reacción de Y^+ con piridina transcurre, por tanto, sin necesidad de cambiar de superficie de energía potencial.

A la vista de la superficie de energía potencial presentada en la **Figura 6** es difícil explicar satisfactoriamente los resultados experimentales. En primer lugar la formación de HCN debería estar claramente favorecida, no la de acetileno que es claramente endotérmica. Sin embargo, experimentalmente se observa el segundo proceso pero no el primero. Bohme y colaboradores reconocen que la eliminación de cianuro de hidrógeno debe estar termodinámicamente favorecida (es más exotérmica) por unas 20 kcal/mol. Esto es efectivamente así, como mostramos en la **Figura 6**.

Bohme argumenta, entonces, que la formación de acetileno por los cationes de la segunda serie de transición puede deberse a que el compuesto de adición es de tipo n lo que activaría el enlace C-N. Para el Sc^+ , Bohme sugiere que el compuesto de adición más favorable es el de tipo π , más apropiado para la inserción C-H. Sin embargo, los resultados teóricos obtenidos no apoyan esta idea: como hemos visto la formación de HCN para el Sc^+ transcurre a través de la activación de un enlace C-N, no C-H, y el mismo proceso puede suceder para los cationes de la segunda serie de transición. El hecho de que el compuesto de adición de tipo π sea más estable para Y^+ y Zr^+ mientras que el de tipo n sea más estable para Nb^+ y Mo^+ tampoco correlaciona con el patrón de reactividad observado. Hasta el momento, no disponemos de una explicación convincente de por qué la reacción de piridina con Y^+ transcurre a través de la eliminación de acetileno en vez de la eliminación de cianuro de hidrógeno, más favorecida tanto termodinámicamente como cinéticamente.

4.5. Reacción con Zr^+ , Nb^+ y Mo^+ :

Los perfiles de las reacciones de Zr^+ , Nb^+ y Mo^+ con piridina deberían ser parecidas al de la reacción de Y^+ : inserción en el enlace C-N seguido de eliminación de acetileno o cianuro de hidrógeno. Los estados electrónicos de los cationes son 4F (Zr^+), 5D (Nb^+) y 6S (Mo^+). Las reacciones deberían transcurrir en las superficies de multiplicidad cuadruplete, quintuplete y sextuplete, respectivamente. Sin embargo, al igual que ocurría con los cationes de la primera serie de transición, lo más probable es que la reacción transcurra en la superficie de energía potencial de multiplicidad inmediatamente inferior. De esta manera, y al igual que hicimos con los cationes de la primera serie de transición, podemos calcular las energías de los productos de reacción para dilucidar si los procesos están, al menos, termodinámicamente

favorecidos. Recordemos que experimentalmente se detecta la eliminación de acetileno para Zr^+ y Nb^+ y la formación del compuesto de adición para Mo^+ . Las energías de los productos de reacción son (valores M062X/cc-pVTZ en kcal/mol): Zr^+ , +16,59 (eliminación de HCN en la superficie cuadruplete), +37,69 (eliminación de acetileno en la superficie cuadruplete), -21,15 (eliminación de HCN en la superficie doblete), +0,49 (eliminación de acetileno en la superficie doblete); Nb^+ , +30,64 (eliminación de HCN en la superficie quintuplete), +52,42 (eliminación de acetileno en la superficie quintuplete), +7,34 (eliminación de HCN en la superficie triplete), +5,96 (eliminación de acetileno en la superficie triplete); Mo^+ , +43,29 (eliminación de HCN en la superficie sextete), +61,21 (eliminación de acetileno en la superficie sextete), +20,70 (eliminación de HCN en la superficie cuadruplete), +39,87 (eliminación de acetileno en la superficie cuadruplete). A la vista de estos resultados parece evidente que Mo^+ no debe reaccionar bajo las condiciones experimentales concretas del estudio de Bohme puesto que tanto la eliminación de HCN como la de acetileno son claramente endotérmicas bajo cualquier multiplicidad de spin. Esto está de acuerdo con la observación del producto de adición como único canal para el molibdeno. Para Zr^+ y Nb^+ tanto la eliminación de HCN como la de acetileno son exotérmicas o sólo ligeramente endotérmicas en la superficie de bajo spin. Esto está de acuerdo con las observaciones experimentales de que ambos cationes son reactivos. En el caso de Nb^+ la formación de acetileno está, de hecho favorecida sobre la de HCN lo que también está de acuerdo con los resultados experimentales. Sin embargo, para Zr^+ la formación de HCN está claramente favorecida según nuestros cálculos pero Bohme y colaboradores indican que la reacción transcurre a través de la eliminación de acetileno.

Por tanto, para los átomos de la segunda serie de transición nuestros cálculos están en desacuerdo con los resultados experimentales para Y^+ y Zr^+ y en acuerdo para Nb^+ y Mo^+ . Serán necesarios nuevos cálculos para intentar explicar la reactividad de los dos primeros cationes de la segunda serie de transición, hasta el momento no disponemos de una explicación satisfactoria para la selectividad observada experimentalmente.



5. CONCLUSIONES:

Las conclusiones más relevantes alcanzadas en este trabajo son las siguientes:

- (1) El catión Sc^+ reacciona eliminando cianuro de hidrógeno a través de una inserción en un enlace C-N. No hemos encontrado indicios de que una inserción en un enlace C-H sea factible lo que está en desacuerdo con la propuesta mecanística de Bohme y colaboradores. La reacción transcurre en una superficie de energía potencial de multiplicidad menor a la del estado fundamental del catión metálico. La baja probabilidad de que se produzca un salto entre las dos superficies explica el por qué la formación de HCN se ha observado únicamente como un canal minoritario de reacción.
- (2) Las reacciones de piridina con Ti^+ , V^+ y Cr^+ están termodinámicamente desfavorecidas puesto que son endotérmicas bajo cualquier multiplicidad de spin. Esto explica que el producto de reacción observado experimentalmente sea el de adición.
- (3) La eliminación de acetileno como producto de la reacción entre piridina e Y^+ es claramente menos favorable que la eliminación de cianuro de hidrógeno. El canal de reacción observado es, sin embargo, el primero. No disponemos hasta el momento de una explicación razonable para este hecho.
- (4) La reactividad de Zr^+ es parecida a la de Y^+ y nuestros cálculos predicen, de nuevo, que la eliminación de HCN está favorecida sobre la de acetileno. Sin embargo, experimentalmente se ha observado la eliminación de acetileno únicamente. Para Nb^+ nuestros resultados muestran que la formación de acetileno es la más favorecida como experimentalmente se demuestra. Nuestros cálculos también muestran que Mo^+ da lugar a procesos endotérmicos para cualquier producto y multiplicidad de spin lo que está de acuerdo con la observación del producto de adición para este catión.



6. ¿QUÉ CABE ESPERAR DE LA QUÍMICA CUÁNTICA?

Antiguamente, era impredecible que los cálculos ab initio llegasen a tener resultados tan precisos y eficaces para moléculas de tamaño medio. Este problema, derivaba de la dificultad de resolver integrales tan complejas, aunque poco a poco se consiguió acabar con dicha limitación.

El mundo de la química cuántica está avanzando rápidamente gracias al desarrollo de la informática, permitiendo hacer cálculos muy complejos, algo rutinario.

La química computacional es una de las áreas más importantes de la investigación química, ya que permite predecir tanto la estructura como el comportamiento molecular, así como sus propiedades físico-químicas.

Se plantea que el mundo de la química teórica llegará a niveles insospechados con la mejora de los ordenadores y su velocidad y capacidad de almacenamiento de la información.

“Pienso que puedo decir con toda tranquilidad que nadie entiende la mecánica cuántica”

Richard Feynman. Capítulo 6 “The character of physical law”



8. BIBLIOGRAFIA:

Bertrán, R. J., *Química cuántica*, 1ª.Ed.; Síntesis, 2000 J. B., Frisch E., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second edition, Gaussian, **1996**.

Blagojevic, V.; Bohme, D. K. *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, 377, 484-489.

Cramer, C.J. *Essentials of Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, **2002**

Young, D. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World problems*. John Wiley & Sons, **2001**.

Gaussian 09, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

Jensen, F., *Introduction to computational Chemistry*, John Wiley & Sons, **1999**.

Koyanagi, G.K.; Bohme, D.K. *Int. J. Mass Spectrom.* 2003, 227, 563-575.

Koyanagi, G.K.; Cheng, P.; Bohme, D.K. *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 241-246.

Koyanagi, G.K.; Blagojevic, V.; Bohme, D.K. *Int. J. Mass. Spectrom.* 2015, 377, 152-158.

P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved July 2, 2016).