

# Estudio DFT de las Propiedades Electrónicas y Reactividad Química en el Cluster de Cobre Hexakis ( $\mu_2$ -Benzoato- O,O')-hexa-cobre(I)

## DFT study of the electronic properties and chemical reactivity in the copper cluster hexakis ( $\mu_2$ -benzoate- O,O')-hexa-copper(I)

Jean Chavez<sup>1</sup>, José Díaz<sup>1</sup>, Rocio Valentín<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales para la Innovación Tecnológica, D.A. de Físicoquímica. Facultad de Química, Ingeniería Química e Ingeniería Agroindustrial UNMSM Ciudad Universitaria, Av Venezuela s/n Cdra. 34, Lima 1- Perú

Recibido : 14/08/2017 Aceptado: 25/10/2017

### RESUMEN

Los MOFs (Metal-Organic Frameworks) son una nueva clase de materiales híbridos microporosos definidos como redes extendidas, conformados por iones metálicos unidos mediante enlaces covalentes coordinados con ligandos orgánicos polifuncionales, formando estructuras en 1D, 2D y 3D. Este estudio computacional evalúa las propiedades electrónicas y reactividad química de una sección de la red metal-orgánico (MOFs) para el cobre con ligandos carboxilato (benzoato) reportado en la Cambridge Structural Database (CSD) denominado clúster de cobre hexakis ( $\mu_2$ -Benzoato-O,O')-hexa-cobre(I), con el fin de explicar el comportamiento de los sitios activos presentes en su estructura. El cálculo se realizó con el programa Q-Chem 4.0, el cual es utilizado para predicciones precisas de estructuras moleculares, reactividades y espectros vibratorios, electrónicos y de RMN, utilizando la interfaz gráfica de Spartan 14 versión 1.1.4 y el funcional de densidad híbrido B3LYP y la función base 6-31G\*.

**Palabras claves:** MOF, DFT, hexakis ( $\mu_2$ -Benzoato-O,O')-hexa-cobre(I)

### ABSTRACT

The MOFs (Metal-Organic Frameworks) make up a new class of microporous hybrid materials, defined as extended networks made up of metallic ions united by covalent bonds and coordinated by polyfunctional organic ligands forming 1D, 2D and 3D structures. This computational study evaluated the electronic properties and the chemical reactivity of a section of the MOF for copper with carboxylate ligands (benzoate) as reported in the Cambridge Structural Database (CSD) and called copper cluster hexakis ( $\mu_2$ -benzoate- O, O')-hexa-copper(I). The purpose of the study is to explain the behaviour of the active sites present in the structure. The calculations were carried out with the Q-Chem 4.0 program, which is used for precise predictions of molecular structures, reactivity, as well as vibrational, electronic and RMN spectra. The Spartan 14 (version 1.1.4) graphic interface, the B3LYP hybrid density functional and the 6-31G\* basis set were also used.

**Keywords:** MOF, DFT, hexakis ( $\mu_2$ -benzoate- O, O')-hexa-copper(I)

### 1. INTRODUCCION

Hace más de 50 años ha despertado un gran interés en la investigación de materiales porosos con naturaleza inorgánica (zeolitas, carbones activos, sílices mesoporosas, entre otros) debido a sus potenciales aplicaciones en diversos campos de la agricultura, química, medicina, ciencia de materiales, ingeniería del petróleo principalmente. Es así, que

este tipo de materiales se utilizan en diversos procesos industriales como adsorbentes, sistemas de intercambio iónico, catalizadores o soportes catalíticos, tamices para la separación de compuestos, aerogeles, espumas. [1]

Entonces, la característica principal que define a estos materiales es el tamaño de poro el cual está definido por el diámetro del mismo y se pueden clasificar en tres grandes grupos: a.) Microporos, con

\* Correspondencia:

E-mail: jeanchavezser@gmail.com, josemdr57@gmail.com, rociocl.10@gmail.com

diámetro del poro inferior a 2 nm, como por ejemplo en las zeolitas; b) Mesoporos, con diámetros de poros comprendidas entre 2.0 y 50 nm, como los aerogeles, arcillas apiladas y materiales mesoporosos; c) Macroporos, con diámetros de poros superiores a 50 nm. manifestados como en vidrios y espumas.

Sin embargo, estos materiales porosos inorgánicos clásicos poseen una serie de limitaciones, propias a la rigidez de la estructura porosa y a la dificultad en la funcionalización de la superficie de sus poros. Entonces, para superar estas limitaciones se han realizado numerosas investigaciones y estudios sobre una gran variedad de tipos estructurales de polímeros de coordinación en la década de los 90, surgiendo nuevos materiales híbridos conocidos como estructuras metal-orgánicas (MOFs).

Los MOFs, son una nueva clase de materiales híbridos microporosos (diámetro de poro < 2 nm) definidos como redes extendidas, conformados por iones metálicos unidos mediante enlaces covalentes coordinados con ligandos orgánicos polifuncionales, formando estructuras en 1D, 2D y 3D. Estas estructuras tienen como característica física principal la presencia de áreas superficiales grandes y cavidades vacías [2] (Figura 1).

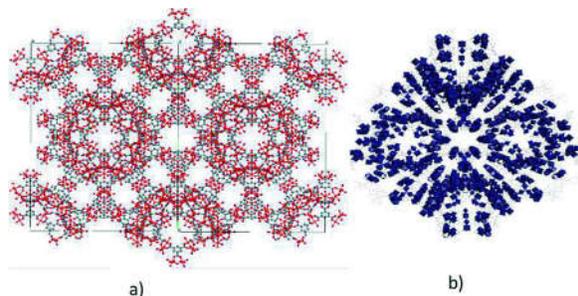


Figura 1. Estructura del MOF MIL-100. a) vista a través del plano 100 b) forma polidédrica (autoría propia)

## 2. DESARROLLO DE CONTENIDOS

El continuo aumento de la demanda energética mundial junto a los problemas de agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, de las que seguimos dependiendo en su mayoría, la desigual distribución geográfica y el aumento de las emisiones de dióxido de carbono asociadas a su empleo, constituyen uno de los mayores retos actuales de nuestra sociedad. En este contexto, la implantación a gran escala de un sistema energético basado en el hidrógeno, obtenido a partir de fuentes de energía renovables, constituye una de las opciones energéticas de futuro de mayor interés. Para hacer viable esta alternativa se requieren avances significativos no sólo en los procesos de

producción sostenible de hidrógeno, sino también en el desarrollo de técnicas para su almacenamiento de forma eficiente, segura y asequible. Por tanto, es necesario el desarrollo de materiales capaces de almacenar hidrógeno con elevadas densidades gravimétricas y volumétricas. Es así, que los nuevos materiales porosos y estables de nueva generación, con extraordinarias propiedades y gran versatilidad estructural, como los de carácter híbrido orgánico-inorgánico denominados MOFs (del inglés “Metal-Organic Frameworks”), constituyen una nueva vía de gran interés para la adsorción de hidrógeno, pues alcanzan valores de superficie específica superiores a 5.000 m<sup>2</sup>/g, volúmenes de poro de 1,9 hasta 3 cm/g, y capacidades de adsorción de hidrógeno muy superiores a las de los materiales microporosos convencionales, como las zeolitas o los carbones activados. Es por ello que estos materiales representan una opción muy prometedora para alcanzar los objetivos fijados por el Departamento de Energía de los EEUU (D.O.E.). Así mismo, la capacidad de variar el tamaño y la naturaleza de las estructuras de MOFs sin cambiar su topología dio lugar al principio isoreticular y su aplicación en la fabricación de MOFs con la mayor abertura de poro (98 Å), también con una menor densidad (0,13 g/cm<sup>3</sup>). Ello, ha permitido la inclusión selectiva de moléculas grandes por ejemplo, la vitamina B12 o proteínas como la verde fluorescente y la explotación de los poros como recipientes de reacción. Estas capacidades permiten a la mejora sustancial de almacenamiento de gas en MOF y han llevado a su extenso estudio en otras áreas como la catálisis de reacciones orgánicas, la activación de moléculas pequeñas (hidrógeno, metano y agua), la separación de gases, imágenes biomédicas y de protones, electrones y de iones conducción. En la actualidad, se están desarrollando métodos para la fabricación de nanocristales y supercristales de MOF para su incorporación en dispositivos.

En 1995[Fn1], Yaghi y Li [3] emplea por primera vez el término MOFs pues logró sintetizar el compuesto de cobre Cu(4,4'-bipy)<sub>1,5</sub>NO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>1,25</sub> el cual poseía redes interpenetradas. Así mismo, para finales de la década de los 90, Yaghi, Kitagawa y Ferey habían hecho publicaciones donde mostraron avances significativos en este campo de redes extendidas.

Estos materiales híbridos MOFs, básicamente están formados por un componente inorgánico y otro orgánico. En la mayoría de los casos, la parte inorgánica brinda resistencia mecánica mientras que la parte orgánica proporciona la unión entre los bloques de construcción. Donde la mayoría de los iones metálicos o clústeres son metales de transición con diversas geometrías debido a la variabilidad de los estados de coordinación. Por otra parte, los ligandos orgánicos contienen haluros, cianuros,

moléculas orgánicas neutras y moléculas orgánicas aniónicas. Ambos componentes, orgánico e inorgánico, pueden formar estructuras que muestran gran flexibilidad y rotación de ligandos por las interacciones con las moléculas huéspedes. [Fn2] Entre las aplicaciones más importantes de los MOFs destacan el almacenamiento de gases (adsorción), fotoluminiscencia, actividad catalítica en reacciones orgánicas, activación de pequeñas moléculas (hidrogeno, metano, agua), separación de gases, conducción eléctrica, magnetismo, administración de medicamentos y una específica es la detección de explosivos trinitrotolueno (TNT).

Recién a mediados de la década de 1990 [4], es que el potencial de los ligandos basados en carboxilatos politópicos puente, comenzó a ser explorado. Ello fue debido a la capacidad de los carboxilatos para formar más de un enlace de coordinación y por la multidentidad (Figura 2), hecho que aumenta las posibilidades de generación de una estructura adecuada de coordinación.

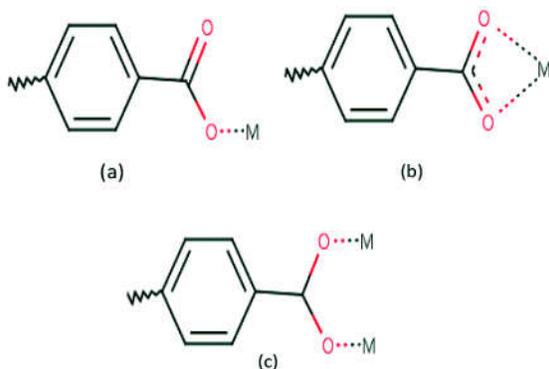


Figura 2. Esquema de coordinaciones comunes que presentan los ligandos carboxilato (a) monodentado, (b) bidentado o quelato y (c) bis-monodentado (M: Metal).

Dependiendo de las características de la geometría del carboxilato y los iones metálicos, este ligando puede adoptar diferentes disposiciones entre las cuales destacan la orientación syn-syn, anti-anti y syn-anti [5] (Figura 3).



Figura 3. Tipos de coordinación más comunes del formiato con metales (M).

Las buenas propiedades mecánicas de cobre [6] y su fácil obtención, han hecho que, junto con su aleación con estaño, el bronce, adquirieran tanta importancia que los historiadores han llamado Edad de Cobre y Edad de Bronce a dos periodos de la

Antigüedad. Con el desarrollo de la metalurgia, su uso perdió importancia relativa, aunque se continuó utilizando en monedas, campanas, cañones, etc. Fue a partir del siglo XIX, al descubrirse sus magníficas propiedades conductoras de electricidad, cuando se convirtió de nuevo en un metal estratégico. El cobre es el tercer metal más utilizado en el mundo y entre las aplicaciones industriales más importantes destacan, la fabricación de cables eléctricos, componentes electrónicos, de coches, camiones, trenes, barcos o monedas. En los sistemas biológicos, el cobre es un oligoelemento esencial para la vida humana, participa en la fotosíntesis, en la síntesis de glóbulos rojos, en el mantenimiento de los vasos sanguíneos, nervios, sistema inmunitario y huesos. Es un cofactor en una gran variedad de proteínas y enzimas en distintas localizaciones celulares.

El cobre puede adoptar la forma oxidada y reducida en procesos cíclicos, lo cual le hace adecuado para un amplio rango de enzimas que tienen funciones catalíticas. Es así que el cobre se puede encontrar en dos estados de oxidación, la forma reducida  $\text{Cu}^{1+}$  y la forma oxidada  $\text{Cu}^{2+}$ . La forma reducida  $\text{Cu}^{1+}$  tiene una configuración electrónica  $3d^{10}$ , lo que significa que es diamagnético y que puede formar complejos con disposiciones geométricas flexibles (tetraédricas, trigonales o lineales). La forma oxidada  $\text{Cu}^{2+}$  posee una configuración  $3d^9$ , por lo que es paramagnético y favorece conformaciones geométricas plano-cuadradas, pirámide-trigonal y cuadrado-piramidal o incluso geometrías octaédricas debido a la distorsión de Jahn-Teller.

Un MOF muy interesante el cual es conocido como HKUST-1[7]  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ ;  $\text{BTC}^{3-}$ = benceno-1,3,5-tricarboxilato] con un SBU  $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4]$  que presenta una estructura de rueda de paletas. En este material se observa ciertas posiciones que se denominan centros activos al liberar el solvente de dicha estructura, lo cual resulta importante para la coordinación con moléculas huésped (Figura 4).

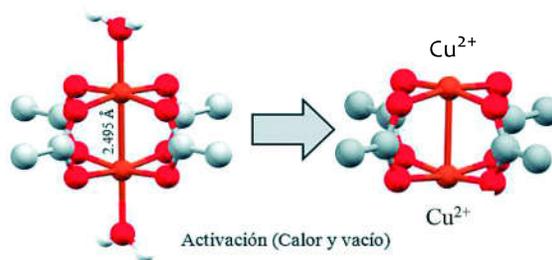


Figura 3. Vista de la unidad de construcción  $\text{Cu}_2$  rueda de paletas antes y después de la activación [7].

Sobre el HKUST-1, se han realizado numerosos estudios relacionados a la adsorción de gases llegando a demostrarse una preferente adsorción del  $\text{CO}_2$  frente al  $\text{CH}_4$  y al  $\text{N}_2$ . En 2013, Michael Fischer et

al. [8] realizaron estudio detallado de simulación molecular basada en la interacción de dos moléculas de agua sobre la superficie del MOF HKUST-1 y comparando los resultados mecano-cuánticos a través del método por *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT) utilizando el funcional B3LYP con el set de bases cc-pVDZ(-pp) y cc-PVTZ(-PP) con el método Moller-Plesset (MP2) haciendo uso de los funcionales M06-L, M06, B2PLYP-D, mPW2PLYP, LC-BP86, LC-PBE, wB97XD.

Entonces, la química computacional permite el estudio teórico y el entendimiento de las propiedades de diversas moléculas sea de forma interpretativa, reproduciendo un experimento y obteniendo un conocimiento detallado que permita explicar los resultados observados, o predictiva, estudiando modificaciones en la composición que permitan obtener las propiedades deseadas. propiedades electrónicas que permiten explicar sus diversas características y propiedades.

Actualmente, la química computacional es una rama de la química que hace uso de modelos matemáticos para simular las interacciones entre los átomos o moléculas de las sustancias y así, resolver problemas de naturaleza química. En este sentido, la química computacional está realizando aportes significativos en los últimos años en diversas áreas en especial en aspectos estructurales, dinámicos y de reactividad química. La aplicación de diversos métodos o formalismo a este desarrollo, siendo entre los más relevantes se encuentra la *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT). En este contexto, la química computacional posee una enorme cantidad de métodos teóricos de cálculos entre los cuales destacan los de la DFT, la que tomo mayor importancia a partir del año 1994 [9].

Justificado por los diversos métodos que permiten abordar diferentes tipos de moléculas con distinta naturaleza, pudiendo así estudiar la estructura y propiedades electrónicas, accediendo a explicar sus diversas características y propiedades.

#### A. *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT)

Esta teoría se basa en la determinación de la energía de un estado electrónico a partir de la densidad electrónica ( $\rho$ ). Consiste en la introducción la correlación electrónica usando funcionales, tomando en cuenta los teoremas de Hohenberg y Khon (1964). Sin embargo, Kohn y Sham, propusieron, que la energía electrónica consiste en una suma de varios términos:

$$E(\rho) = E^T(\rho) + E^{NE}(\rho) + E^J(\rho) + E^{XC}(\rho)$$

Donde  $E^T$  es la energía cinética electrónica,  $E^{NE}$  es la energía potencial de atracción núcleo electrón,  $E^J$  es el termino repulsión electrón-electrón y  $E^{XC}$  es

la energía de correlación de intercambio (debido a los efectos cuánticos en la interacción electrón-electrón). En el ámbito de la reactividad química [10-14] la DFT ha introducido los índices descriptores de reactividad química global y local. En el caso de los Descriptores Globales (Tabla 1) y (Tabla 3), ellos nos brindan información relacionada al comportamiento reactivo de una molécula. Estas cantidades globales se calculan de acuerdo con el teorema de Koopmans, a partir de las energías de los orbitales moleculares de frontera HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado). Por otra parte, los Descriptores locales (Tabla 2) y (Tabla 4) nos permiten diferenciar regiones moleculares y están asociados con la selectividad con la que ocurren algunas reacciones; entre estos tenemos a las funciones de Fukui, la dureza local y la electrofilicidad local.

**Tabla 1. Descriptores Globales**

Nombre	Descripción	Fórmula
Energía de ionización (EI)	Es una medida de la capacidad de una molécula para dar el correspondiente ion positivo.	$EI = -E_{homo}$
Afinidad Electrónica (AE)	Es una medida de la capacidad de una molécula para dar el correspondiente ion negativo.	$AE = -E_{lumo}$
Potencial Químico ( $\mu$ )	Es una medida de la resistencia a la pérdida de densidad electrónica.	$\mu = \frac{-(EI + AE)}{2}$
Gap ( $\Delta E$ )	Se define como la separación de energías entre el orbital HOMO y LUMO	$\Delta E = EI - AE$
Dureza ( $\eta$ )	Se considerada como la resistencia de una molécula para intercambiar densidad electrónica con el entorno	$\eta = \frac{(AE - EI)}{2}$
Blandura (S)	Se define como la inversa de la dureza química que describe la capacidad de un átomo grupo de átomos a recibir electrones	$S = \frac{1}{2\eta}$
Índice de electricidad ( $\omega$ )	Brinda una medida de la estabilización de energía de una molécula cuando adquiere una cantidad adicional de densidad electrónica del entorno.	$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$

**Tabla 2. Descriptores locales**

Nombre	Descripción	Fórmula
Funciones de Fukui	<ul style="list-style-type: none"> <li>ataques nucleofílicos</li> <li>ataques electrofílicos</li> <li>ataques radicalarios</li> <li>son las cargas del átomo k en su forma aniónica, neutra y catiónica respectivamente.</li> </ul>	$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N)$ $f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1)$ $f_k^0 = \frac{f_k^+ + f_k^-}{2}$ $q_k(N+1), q_k(N), q_k(N-1)$
Blandura local ( $S_k^\alpha$ )	S es la blandura y $f_k^\alpha$ es la función de Fukui como se definió anteriormente.	$S_k^+ = S f_k^+$ $S_k^- = S f_k^-$ $S_k^0 = S f_k^0$
Electrofilicidad local ( $\omega_k^\alpha$ )	$\omega$ , es la electrofilicidad y $\alpha = +, -$ y $0$ .	$\omega_k^\alpha = \omega f_k^\alpha$

**Tabla 3. Descriptores Globales**

Nombre	Descripción	Fórmula
Índice de nucleofilicidad	Es una medida de la nucleofilicidad de moléculas orgánicas complejas que presentan comportamientos electrofílicos y nucleófilos simultáneamente, se calcula a partir del potencial de ionización (I) de la molécula.	$N = I$
Poder de electroaceptación	Representa una medida de la tendencia de un sistema dado a aceptar la densidad electrónica.	$\omega^+ = \frac{A^2}{2(I-A)}$
Poder de electrodonación	Representa la tendencia de este sistema a donar densidad electrónica.	$\omega^- = \frac{I^2}{2(I-A)}$
Funciones de Parr	Se obtienen mediante el análisis de la densidad de spin atómico (ASD) del catión radical y el anión radical.	$P^-(r) = \rho_s^{rc}(r)$ Para ataques electrofílicos $P^+(r) = \rho_s^{ra}(r)$ Para ataques nucleofílicos
Índices globales de susceptibilidad electrofílica	Valores altos positivos de susceptibilidad electrofílica son característicos de sistemas moleculares altamente electrofílicos	$\Delta\theta^+$ $= \lim_{g \rightarrow 1} \left( \frac{\partial \theta^+}{\partial N} \right)_{\mathcal{N}(r)}$ $= \frac{1}{2} \frac{(\mu_0^+)^2 \gamma^+}{(\eta^+)^2} - \mu_0^+$

Índices globales de susceptibilidad nucleofílica	valores altos positivos de susceptibilidad nucleofílica son característicos de sistemas moleculares altamente nucleofílicos.	$\Delta\theta^+$ $= \lim_{g \rightarrow 1} \left( \frac{\partial \theta^+}{\partial N} \right)_{\mathcal{N}(r)}$ $= 6 \frac{\gamma^-}{(\mu_0^-)^2} - 4 \frac{(\eta^-)^2}{(\mu_0^-)^3}$
El Poder electrofílico global	Los valores altos de poder electrofílico global son característicos de especies altamente electrofílicas.	$\phi^+ = \frac{1}{2} \frac{(\mu_0^+)^2}{\eta^+}$
El Poder nucleofílico global	Los sistemas electrónicos con mayor poder nucleofílico serán los que exhiban valores positivos pequeños de poder electro-donador instantáneo $\omega_i^-$	$\omega_i^- = \frac{1}{2} \frac{(\mu_0^-)^2}{\eta^-} (\alpha^-)^2$

**Tabla 4. Descriptores Locales**

Nombre	Descripción	Fórmula
Electrofilicidad relativa	Se utiliza para localizar los sitios reactivos preferibles electrofílicos, para el estudio de la reactividad intermolecular.	$S_k^+ / S_k^-$
Nucleofilicidad relativa	Se utiliza para localizar los sitios reactivos preferibles nucleófilos, para el estudio de la reactividad intermolecular.	$S_k^- / S_k^+$
Electrofilicidad local	Estos índices permiten la distribución de la electrofilicidad y nucleofilicidad global en los sitios atómicos. El análisis de estos índices permite la caracterización de los centros más electrofílicos y nucleofílicos respectivamente, en la molécula.	$\omega_k = \omega \cdot f_k^+$
Nucleofilicidad local		$N_k = N \cdot f_k^+$
Funciones locales de Parr	Cada ASD condensado en los diferentes átomos del catión radical y anión radical proporcionan las funciones nucleofílicas ocales $P_k^-$ y electrofílicas $P_k^+$ de Parr.	$P_k^-$ Para ataques electrofílicos $P_k^+$ Para ataques nucleofílicos
Índice de electrofilicidad local (Parr)	Los índices locales de electrofilicidad y nucleofilicidad, que están asociados con los centros más electrofílicos y más nucleofílicos en una molécula.	$\omega_k = \omega \cdot P_k^+$
Índice de nucleofilicidad local (Parr)		$N_k = N \cdot P_k^+$

Superdelocalizabilidad electrofílica	Para el átomo x, del i-ésimo orbital molecular (MO) ocupado. Un valor más negativo de $S_x^E(i)$ indica una mayor capacidad del átomo x para interactuar con los electró-	Índice de Fukui de un átomo/MO dividido por la energía MO correspondiente $S_x^E(i) = \frac{F_x(i)}{E_i}$
Superdelocalizabilidad electrofílica total	filos a través del i-ésimo MO. La misma interpretación es válida $S_x^E$ .	$S_x^E = \sum_{i=1}^{HOMO} \frac{F_x(i)}{E_i}$
Superdelocalizabilidad nucleofílica	Para el átomo x, del j-ésimo orbital molecular (MO) desocupado. Un alto valor de $S_x^N(j)$ , indica una mayor capacidad del átomo x para interactuar con los nucleó-	Índice de Fukui de un átomo/MO dividido por la energía MO correspondiente $S_x^N(j) = \frac{F_x(j)}{E_j}$
Superdelocalizabilidad nucleofílica total	filos a través del j-ésimo MO. Lo mismo sucede para $S_x^N$ .	$S_x^N = \sum_{i=LUMO}^N \frac{F_x(j)}{E_j}$
El Poder electrofílico local	Presentaran valores positivos altos en las regiones del sistema donde exista un mayor poder electrofílico.	$\Delta\phi^+(r)$ $= \lim_{\alpha^+ \rightarrow 1} \left( \frac{\partial \phi_i^+(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}$ $= -\frac{1}{2} \left[ \frac{\gamma^+(\mu_0^+)^2}{(\eta^+)^2} + 2\mu_0^+ \right] f(r)$ $+ \frac{1}{2} \frac{(\mu_0^+)^2}{\eta^+} \cdot f^{(2)}(i)$
El poder nucleofílico local	Presentaran valores negativos altos en las regiones del sistema donde existe un mayor poder nucleofílico.	$\Delta\phi^-(r)$ $= \lim_{\alpha^- \rightarrow 1} \left( \frac{\partial \phi_i^-(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}$ $= \frac{2}{(\mu_0^-)^2} \left[ \gamma^- + \frac{2(\eta^-)^2}{\mu_0^-} \right] \cdot f(r)$ $+ \frac{2\eta^-}{(\mu_0^-)^2} \cdot f^{(2)}(r)$

### 3. PARTE COMPUTACIONAL

La información cristalográfica de la estructura utilizada en este trabajo se encuentra en la Base de Datos de Estructuras de Cambridge (CSD) que es, a la fecha registrada el 6 de enero del año 2016, una colección de 811138 estructuras cristalinas experimentales de difracción de rayos X y neutrones para las moléculas orgánicas y organometálicas. Es sostenida por el Centro de Datos Cristalográficos de Cambridge (CCDC) y crece aproximadamente un 10%

por año. La CSD no sólo contiene información sobre la geometría molecular, sino también sobre la forma en que las moléculas se empaquetan en estado sólido.

El nombre del clúster de cobre que se calculó es hexaquis(m<sub>2</sub>-Benzoato-O,O')-hexa-cobre(I), cuya fórmula química es [Cu<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>], que en adelante se nombrará como ASEDEI (por su código de referencia en la CSD). Los cálculos se realizaron con el programa Q-Chem, utilizando la interfaz gráfica de Spartan 14 versión 1.1.4 y el método de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con el funcional híbrido B3LYP (mezcla del funcional de intercambio de Becke de 3 parámetros (B3), que definen el tipo de combinación, con el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr (LYP), y el set de bases LACVP, que es una combinación exitosa del set de bases 6-31G con el set de bases de core efectivo LANL2DZ. Específicamente los átomos de H - Ar se describen con el set de bases 6-31G (o 6-31G\*, 6-31+G\*\*, etc) mientras que los átomos más pesados se modelan mediante el set de bases de LANL2DZ.

El programa Q-chem usa un conjunto de algoritmos para la optimización de la geometría, que fueron escritos por Jon Bakery, conocidos colectivamente como OPTIMIZE, el cual se inicia como una solución a una serie de Taylor aproximada

$$\frac{dE(x_0 + h)}{dh} = \frac{dE(x_0)}{dx} + \frac{d^2E}{dx_1 dx_2} h + t. i \quad (1)$$

t.i: términos ignorados

A esta etapa de donde provienen todos los algoritmos de optimización de geometría, en la química cuántica se le conoce como etapa de Newton-Raphson

$$h = H^{-1} \times g \quad (2)$$

Donde los componentes son:

$$\frac{dE}{dx} = g(\text{vector gradiente}) \quad (3)$$

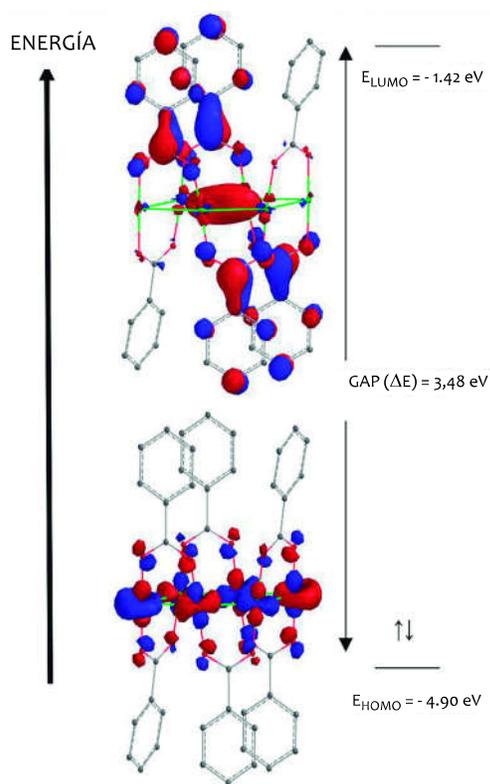
$$\frac{d^2E}{dx_1 dx_2} = H(\text{matriz Hessiana}) \quad (4)$$

El algoritmo utilizado por Q-Chem utiliza un paso mejor para determinar los vectores propios de la Hessiana que es el siguiente:

$$h = \sum_i \frac{-F_i}{(b_i - \lambda)} u_i \quad (5)$$

Esto es capaz de guiar la búsqueda de distancia de la región de corriente hacia un punto estacionario con las características requeridas. El algoritmo utiliza el enfoque de la función racional que utiliza la siguiente ecuación.





Los orbitales moleculares de frontera (FMO), los cuales sirven para predecir los centros de reactividad química muestran que la distribución mayor contribución al orbital HOMO (Figura 7) se localiza en los centros metálicos, principalmente en los átomos de  $\text{Cu}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{A}$ , lo cual indica que estos átomos serían los preferidos para un ataque electrofílico; mientras que en el orbital LUMO (Figura 7) se observa que la mayor contribución se localiza entre los carbonos carboxílicos (mayor superficie del LUMO) y los carbonos alfa (menor superficie del LUMO) de los ligandos carboxilato, lo cual indica que estos átomos serían los sitios más propensos para el ataque de un nucleófilo.

Figura 7. Orbitales moleculares de frontera (FMO) del ASEDEI.

TABLA 5. PARÁMETROS DE REACTIVIDAD GLOBAL OBTENIDOS USANDO EL MÉTODO B<sub>3</sub>LYP/6-31G\*

Parámetros	eV	kJ	Hartree	Nm
HOMO	-4,90557	-7,85970E-22	-1,80276E-01	-
LUMO	-1,42039	-2,27575E-22	-5,21983E-02	-
Potencial de ionización (EI)	4,90557	7,85970E-22	1,80276E-01	6,08193E+03
Afinidad electrónica (AI)	1,42039	2,27575E-22	5,21983E-02	1,76100E+03
Gap de energía(ΔE)	3,48518	5,58396E-22	1,28078E-01	4,32093E+03
Dureza global (η)	1,74259	2,79198E-22	6,40390E-02	-
Blandura global (i)	0,57386	9,19436E-23	2,10889E-02	-
Potencial químico (μ)	-3,16298	-5,06773E-22	-1,16237E-01	-
Indice de electrofilicidad (ω)	2,87057	4,59922E-22	1,05491E-01	-

TABLA 6. PARÁMETROS DE REACTIVIDAD LOCAL DE LOS PRINCIPALES ÁTOMOS

Átomos	$\Delta f_k$	$f_k^0$	$S_k^+$	$S_k^-$	$S_k^0$	$\omega_k^+$	$\omega_k^-$	$\omega_k^0$	
1	Cu1	0.01400	-0.05800	-0.02927	-0.03730	-0.03328	-0.14640	-0.18659	-0.16649
2	Cu2	0.05500	-0.07450	-0.02697	-0.05853	-0.04275	-0.13492	-0.29280	-0.21386
3	Cu3	0.06000	-0.07900	-0.02812	-0.06255	-0.04533	-0.14066	-0.31289	-0.22677
10	C1	-0.01200	-0.01000	-0.00918	-0.00230	-0.00574	-0.04593	-0.01148	-0.02871
13	C4	0.00300	0.00250	0.00230	0.00057	0.00143	0.01148	0.00287	0.00718
14	C5	0.00100	0.00250	0.00172	0.00115	0.00143	0.00861	0.00574	0.00718
15	C6	0.00000	0.00400	0.00230	0.00230	0.00230	0.01148	0.01148	0.01148
27	H6	-0.00800	0.00300	-0.00057	0.00402	0.00172	-0.00287	0.02009	0.00861
48	Cu3A	0.06000	-0.07900	-0.02812	-0.06255	-0.04533	-0.14066	-0.31289	-0.22677
55	C1A	-0.01200	-0.01000	-0.00918	-0.00230	-0.00574	-0.04593	-0.01148	-0.02871
58	C4A	0.00300	0.00250	0.00230	0.00057	0.00143	0.01148	0.00287	0.00718
60	C6A	0.00000	0.00400	0.00230	0.00230	0.00230	0.01148	0.01148	0.01148
72	H6A	-0.00800	0.00300	-0.00057	0.00402	0.00172	-0.00287	0.02009	0.00861

La Tabla 7 muestra en resumen la reactividad para ataques de especies nucleofílicas, electrofílicas y radicalarias sobre la estructura ASEDEI, según los diferentes índices calculados.

TABLA 7. INTERPRETACIÓN DE LOS VALORES DE LOS ÍNDICES DE REACTIVIDAD LOCAL

Índice	Tipo de Sitio para ataque	Átomo (s)	Valor del índice
$\Delta f_k$	Nucleofílico	Cu3 y Cu3A	0.06000
	Electrofílico	C1 y C1A	-0.01200
$f_k^+$	Nucleofílico	C4 Y C4A	0.00400
$f_k^-$	Electrofílico	H6 y H6A	0.00700
$f_k^0$	Radicalario	C6 y C6A	0.00400
$S_k^+$	Nucleofílico	C4, C6, C4A y C6A	0.00230
$S_k^-$	Electrofílico	H6 y H6A	0.00402
$S_k^0$	Radicalario	C6 y C6A	0.00230
$\omega_k^+$	Nucleofílico	C4, C6, C4A y C6A	0.01148
$\omega_k^-$	Electrofílico	H6 y H6A	0.02009
$\omega_k^0$	Radicalario	C6 y C6A	0.01148

## 5. CONCLUSIONES

Los cálculos químico cuánticos, utilizando el método DFT-B3LYP/6-31G\*, han sido realizados sobre la estructura del ASEDEI, para investigar sus propiedades electrónicas y reactividad química en un intento de elucidar el comportamiento reactivo de esta, con la finalidad de tener información preliminar acerca del MOF pertinente para estudios posteriores.

El cálculo de los índices globales y locales de la reactividad permitió analizar el comportamiento reactivo y selectivo de la estructura del ASEDEI.

La disponibilidad de un gran número de descriptores teóricos proporciona diversas fuentes de información química útiles para comprender mejor las relaciones entre la estructura molecular y la evidencia experimental.

## AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de este trabajo tuvo el apoyo de los profesores Aldo Javier Guzmán Duxtan y Juan Ladislao Arroyo Cuyubamba, que nos brindaron su asesoría para la realización del mismo.

Al Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad (Innovate Perú), por los financiamientos otorgados al Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales para la Innovación Tecnológica (LQCNMIT) a través de los Proyectos N°135-FINCYT-IB-2013, Proyecto N° 357-PNICP-PIBA-2014 y al Vicerrectorado de Investigación de la UNMSM a través del Proyecto CON-CON 160701031.

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

**Clúster:** es un conjunto de átomos o moléculas enlazadas que tienen un tamaño intermedio entre una molécula y un sólido.

**Ligandos orgánicos polifuncionales:** son ligandos orgánicos que pueden contener por ejemplo haluros, cianuros, moléculas orgánicas neutras y moléculas orgánicas aniónicas. **Sitios activos:** son aquellas posiciones o zonas donde la molécula muestra un carácter reactivo.

**MOF:** son una clase de materiales híbridos microporosos definidos como redes extendidas, conformados por iones metálicos unidos mediante enlaces covalentes coordinados con ligandos orgánicos polifuncionales, formando estructuras en 1D, 2D y 3D. se caracterizan por presentar áreas superficiales grande y cavidades vacías.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Montoro Cano, "Polímeros de coordinación porosa avanzados con aplicaciones medioambientales," Tesis doctoral. Dep. Química inorgánica, Universidad de Granada, Granada, 2013 [En línea]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10481/29965>
- [2] C. Serre et al., "Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores," *Chem. Commun.*, vol. 100, no. 27, pp. 2820–2822, my. 2007. doi: 10.1039/b704325b
- [3] O. M. Yaghi y H. Li, "Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 41, pp. 10401–10402, my. 1995. doi: 10.1021/ja00146a033
- [4] M. Eddaoudi y J. F. Eubank, "Insight into the Development of Metal-Organic Materials (MOMs): At Zeolite-Like Metal-Organic Frameworks (ZMOFs)," en *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*, 2010, pp. 37-89. doi: 10.1002/9780470606858.ch2
- [5] X. Y. Wang, L. Gan, S. W. Zhang, y S. Gao, "Perovskite-like metal formates with weak ferromagnetism and as precursors to amorphous materials," *Inorg. Chem.*, vol. 43, no. 15, pp. 4615–4625, 2004. doi: 10.1021/ico498081
- [6] J. González García, "Química de coordinación catiónica y aniónica de nuevos poliazareceptores politópicos," Tesis doctoral. Dep. Química inorgánica, Universidad de València, València, 2013 [En línea]. Disponible en: <http://roderic.uv.es/handle/10550/26299>
- [7] M. Fischer y M. Fröba, "Modeling the Adsorption of Small Molecules at Coordinatively Unsaturated Metal Sites: Density Functional Theory and Molecular Mechanics Approaches" en *Metal-Organic Frameworks: Materials Modeling towards Engineering Applications*, 2015, pp. 113-174 doi: 10.1201/b18039-4
- [8] J. Toda, M. Fischer, M. Jorge, y J. R. B. Gomes, "Water adsorption on a copper formate paddlewheel model of CuBTC: A comparative MP2 and DFT study," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 587, pp. 7–13, sep. 2013. doi: 10.1016/j.cplett.2013.09.049
- [9] F. J. Devlin, J. W. Finley, P. J. Stephens, and M. J. Frisch, "Ab-Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular-Dichroism Spectra Using Density-Functional Force-Fields - a Comparison of Local, Nonlocal, and Hybrid Density Functionals," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 46, pp. 16883–16902, jun. 1995. doi: 10.1021/j100096a001
- [10] H. Chermette, "Chemical reactivity indexes in density functional theory," *J. Comput. Chem.*, vol. 20, pp. 129–154, agto. 1999. doi: 10.1002/(SICI)1096-987X(19990115)20:1<129::AID-JCC13>3.0.CO;2-A
- [11] J. S. Gómez Jeria, "A New Set of Local Reactivity Indices within the Hartree - Fock - Roothaan and Density Functional Theory Frameworks," *Can. Chem. Trans.*, vol. 1, no. 1, pp. 25–55, mzo 2013. doi: 10.13179/canchemtrans.2013.01.01.0013
- [12] L. R. Domingo, M. Ríos-Gutiérrez, y P. Pérez, "Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity," *Molecules*, vol. 21, no. 6, jun. 2016. doi: 10.3390/molecules21060748
- [13] S. Figueredo López, M. Páez Meza, y F. Torres Hoyos, "Desarrollo de Los Índices De Susceptibilidad Electrofilica Y Nucleofilica," *Rev. la Soc. Química del Perú*, vol. 82, no. 2, pp. 232–244, jun. 2016.
- [14] S. F. Figueredo, M. S. Páez y J.-W. Song, "Desarrollo de los índices de poder electrofílico y nucleofílico dentro del marco conceptual de la teoría del funcional de la densidad," *Quim. Nova*, Vol. 39, no. 7, pp. 817-824, jun. 2016 doi: 10.5935/0100-4042.20160097
- [15] Spartan'14, Wavefunction, Inc. Irvine, CA