

I ESTUDIO TEORICO DE COMPUESTOS  
ORGANOMETALICOS DE Mn CON METODOS DE  
ESTRUCTURA ELECTRONICA y

II DETERMINACION PRECISA DE  
FRECUENCIAS VIBRACIONALES IR EN ETANO Y  
SUS ESPECIES DEUTERADAS.

Tesis que presenta :

**Juan Carlos Ramírez García**

Para obtener el grado de Maestro en Química:

Con la asesoría del:

**Dr. Rodolfo Octavio Esquivel Olea**

Realizada en el Area de Química Cuántica del  
Departamento de Química de la  
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

México, D.F.

Octubre de 1995

Este trabajo de Tesis fué realizado, en el Area de Química Cuántica de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, bajo la Asesoría del **Dr. Rodolfo Octavio Esquivel Olea**, con apoyo financiero de CONACyT registro 83537.

# INDICE

<b>1 INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>2 FUNDAMENTOS TEORICOS</b>	<b>5</b>
2.1 Ecuación de Schrödinger Independiente del Tiempo	5
2.2 Operador Hamiltoniano Molecular	6
2.3 La aproximación de Born-Oppenheimer	7
2.4 Orbitales Moleculares	8
2.5 La Antisimetría o Principio de Exclusión de Pauli	9
2.6 Conjuntos de Bases	10
2.7 Principio Variacional	12
2.8 Las Ecuaciones de Hartee-Fock-Roothaan-Hall	12
2.9 Métodos de Capa Abierta	14
2.10 Métodos Post-Hartee-Fock	14
2.11 Método de Interacción de Configuración (CI)	14
2.11.1 Expansión Completa en el Método CI (Full CI)	15
2.11.2 Expansión Truncada en el Método CI	16
2.12 Teoría de Perturbaciones de Moller-Plesset	17
2.13 Densidad Electrónica	21
2.14 Teoría de Información y Principio de Jaynes	22
2.15 Mecánica Molecular	23
2.15.a Estiramiento de Enlace	23
2.15.b Variación del Angulo	23
2.15.c Angulos Torsionales	24
2.15.d van der Waals	25
2.15.e Electroestático	25
<b>3 COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE MANGANESO</b>	<b>26</b>
3.1 Introducción	26
3.2 Antecedentes	27
3.2.1 Cálculos teóricos de derivados del ( $\eta^5$ -pentadienil)tricarbonilmanganeso	28
3.3 Motivación	30
3.4 Infraestructura de Cómputo	31
3.5 Objetivos	32

---

3.6 Metodología Teórica	32
3.6.1 Modelamiento y Visualización Gráfica	33
3.6.1 Cálculos de la Densidad Electrónica a Nivel Hartree-Fock	38
3.6.2.1.a Estructura 3b (2-piperidil-2-4- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso. Datos de rayos-X	38
3.6.2.1.b Estructura 3b modelada con Spartan	41
3.6.2.1.c Estructura 3b optimizada con la base STO-3g	43
3.6.2.1.d Estructura 3b optimizada con la base 3-21g	44
3.6.2.2 Isómeros de (2-piperidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso	45
3.6.2.3 Estructura 3a (2-pirrolidil-2-4- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso	48
3.6.2.4 Isómeros de (2-pirrolidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso	51
3.6.2.5 Estructura 4c (2-difenilfosfin-3-5- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso	54
3.6.2.6 Estructura 5c (2-difenilfosfin-4-6- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso	56
3.6.2.7 Isómeros del (2-difenilfosfin- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso	58
3.6.3 Cálculo de la Entropía	61
3.6.3.1 Entropía de las estructuras isoméricas del (2-piperidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso	61
3.6.3.2 Entropía de las estructuras isoméricas del (2-pirrolidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso	62
3.6.3.3 Entropía de la estructura 4c (2-difenilfosfin-3-5- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso	63
3.6.3.4 Entropía de la estructura 5c (2-difenilfosfin-4-6- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso	64
3.6.3.5 Entropía de las estructuras isoméricas del (2-difenilfosfin- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso	64
3.7 Conclusiones	66
<b>4 FRECUENCIAS VIBRACIONALES DE INFRARROJO DE LOS ETANOS</b>	<b>67</b>
4.1 Introducción	67
4.2 Resultados y Discusión	70
4.3 Conclusiones	75
<b>5 CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>76</b>
<b>6 BIBLIOGRAFIA</b>	<b>77</b>

## INTRODUCCION

Al final del siglo XIX, tres tipos de observaciones pusieron de manifiesto que la mecánica clásica no podía explicar correctamente fenómenos a nivel molecular y atómico tales como; la radiación del cuerpo negro, el efecto fotoeléctrico y la espectroscopia atómica [1-5].

En 1911 Ernst Rutherford propuso su modelo planetario del átomo, en el que los electrones giran alrededor del núcleo en diferentes órbitas, igual que los planetas alrededor del sol. Sin embargo de acuerdo a la teoría electromagnética clásica, una partícula acelerada y con carga electrostática, irradia energía en forma de ondas electromagnéticas, y ya que los electrones están cargados y constantemente acelerados, deberían perder energía por irradiación cayendo al núcleo hasta colapsarse [2,3,5].

Niels Bohr en 1913, propuso aplicar el concepto de cuantización al átomo de hidrógeno, para justificar el comportamiento de los electrones en el átomo y evitar el colapso. Esta teoría funciona muy bien para el hidrógeno, pero no predice los espectros de átomos con más de un electrón. Fue Albert Einstein con la explicación del efecto fotoeléctrico y Max Planck con la explicación del fenómeno de la radiación del cuerpo negro, quienes dieron paso a una nueva teoría que explica la discontinuidad en el comportamiento de las partículas microscópicas superando los obstáculos que la mecánica clásica no pudo resolver. El siguiente paso hacia la nueva teoría fue dado por Louis de Broglie en 1924, quien asoció un comportamiento ondulatorio a cualquier partícula [6]. En 1927 Davison y Germer hicieron el primer estudio de los patrones de difracción de electrones reflejados en un cristal, comprobando así la ecuación de de Broglie. Fueron las contribuciones de Einstein, Planck y de de Broglie, principalmente, las que dieron lugar a una teoría general que explica satisfactoriamente los fenómenos físicos a nivel microscópico, conocida ahora como *Teoría o Mecánica Cuántica*.

En 1922 Stern y Gerlach demostraron que el comportamiento de los átomos de metales alcalinos calentados hasta emitir radiación, distaba mucho de tener un comportamiento clásico, ya que la emisión de este

calentamiento produce dos líneas, fenómeno asociado en la teoría cuántica al espín o momento angular intrínseco del electrón [7].

En sus principios, la mecánica cuántica fue desarrollada desde dos marcos conceptuales diferentes aunque completamente equivalentes. En 1926, Erwin Schrödinger aplicó la mecánica ondulatoria al movimiento electrónico basándose en las ideas de de Broglie. Werner Heisenberg, por otra parte, desarrolló una formulación matricial obteniendo los mismos resultados de Schrödinger. Posteriormente Paul Dirac y John von Neumann, demostraron que los enfoques de Heisenberg y Schrödinger eran equivalentes [2,7].

Schrödinger construyó una ecuación basada en la mecánica ondulatoria y las ideas de Einstein, Planck y de Broglie, la cual permite determinar los estados posibles de un sistema atómico o molecular.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad 1.1$$

La solución a esta ecuación  $\Psi$ , se conoce como *función de onda* y permite determinar completamente la información contenida en cualquier sistema electrónico; sin embargo resolver esta ecuación exactamente sólo es posible para unos cuantos sistemas atómicos (átomos hidrogenoides), moleculares (iones de hidrógeno) y en varios sistemas modelo [1,8]. En la práctica la ecuación de Schrödinger puede resolverse empleando una serie de métodos y modelos que permiten obtener una muy buena aproximación a las propiedades físicas de cualquier sistema [4].

Existen dos grandes metodologías que permiten aplicar la mecánica cuántica a problemas de interés químico y biológico. En la primera, se resuelve la ecuación de Schrödinger a primeros principios, sin quitar atributos a la teoría aunque empleando técnicas de aproximación para poder resolver dicha ecuación. Estos métodos son entonces llamados *ab initio* y permiten obtener, en principio, los resultados más confiables y precisos aunque pueden resultar inmanejables para sistemas de un gran número de átomos y electrones, aún con las computadoras más veloces.

En la segunda metodología, se establece un cierto nivel de aproximación a la teoría, resultante de despreciar o parametrizar ciertos efectos o contribuciones con la finalidad de reducir la complejidad de las ecuaciones que surgen en los métodos *ab initio*, permitiendo de esta manera su aplicación en sistemas mucho más complejos o en aquellos casos en donde la precisión no es un requisito indispensable. Por lo general en estos métodos, conocidos como *semiempíricos*, se ajusta el

método en una serie de sistemas con ciertas características, determinando parámetros de acuerdo a datos experimentales bien conocidos.

Es la *Química Cuántica* la que proporciona el marco teórico y conceptual que permite elucidar e interpretar la mayoría de los fenómenos de interés químico. A pesar de que los fundamentos básicos de esta disciplina científica fueron completamente desarrollados desde la primera mitad del siglo XX, su aplicación práctica ha dependido casi completamente del desarrollo tecnológico de las computadoras de alta velocidad y gran capacidad de almacenamiento de información. De esta forma, hasta la última década en que las supercomputadoras y estaciones de trabajo de alto rendimiento han sido más accesibles a los investigadores, ha permitido un desarrollo sorprendentemente acelerado de la química cuántica. La validez de sus postulados ha sido probada exitosamente en una gran variedad de sistemas atómicos y moleculares, determinando con gran precisión muchas de sus propiedades y en coincidencia con los datos experimentales. Sus métodos de cálculo están siendo aplicados a sistemas electrónicos cada vez mayores, de interés biológico y tecnológico. Es así que actualmente la gran utilidad e interés de esta ciencia, radica en el diseño y el desarrollo de nuevos materiales.

En síntesis la aplicación de los principios de la mecánica cuántica a problemas químicos, ya sea por medio de métodos *ab initio* o *semiempíricos*, ha revolucionado el campo de acción de la química; tanto que actualmente, la comprensión del enlace químico, los fenómenos espectroscópicos, reactividades moleculares y otros fenómenos, dependen del conocimiento de la estructura electrónica de átomos y moléculas. Esta química moderna está dando lugar a una nueva forma de analizar los fenómenos químicos, con una capacidad de comprensión mucho más profunda y con un gran valor predictivo, accesible aún para los químicos no especialistas en el campo. Estos aspectos aunados a la gran capacidad de cómputo científico que puede ser adquirida a un costo relativamente bajo, ha proporcionado un vertiginoso desarrollo de la química cuántica en los últimos años. Por otra parte, debemos considerar que un número cada vez mayor de químicos dedicados a la investigación experimental, están incorporando estudios teóricos entre un conjunto de herramientas disponibles para caracterizar sus compuestos. Más significativo aún, es tomar en cuenta las ventajas que ofrecen los cálculos teóricos, ya que no están sujetos a las consideraciones prácticas del laboratorio, pudiendo manejar aniones, cationes, intermediarios de reacción, radicales libres y compuestos difíciles de aislar, estados excitados hipotéticos, arreglos moleculares, moléculas altamente

deformadas, etcétera; convirtiendo a la computadora en un ambiente único para la experimentación y en una herramienta invaluable para el químico moderno.

En el espíritu antes expuesto se ha desarrollado el presente trabajo de investigación de Tesis de Maestría, aplicando los métodos de la química cuántica al estudio de compuestos organometálicos de manganeso, en una primera parte, y en el estudio espectroscópico de especies deuteradas de etano en la segunda parte. Ambos problemas forman parte de proyectos de investigación de distinguidos investigadores en las áreas experimentales de química inorgánica y de catálisis, respectivamente. De esta forma, consideramos que a pesar de que los resultados de nuestros estudios son teóricos, el trabajo está dirigido a los no especialistas en la materia a quienes intentamos mostrar la aplicabilidad de este tipo de estudios y quienes, en última instancia, juzgarán la utilidad de este trabajo. De resultar así se habrán cumplido los objetivos de la presente tesis.

## FUNDAMENTOS TEORICOS

De acuerdo a la mecánica cuántica, el comportamiento temporal de cualquier sistema electrónico se puede determinar completamente al resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Sin embargo, en química cuántica las propiedades más útiles dependen exclusivamente de la densidad de probabilidad, cantidad que no depende del tiempo. Por lo tanto es suficiente considerar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [8].

### 2.1 Ecuación de Schrödinger Independiente del Tiempo

Los electrones presentan un comportamiento dual, de onda-partícula. Estas ondas de materia pueden estudiarse mediante la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\left\{ V(\vec{r}) - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \right\} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad 2.1$$

la cual al resolverla describe el estado de un sistema electrónico. [1,7,8]. En la ecuación  $\Psi$  es la función de onda,  $m$  es la masa de la partícula,  $h$  es la constante de planck,  $E$  es la energía de la partícula,  $V$  es la energía potencial de la partícula, y el operador  $\nabla^2$  es:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad 2.2$$

De las ecuaciones 1.1 y 2.1 se observa que :

$$\hat{H} = \left( V(\vec{r}) - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \right) \quad 2.3$$

En el potencial  $V(\vec{r})$  de la ecuación anterior se incorporan efectos tales como las interacciones núcleo-electrón, núcleo-núcleo y electrón-electrón, además de otros potenciales externos. La densidad de probabilidad de la partícula es  $\Psi^*$  que es el complejo conjugado de la función de onda y se puede expresar como  $|\Psi|^2$ .

La energía y todas las demás propiedades de un átomo o molécula se determinan resolviendo la ecuación de Schrödinger, obteniendo la función de onda  $\Psi$ , la cual determina la densidad de probabilidad  $|\Psi|^2$ , cantidad relacionada a la mayoría de las propiedades del sistema. Es importante mencionar que el Hamiltoniano de la ecuación 2.3 corresponde a la descripción no-relativista del sistema; para incorporar estos efectos es necesario incluir otros términos en  $\mathbf{H}$ .

## 2.2 Operador Hamiltoniano Molecular

Para un sistema molecular,  $\Psi$  es una función de las posiciones de los electrones y los núcleos dentro de una molécula. Las posiciones de ambas partículas las representaremos como  $\vec{r}$  y  $\vec{R}$  respectivamente. Donde  $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$ , y cada núcleo es considerado como una sola partícula individual.

El Hamiltoniano es el operador compuesto de la energía cinética y potencial,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad 2.4$$

La energía cinética es la suma de  $\nabla^2$  sobre todas las partículas del sistema:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad 2.5$$

La energía potencial corresponde a la repulsión coulombica entre pares de entidades cargadas, núcleos y electrones. Considerando a cada núcleo como una sola entidad tenemos:

$$V = \sum_i \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad 2.6$$

Donde  $\Delta r_{jk}$  es la distancia entre las dos partículas,  $e_j$  y  $e_k$  que son las cargas de las partículas  $j$  y  $k$ . Para un electrón la carga es  $-e$  y para el núcleo es  $Ze$ , donde  $Z$  es el número atómico, por lo que la ecuación 2.6 quedará como :

$$V = - \sum_i^{\text{elec}} \sum_I^{\text{nuc}} \left( \frac{z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i^{\text{elec}} \sum_{j < i} \left( \frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I^{\text{nuc}} \sum_{J < I} \left( \frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta R_{IJ}} \right) \quad 2.7$$

En esta ecuación, el primer término corresponde a la atracción electrón-núcleo, el segundo a la repulsión electrón-electrón y el tercero a la repulsión núcleo-núcleo.

### 2.3 La aproximación de Born-Oppenheimer

Esta aproximación es la primera de muchas utilizadas para resolver la ecuación de Schrödinger, consiste en simplificar el problema general molecular, separando los movimientos de los núcleos y de los electrones, siendo esto razonable ya que la masa del núcleo es cientos de veces más grande que la del electrón, por lo tanto el núcleo se mueve mucho más lentamente que los electrones, y éstos reaccionan instantáneamente a los cambios de la posición nuclear. Por lo tanto la distribución electrónica en un sistema molecular depende de las posiciones de los núcleos y no de sus velocidades. Visto de otra forma, los electrones *ven* al núcleo fijo, y el movimiento de los electrones se sujeta al campo del núcleo fijo.

El Hamiltoniano completo para un sistema molecular puede escribirse como:

$$\hat{H} = T^{\text{elec}}(\vec{r}) + T^{\text{nuc}}(\vec{R}) + V^{\text{nuc-elec}}(\vec{R}, \vec{r}) + V^{\text{elec}}(\vec{r}) + V^{\text{nuc}}(\vec{R}) \quad 2.8$$

Esta aproximación permite resolver las dos partes del problema de manera independiente, por lo cual podremos construir un Hamiltoniano que no contenga el término de la energía cinética correspondiente a los núcleos.

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{elec}} = & -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{elec}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{\text{elec}} \sum_I^{\text{nuc}} \left( \frac{z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right) \\ & + \sum_i^{\text{elec}} \sum_{j < i} \left( \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_I^{\text{nuc}} \sum_{J < I} \left( \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \end{aligned} \quad 2.9$$

Aquí las constantes físicas fundamentales se eliminan al considerar, unidades atómicas.

Este Hamiltoniano se usa en la ecuación que describe el movimiento de los electrones en el campo de un núcleo fijo.

$$\hat{H}^{elec} \Psi^{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E^{ef}(\vec{R}) \Psi^{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad 2.10$$

Resolviendo ésta ecuación para la función de onda electrónica se obtendrá  $E^{ef}$  la función potencial nuclear efectiva. Depende de las coordenadas nucleares y describe la superficie de la energía potencial para el sistema.

De este mismo modo  $E^{ef}$  es usado como el potencial en el Hamiltoniano nuclear

$$\hat{H}^{nuc} = T^{nuc}(\vec{R}) + E^{ef}(\vec{R}) \quad 2.11$$

Este hamiltoniano es usado en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear, y describe los estados vibracionales, rotacionales y translacionales del núcleo. Al resolver la ecuación se obtiene una predicción del espectro vibracional de la molécula. En adelante se tratará el problema electrónico, omitiendo los subíndices que los diferencian del núcleo.

La densidad de probabilidad para una partícula se describe como  $|\Psi|^2$ , y esto requiere que la función de onda  $\Psi$  deba estar normalizada, para que al integrar sobre todo el espacio la probabilidad sea de 1.

También se requiere que la función sea antisimétrica, o sea que deba cambiar de signo cuando dos partículas idénticas sean intercambiadas, propiedad indispensable para satisfacer el principio de Pauli.

## 2.4 Orbitales Moleculares

La primera aproximación que se considera proviene de la interpretación de  $|\Psi|^2$  como una densidad de probabilidad para los electrones dentro de un sistema. La teoría de los orbitales moleculares considera a  $\Psi$  como una combinación de orbitales moleculares  $\Phi_1, \Phi_2, \dots$ . Para cumplir con las condiciones de  $\Psi$ , debemos elegir un conjunto de orbitales moleculares que este normalizado, y sea ortogonal.

$$\int \Phi_i \Phi_i^* dV = \delta_{ij} \quad 2.12$$

La forma más simple de hacer una combinación de  $\Psi$  con los orbitales atómicos es formando sus *productos Hartree*.

$$\Psi(\vec{r}) = \Phi_1(\vec{r}_1)\Phi_2(\vec{r}_2)\dots\Phi_n(\vec{r}_n) \quad 2.13$$

Sin embargo, ésta función no es antisimétrica, ya que al intercambiar dos de las  $\vec{r}_i$ , no se obtiene un cambio de signo. Por lo tanto este producto Hartree es todavía inadecuado.

## 2.5 La Antisimetría o Principio de Exclusión de Pauli

La función antisimétrica más sencilla, es una combinación de orbitales moleculares y es un determinante. Después de formar ésta función es necesario introducir un factor no considerado, el *espín electrónico*. Los electrones pueden tener espín alto  $+\frac{1}{2}$  o bajo  $-\frac{1}{2}$  la ecuación 2.13 presupone que cada orbital molecular tiene solo un electrón. Sin embargo la mayoría de los cálculos son de capa cerrada, usando orbitales doblemente ocupados, conteniendo dos electrones de espín opuesto. Momentáneamente trataremos este caso.

Se definen dos funciones de espín como :

$$\begin{aligned} \int \alpha^*(i)\alpha(i) d\omega(i) &= \int \beta^*(i)\beta(i) d\omega(i) = 1 \\ \int \alpha^*(i)\beta(i) d\omega(i) &= \int \beta^*(i)\alpha(i) d\omega(i) = 0 \end{aligned} \quad 2.14$$

La función  $\alpha$  es 1 para el espín electrónico alto, y la función  $\beta$  es 1 para el espín electrónico bajo. La notación  $\alpha(i)$  y  $\beta(i)$  designa los valores del electrón  $i$ -ésimo.

Multiplicando una función de orbital molecular por  $\alpha$  o  $\beta$  se incluirá el espín electrónico como parte de la función de onda total. El producto del orbital molecular y una función de espín está definida como un *orbital de espín*, que es una función con ambas características la posición electrónica y su espín. Las funciones de orbital de espín son también ortonormales cuando los orbitales moleculares lo son.

Ahora se construirá la función de onda de capa cerrada definiendo  $n/2$  orbitales moleculares para un sistema con  $n$  electrones, y asignando a éstos orbitales los electrones en pares, con espín opuesto.

Cada columna está formada por todas las posibles asignaciones del electrón  $i$  a todas las posibles combinaciones de orbitales de espín. El factor inicial es el de normalización. El intercambiar dos electrones equivale a intercambiar dos columnas del determinante, que tendrá el efecto de cambiarle de signo. Este determinante mezcla todos los posibles estados de todos los electrones para formar la función de onda:

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1)\alpha(1)\Phi_1(\vec{r}_1)\beta(1) & \Phi_2(\vec{r}_1)\alpha(1)\Phi_2(\vec{r}_1)\beta(1) & \dots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\alpha(1)\Phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \Phi_1(\vec{r}_2)\alpha(2)\Phi_1(\vec{r}_2)\beta(2) & \Phi_2(\vec{r}_2)\alpha(2)\Phi_2(\vec{r}_2)\beta(2) & \dots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\alpha(2)\Phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Phi_1(\vec{r}_i)\alpha(i)\Phi_1(\vec{r}_i)\beta(i) & \Phi_2(\vec{r}_i)\alpha(i)\Phi_2(\vec{r}_i)\beta(i) & \dots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_i)\alpha(i)\Phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_i)\beta(i) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Phi_1(\vec{r}_j)\alpha(j)\Phi_1(\vec{r}_j)\beta(j) & \Phi_2(\vec{r}_j)\alpha(j)\Phi_2(\vec{r}_j)\beta(j) & \dots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_j)\alpha(j)\Phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_j)\beta(j) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Phi_1(\vec{r}_n)\alpha(n)\Phi_1(\vec{r}_n)\beta(n) & \Phi_2(\vec{r}_n)\alpha(n)\Phi_2(\vec{r}_n)\beta(n) & \dots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_n)\alpha(n)\Phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix}$$

Ecuación 2.15

## 2.6 Conjuntos de Bases

La siguiente aproximación, para la resolución a la ecuación de Schrödinger, involucra la expresión de los orbitales como una combinación lineal de un conjunto predefinido de funciones monoeléctricas conocidas como conjuntos de bases. Estas están usualmente centradas sobre un núcleo atómico y consideran alguna porción de orbitales atómicos. Sin embargo el tratamiento matemático es más general, y cualquier conjunto de funciones apropiadamente definidas puede ser usado.

Un orbital molecular individual, está definido como :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad 2.16$$

Donde los coeficientes  $C_{\mu i}$  son conocidos como *coeficientes de expansión de los orbitales moleculares*. Las funciones base  $\chi_1 \dots \chi_N$  son elegidas para poder normalizarlas. Continuando con la convención notacional de usar subíndices romanos para los orbitales moleculares y los griegos para las funciones base.

Son comúnmente utilizadas las funciones atómicas del tipo gaussianas, como funciones base, y éstas tienen la siguiente forma:

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad 2.17$$

En esta ecuación  $\alpha$  es una constante que determina el tamaño (extensión radial) de la función. Una función gaussiana  $e^{-\alpha r^2}$  es multiplicada por potencias de  $x$ ,  $y$  y  $z$ , además de una constante de normalización. Aquí se muestran tres funciones gaussianas representativas:

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha r^2} \\ g_y(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} y e^{-\alpha r^2} \\ g_{xy}(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} xy e^{-\alpha r^2} \end{aligned} \quad 2.18$$

Las combinaciones lineales de funciones gaussianas primitivas como éstas, son usadas para formar las funciones de base; conocidas como funciones gaussianas contraídas y tienen la forma:

$$\chi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad 2.19$$

Donde las  $d_{\mu p}$  son constantes fijas dentro de un conjunto de bases, por lo tanto, desarrollando la ecuación 2.16 tendremos :

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad 2.20$$

## 2.7 Principio Variacional

El problema ahora es como resolver el conjunto de coeficientes de expansión de orbitales moleculares,  $C_{\mu i}$ . El principio variacional, estipula que para cualquier función denotada como  $\Xi$  antisimétrica normalizada y de coordenadas electrónicas, el valor esperado para la energía correspondiente a  $\Xi$  será siempre mayor que la energía para la función de onda exacta.

$$E(\Xi) > E(\Psi) \quad \Xi \neq \Psi \quad 2.21$$

En otras palabras, la energía exacta de la función de onda sirve como un límite mínimo a la energía calculada por cualquier otra función normalizada antisimétrica, por lo que el problema es ahora encontrar el conjunto de coeficientes que minimicen la energía de la función de onda resultante.

## 2.8 Las Ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan-Hall

El principio variacional nos conduce a las siguientes ecuaciones, que describen los coeficientes de expansión de orbitales moleculares, derivados por Roothaan y Hall,

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) c_{v i} = 0 \quad 2.22$$

La ecuación anterior puede ser reescrita en forma matricial como:

$$FC = SC\epsilon \quad 2.23$$

donde cada elemento es una matriz,  $\epsilon$  es una matriz diagonal de energías orbitales, cada uno de los elementos de  $\epsilon_i$  es la energía orbital del orbital molecular  $\chi_i$ .  $F$  es llamada la matriz de Fock, y representa los efectos promedio del campo de todos los electrones sobre cada orbital. Sus elementos se definen como sigue:

$$F_{\mu v} = H_{\mu v}^{\text{core}} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N p_{\lambda\sigma} \left[ (\mu v | \lambda \sigma) - \frac{1}{2} (\mu \lambda | v \sigma) \right] \quad 2.24$$

donde  $H_{\mu\nu}^{core}$  es otra representación matricial de la energía de un electrón simple en el campo del núcleo desprotegido, y  $\mathbf{P}$  es la matriz de densidad, definida como :

$$p_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{ocupados} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad 2.25$$

Los coeficientes son sumados sobre los orbitales ocupados, y el factor 2 proviene de que cada orbital aloja dos electrones.

Finalmente la matriz  $\mathbf{S}$  de la ecuación 2.23 es la matriz de traslape indicando el traslapamiento entre orbitales.

Tanto la matriz de Fock, a través de la matriz densidad, y los orbitales dependen de los coeficientes de expansión de los orbitales moleculares. La ecuación 2.23 es no lineal y por lo tanto debe ser resuelta iterativamente. El procedimiento que lo hace se llama método del *campo autoconsistente* (SCF). Cuando converge, la energía es un mínimo, y los orbitales generan un campo que reproduce a los mismos orbitales. La solución produce un conjunto completo de orbitales, *ocupados*  $\phi_{i,j}$  y *virtuales*  $\phi_{a,b}$  (no ocupados).

El término  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  en la ecuación 2.24 representa la integral de repulsión de dos electrones. Bajo el tratamiento Hartree-Fock, cada electrón *ve* a todos los demás como una distribución promedio, y no hay una inclusión de una interacción instantánea electrón-electrón. Los métodos de mayor nivel intentan solucionar este problema de correlación electrónica en diversas formas.

El procedimiento general utilizado por el método de SCF, es el siguiente:

- Se evalúan las integrales y se almacenan para su uso posterior en el proceso de iteración.
- Se forma la matriz de Fock.
- Se resuelve la matriz densidad.
- Se prueban los coeficientes para la convergencia. Si falla la prueba, se hace la siguiente iteración, si converge, calcula otras propiedades.

## 2.9 Métodos de Capa Abierta

Por el momento solo se ha considerado el método de Hartree-Fock restringido. Para sistemas de capa abierta, es necesario un método no restringido, capaz de considerar electrones no apareados. Para este caso, los electrones  $\alpha$  y  $\beta$  están en diferentes orbitales, resultando dos conjuntos de coeficientes de expansión de orbitales moleculares.

$$\begin{aligned}\phi_i^\alpha &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^\alpha \chi_{\mu} \\ \phi_i^\beta &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^\beta \chi_{\mu}\end{aligned}\tag{2.26}$$

Los dos conjuntos de coeficientes resultan en dos conjuntos de matrices de Fock (con sus matrices de densidad asociadas), produciendo dos conjuntos de orbitales. Estos orbitales separados producen una disociación propia para separar átomos, orbitales correctamente deslocalizados para sistemas resonantes, y otros atributos característicos de sistemas de capa abierta. Sin embargo las funciones propias no son estados puros de espín, ya que contienen cierta contaminación de espín de los estados más altos.

## 2.10 Métodos Post-Hartree-Fock

Como se ha visto la teoría de Hartree-Fock da un tratamiento incompleto a la correlación entre los movimientos de los electrones en un sistema molecular, especialmente entre los electrones de espín opuesto. Cualquier método que vaya más allá del método de campo autoconsistente (SCF), para el tratamiento de la correlación electrónica se conoce como método post-SCF. A continuación una breve discusión de dos diferentes métodos de aproximación al problema de la correlación electrónica.

## 2.11 Método de Interacción de Configuración (CI)

De los métodos de aproximación empleados el de CI es el más sencillo, pero computacionalmente muy costoso. Ya que expresa la función de onda como una combinación lineal de determinantes de Slater, en donde el de referencia corresponde a la función Hartree-Fock.

La idea principal del método consiste en diagonalizar el determinante Hamiltoniano N-electrónico en unas bases de funciones N-electrónicas, lo que equivale a representar la función de onda exacta como una combinación lineal de funciones de prueba N-electrónicas y usar el método de variación lineal. Si las bases fueran completas, obtendríamos las energías exactas no solo del estado basal, sino que también de todos los estados excitados del sistema.

En principio, el método CI da una solución exacta al problema multielectrónico, en la práctica podemos manejar un conjunto finito de funciones N-electrónicas de prueba. Consecuentemente el método da los límites superiores de las energías exactas.

Para construir las funciones de prueba N-electrónicas, podemos tomar de un conjunto arbitrario dado de  $2K$  orbitales de espín monoeléctricos, podremos construir  $(2K/N)$  diferentes determinantes (determinantes de Slater). El problema práctico es que incluso para moléculas pequeñas y conjuntos de bases monoeléctricas de tamaño moderado, el número de determinantes N-electrónicos es enorme. Por lo tanto si se usa un conjunto finito de bases monoeléctricas, se debe truncar la función de prueba en alguna parte y utilizar solo una fracción de todas las funciones de prueba N-electrónicas posibles.

El método CI procede construyendo otros determinantes reemplazando uno o más orbitales ocupados dentro del orbital de Hartree-Fock, por un orbital virtual. En una sustitución sencilla, un orbital virtual  $\chi_a$  reemplaza a un orbital ocupado  $\chi_i$  dentro de un determinante, que es equivalente a excitar un electrón a un orbital de mayor energía.

De manera similar, en una doble sustitución, dos orbitales ocupados son reemplazados por orbitales virtuales;  $\chi_a \rightarrow \chi_i$  y  $\chi_b \rightarrow \chi_j$  una triple sustitución podría intercambiar tres orbitales y así consecutivamente.

### 2.11.1 Expansión Completa en el Método CI (Full CI)

El método Full CI forma la función de onda  $\Psi$  como una combinación lineal del determinante de Hartree-Fock y todos los posibles determinantes sustituidos.

$$\Psi = b_0 \Psi_0 + \sum_{\epsilon > 0} b_\epsilon \Psi_\epsilon \quad 2.27$$

donde el término con subíndice 0 es el nivel de Hartree-Fock, y  $s$  toma todos los valores posibles. Los coeficientes  $b$  son el conjunto para ser resuelto, minimizando la energía de la función de onda resultante.

Una explicación netamente física, indica que la ecuación 2.27 representa una mezcla de todos los posibles estados electrónicos de la molécula, todos los cuales tienen cierta probabilidad de ser representativos, de acuerdo a las leyes de la mecánica cuántica. El método de Full CI es el tratamiento no relativista más completo posible para un sistema molecular, con las limitaciones impuestas por la elección del conjunto de bases. Este representa los posibles estados cuánticos del sistema, mientras modela la densidad electrónica, de acuerdo a las definiciones y restricciones del conjunto de bases empleadas.

Así como el conjunto de bases se vuelve infinitamente flexible, el full CI se aproxima a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo.

### 2.11.2 Expansión truncada en el Método CI

El método de Full CI tiene muchas de las características deseables para un modelo teórico, está bien definido, es consistente con el tamaño y es variacional. Sin embargo es muy impráctico y costoso para casi cualquier sistema, excluyendo a sistemas pequeños.

Los métodos de interacción de configuración aventajan al de Hartree-Fock añadiendo solo un limitado conjunto de sustituciones, truncando la expansión de la interacción de configuración a cierto nivel de sustitución. como en el caso del método CIS, que añade excitaciones sencillas al determinante de Hartree-Fock, el CID adiciona excitaciones dobles, el CISD sencillas y dobles, el CISDT añade sencillas, dobles y triples, y así consecutivamente.

Una desventaja de todas estas variantes de CI limitado es que no son consistentes al tamaño, y para corregir esta inconsistencia se desarrolló el método de interacción de configuración cuadrática (QCI). Por ejemplo el método QCISD añade términos al CISD para restaurarle consistencia.

## 2.12 Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset

Otra aproximación a la correlación electrónica es la teoría de perturbación de Møller-Plesset. Cualitativamente esta teoría añade excitaciones mayores a la teoría de Hartree-Fock, como una corrección no iterativa, esta teoría cae en el rango de la teoría de la perturbación de muchos cuerpos.

La teoría de la perturbación se basa en dividir el hamiltoniano en dos partes;

$$H = H_0 + \lambda V \quad 2.28$$

tal que  $H_0$  es resoluble exactamente,  $V$  es la perturbación aplicada a  $H_0$ , una corrección considerada pequeña comparativamente. Esta presunción de que  $V$  (que no es la energía potencial), sugiere que la función de onda perturbada y la energía pueden ser expresadas en series de potencias en  $V$ . La forma más común es en términos del parámetro  $\lambda$ .

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad 2.29$$

La función de onda perturbada y la energía están sustituidas dentro de la ecuación de Schrödinger;

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) \quad 2.30$$

Después de expandir los productos, podemos igualar los coeficientes en cada lado de la ecuación para cada potencia de  $\lambda$ , conduciendo a una serie de relaciones representando sucesivamente órdenes mayores de perturbación. Aquí las primeras tres ecuaciones reordenadas corresponden a las potencias de 0, 1, y 2 de  $\lambda$ .

$$\begin{aligned} (H_0 - E^{(0)})\Psi^{(0)} &= 0 \\ (H_0 - E^{(0)})\Psi^{(1)} &= (E^{(1)} - V)\Psi^{(0)} \\ (H_0 - E^{(0)})\Psi^{(2)} &= (E^{(1)} - V)\Psi^{(1)} + E^{(2)}\Psi^{(0)} \end{aligned} \quad 2.31$$

Hasta el momento, se han presentado solo los resultados de la teoría de la perturbación general. Ahora se discutirá el caso particular de la teoría

de la perturbación de Møller-Plesset. Aquí  $H_0$  es definido como la suma de los operadores de Fock monoeléctrico.

$$H_0 = \sum_i F_i \quad 2.32$$

El determinante de Hartree-Fock y todos los determinantes sustituidos son funciones propias de  $H_0$ ; estas son las soluciones a la parte del Hamiltoniano dividido, para la cual se tiene una solución, por lo tanto;

$$H_0 \Psi_s = E_s \Psi_s \quad 2.33$$

para todos los determinantes sustituidos que son función de onda

Considerando cada una de las relaciones de la ecuación 2.31, tendremos que en el primer caso al formar el producto interno de cada lado con  $\langle \Psi^{(0)} |$ , se obtendrá la siguiente expresión para  $E^{(0)}$ .

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(0)} | H_0 - E^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle = 0 & \Rightarrow \\ \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(0)} \rangle = E^{(0)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle = E^{(0)} & \quad 2.34 \end{aligned}$$

Ya que las  $\Psi$  son ortonormales, el producto interno es igual a la delta de Kronecker. Ya que  $H_0$  es la suma del operador de Fock, entonces  $E^{(0)}$  es la suma de las energías orbitales

$$E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(0)} \rangle = \sum_i \epsilon_i \quad 2.35$$

La expresión para  $E^{(1)}$  también se obtiene fácilmente del álgebra lineal. Se inicia formando el producto interno por ambos lados de la segunda relación de la ecuación 2.31 con  $\langle \Psi^{(0)} |$ :

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(0)} | H_0 - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(0)} | E^{(1)} - V | \Psi^{(0)} \rangle & \Rightarrow \\ \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(1)} \rangle - E^{(0)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle = E^{(1)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle - \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle & \quad 2.36 \end{aligned}$$

Ya que  $H_0 \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)}$  y  $H_0$  es un operador Hermitiano, la parte izquierda de la ecuación 2.36 se hace cero, dejando la siguiente expresión para  $E^{(1)}$ .

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle \quad 2.37$$

Sumando  $E^{(0)}$  y  $E^{(1)}$  se reproduce la energía de Hartree-Fock (ya que  $H_0 + V$  es el Hamiltoniano completo).

$$\begin{aligned} E^{(0)} + E^{(1)} &= \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(0)} | H_0 + V | \Psi^{(0)} \rangle = \langle \Psi^{(0)} | H | \Psi^{(0)} \rangle = E^{HF} \end{aligned} \quad 2.38$$

Se examinará la tercer relación de la ecuación 2.31,

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(0)} | H_0 - E^{(0)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(0)} | E^{(1)} - V | \Psi^{(1)} \rangle + E^{(2)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \\ E^{(2)} &= \langle \Psi^{(0)} | V - E^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad 2.39$$

Se necesita encontrar  $\Psi^{(1)}$ , para después encontrar  $E^{(1)}$ . Formándola como una combinación lineal de una función de onda sustituida y resolverla para los coeficientes;

$$\Psi^{(1)} = \sum_s a_s \Psi_s \quad \ni \quad H_0 \Psi_s = E_s \Psi_s \quad 2.40$$

Regresando a la segunda relación de la ecuación 2.31, y en este momento usarlo para encontrar los coeficientes para  $\Psi^{(1)}$ .

$$(H_0 - E^{(0)}) \Psi^{(1)} = \sum_s a_s (H_0 - E^{(0)}) \Psi_s = (E^{(1)} - V) \Psi^{(0)} \quad 2.41$$

Formando el producto interno por ambos lados de la ecuación 2.41 con una función de onda arbitraria sustituida  $\Psi_t$ , y resolviendo para  $a_t$ .

$$\begin{aligned} \langle \Psi_t | H_0 - E^{(0)} | \sum_s a_s \Psi_s \rangle &= \langle \Psi_t | E^{(1)} - V | \Psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \\ \sum_s a_s \langle \Psi_t | H_0 - E^{(0)} | \Psi_s \rangle &= E^{(1)} \langle \Psi_t | \Psi^{(0)} \rangle - \langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \\ \sum_s a_s (\langle \Psi_t | H_0 | \Psi_s \rangle - \langle \Psi_t | E^{(0)} | \Psi_s \rangle) &= E^{(1)} \langle \Psi_t | \Psi^{(0)} \rangle - \langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

Ecuación 2.42

La parte izquierda de la ecuación final es diferente de cero solo cuando  $s=t$ , produciendo,

$$a_t(E_t - E^{(0)}) = -\langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle \Rightarrow$$

$$a_t = \frac{\langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \quad 2.43$$

El resultado de la ecuación 2.43 indica que la sustitución se acerca en energía al estado basal haciendo grandes contribuciones a la perturbación. Similarmente cuando un estado está más fuertemente mezclado al estado basal, es mayor la contribución a la perturbación. Estas observaciones concuerdan con la intuición de la mecánica cuántica.

Los coeficientes resultantes de la siguiente expresión para  $\Psi^{(1)}$  son:

$$\Psi^{(1)} = \sum_s \left( \frac{\langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \right) \Psi_s \quad 2.44$$

Regresando a la expresión para  $E^{(2)}$ ;

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(0)} | V | \sum_t a_t \Psi_t \rangle = \sum_t a_t \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi_t \rangle$$

$$= \sum_t \frac{\langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi_t \rangle}{E^{(0)} - E_t} = -\sum_t \frac{|\langle \Psi^{(0)} | V | \Psi_t \rangle|^2}{E_t - E^{(0)}} \quad 2.45$$

Los dos factores en el numerador de la primera expresión en la segunda línea, son complejos conjugados, por lo que se reducen al cuadrado de su módulo en la expresión final.

Tanto el numerador como el denominador en la expresión final son siempre expresiones positivas, en el caso del denominador, se sabe esto porque  $E^{(0)}$  es el valor propio con la más baja energía del sistema no perturbado.

En adición, el numerador será diferente de cero solo para sustituciones dobles. Las sustituciones sencillas hacen cero esta expresión debido al

teorema de Brillouin. Sustituciones triples y mayores, también se hacen cero ya que el Hamiltoniano contiene solo términos monoeléctricos y bielectrónicos. Lo que significa que todas las interacciones entre los electrones ocurren en pares.

Por lo tanto el valor de  $E^{(2)}$ , la primera perturbación a la energía de Hartree-Fock, será siempre negativa. La corrección exacta debería de reducir la energía y la teoría de perturbación de Møller-Plesset es capaz de corregirla, ya que ésta no es variacional.

Las correcciones para el tercer y cuarto orden de energía se pueden obtener por un procedimiento igualmente elaborado.

## 2.13 Densidad Electrónica

La densidad electrónica ha sido uno de los conceptos más útiles en la mecánica cuántica de los últimos tiempos, no solamente por su significado físico, que es la probabilidad de encontrar un número de electrones por unidad de volumen, sino también porque permite una interpretación más conveniente y transparente de los fenómenos físicos y químicos, además de ser la variable básica de muchas teorías recientes de la estructura electrónica de la materia.

Es conveniente trabajar con la densidad electrónica, ya que una función de onda multieletrónica para un átomo o molécula con  $N$  electrones, cuando  $N$  es grande, es prácticamente inmanejable; por el contrario, la densidad electrónica tiene la ventaja de reducir el problema de  $3N$  o  $4N$  variables a 3 ó 4 variables (dependiendo de la inclusión o no del espín). Por otra parte la mayoría de las propiedades de interés son fácilmente expresables en términos de la densidad electrónica.

En primera instancia, la función de onda  $\Psi$ , satisface la ecuación de Schrödinger, lo cual no se cumple para la densidad electrónica, ya que una vez integrada la información contenida en la función de onda, no podemos hacer uso de la ecuación. Sin embargo, en las últimas décadas se han desarrollado teorías de la densidad electrónica que ofrecen otras alternativas.

Actualmente existe un gran reto dentro del campo de la teoría de la densidad electrónica por medio de dos proposiciones; el *Principio de Máxima Entropía de Jaynes* [9] y el *Teorema de Hohenberg-Kohn* [10]. Dentro de la teoría de funcionales de la densidad [11] se establece que el

conocimiento de la densidad electrónica es suficiente para determinar completamente el estado basal de un sistema no degenerado. Sin embargo, la determinación de la densidad electrónica a primeros principios ha sido una de las limitaciones más importantes de esta teoría.

El principio de Jaynes propone que una distribución electrónica con la máxima entropía ( $S_{\max}$ ) es la que más adecuadamente describe al sistema, sobre el resto de las distribuciones que satisfacen las restricciones impuestas. De esta manera, sería posible establecer una solución alternativa al problema de la teoría de los funcionales de la densidad: la maximización de la entropía de una densidad debería ser suficiente para determinar la densidad electrónica sin tener que recurrir al principio variacional.

## 2.14 Teoría de Información y Principio de Jaynes

El *Principio de Máxima Entropía de Jaynes* puede expresarse como sigue: Dado un conjunto de datos,  $D = (d_1, d_2, \dots)$  para un cierto experimento, la distribución de probabilidad  $p = (p_1, p_2, \dots)$  que describe  $D$  debe maximizar la expresión de la entropía:

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i \quad 2.46$$

con respecto a toda  $p$  que satisface  $D$ . Si existe más de una distribución de probabilidad que satisfaga las restricciones impuestas por los datos, entonces *la distribución de probabilidad con el mayor valor de  $S$  será la selección más apropiada.*

La generalización de este concepto para cuando la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , se considera una distribución de probabilidad, se puede aplicar el concepto de entropía de Shannon [12] :

$$S = -\int \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad 2.47$$

Jaynes ha aplicado este principio en múltiples casos, tanto termodinámicos como mecánico-cuánticos, por ejemplo: en el formalismo de la matriz densidad, el cual hace posible el tratamiento de fenómenos dependientes del tiempo a la relación de pérdida de información e irreversibilidad y en el tratamiento de procesos de relajación aplicados a procesos radiativos a la electrodinámica cuántica.

De esta manera, es posible utilizar esta teoría general en el caso que nos concierne: las distribuciones electrónicas, con lo cual sería posible al menos en principio, determinar densidades electrónicas confiables sin otro criterio que el de la entropía.

## 2.15 Mecánica Molecular

La mecánica molecular es un procedimiento matemático [47,48] que ha sido aplicado a muchos sistemas químicos, y difiere de las demás aproximaciones de la mecánica cuántica por no incluir a los electrones en los cálculos. Esto es posible por la aproximación de Born-Oppenheimer, que considera que los movimientos nucleares y electrónicos puede ser desacoplados y considerados separadamente.

Esta teoría considera a una molécula como un conjunto de masas que interaccionan entre sí, casi siempre por fuerzas que tienen un movimiento armónico, análogo a un sistema compuesto de pesos unidos por resortes. La energía potencial se usa para describir éstas interacciones entre núcleos, incluyendo ciertas parametrizaciones y el conjunto de electrones. La descripción de la molécula en términos de interacciones armónicas es solo una primera aproximación, así conforme se obtenga mayor información del comportamiento molecular, se utilizarán ecuaciones más sofisticadas para reproducir la información experimental.

Uno de los principales teoremas de la mecánica molecular es que la energía total de una molécula puede ser dividida en varias partes. La energía total  $E_{total}$ , de una molécula se divide en:  $E_s$  la energía del estiramiento del enlace,  $E_b$  la variación del ángulo,  $E_{vdw}$  la interacciones de van der Waals,  $E_{tor}$  las interacciones torsionales, y  $E_{elec}$  las interacciones electrostáticas. Ecuación 2.48.

$$E_{total} = E_s + E_b + E_{vdw} + E_{tor} + E_{elec} \quad 2.48$$

### 2.15.a Estiramiento del Enlace

La aproximación del movimiento armónico es el punto de partida en la mayoría de los programas de mecánica molecular, correspondiendo este movimiento a los descrito por la ley de Hook. El comportamiento del enlace está mejor descrito cuando se considera a éste como un enlace variable que tiene su mínima energía en un pozo de potencial y que es

mejor descrito al considerar los términos cuadráticos de la siguiente ecuación:

$$E_s = \frac{1}{2} \kappa_s (r - r_0)^2 \quad 2.49$$

Donde  $\kappa_s$  es la constante de fuerza,  $r - r_0$  es la magnitud que representa la variación del enlace.

### 2.15.b Variación del Angulo

Funciones de energía potencial similares a la ley de Hook se utilizan para describir la variación del ángulo. Para la mayoría de los casos las aproximaciones cuadráticas son las que presentan mejores resultados. La energía se representa como :

$$E_b = \frac{1}{2} \kappa_b (\theta - \theta_0)^2 \quad 2.50$$

Donde  $\kappa_b$  es la constante de fuerza,  $\theta - \theta_0$  es la magnitud que representa la variación del ángulo.

### 2.15.c Angulos Torsionales

El término de la energía torsional está representado por tres términos de una expansión de Fermi. Ecuación 2.52. En donde los coeficientes de Fourier tienen importantes interpretaciones físicas. El primer término es atribuido a las interacciones residuales dipolo-dipolo, a interacciones del tipo Van der Waals o a cualquier otra interacción atómica no incluida en otras partes. El segundo término proviene de la conjugación o hiperconjugación, estando geoméricamente relacionados a los orbitales p. El Tercer término tiene un origen estérico (de enlace o antienlace). En la ecuación,  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$  son las constantes de fuerza torsionales.

$$E_{\text{tor}} = \frac{1}{2} V_1 (1 + \cos \omega)^2 + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos 2\omega)^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 + \cos 3\omega)^2 \quad 2.51$$

## 2.15.d van der Waals

Una gran variedad de ecuaciones podrían ser usadas para describir las interacciones de van der Waals. El potencial 6-12 de Lennard-Jones ha sido utilizado en muchas formulaciones de mecánica molecular. La potencia de 12 es frecuentemente usada en cálculos de proteínas, no por la precisión, si no por la rapidez del cálculo del término de atracción de potencia 6.

$$E_{\text{vdw}} = \epsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad 2.52$$

Donde  $\epsilon$  es el parámetro que determina la profundidad del potencial, y  $r_0$  que es la suma de los radios de van der Waals, de los átomos interaccionantes.

## 2.15.e Electrostático

En los cálculos de mecánica molecular, el término de la energía electrostática ha sido representado por varias formulaciones. La primera aproximación fué asumir enlaces dipolares entre diferentes clases de átomos y calcular las energías electrostáticas de las interacciones dipolo-dipolo, según la ecuación 2.54 de Jeans [48]. Los enlaces de dipolo fueron elegidos para que ajustaran a los datos conocidos de las moléculas. Se encontró que la constante dieléctrica efectiva para el solvente ( $D$ ) debe ser tomado en cuenta dentro del ajuste de los datos experimentales .

$$V_{\text{dipolo}} = \frac{\mu_i \mu_j}{D r_{ij}^3} (\cos \chi - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_j) \quad 2.53$$

# COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE MANGANESO

## 3.1 Introducción

Actualmente existe un considerable interés en los compuestos organometálicos [13-20], debido a que éstas moléculas son relevantes para la catálisis homogénea [21]. Sin embargo la estructura electrónica y la naturaleza del tipo de enlace de éstos compuestos no está tan bien entendida como las propiedades de las moléculas orgánicas. Al hacer cálculos teóricos para éste tipo de sistemas, se carece generalmente de información experimental.

Actualmente la descripción de la geometría para moléculas que contienen átomos de bajo número atómico, ha sido muy bien descrita a nivel Hartree-Fock incluso con una base pequeña [14].

La naturaleza y la visión de los cálculos *ab-initio* para estos compuestos ha cambiado en los últimos años. En 1970 los cálculos Hartree-Fock se llevaban a cabo en su mayoría en complejos organometálicos saturados, tales como el hexacarbonilcromo [22] y el tetracarbonilníquel [22,23]. A finales de la década de 1970 e inicios de la de 1980 [18], se realizaron cálculos más allá de la aproximación de Hartree-Fock para ésta clase de sistemas y para complejos organometálicos insaturados simples, usando grandes conjuntos de bases con una correlación electrónica extensiva.

La aproximación de Hartree-Fock con una base mínima, es inadecuada para la descripción del estado basal de la mayoría de los sistemas organometálicos [14]. Por eso, para calcular algunos de éstos sistemas con metales de transición, se usa un método de correlación como Interacción de Configuración (CI) o Método de Campo Autoconsistente Multi Configuracional (MC-SCF), y es frecuente que la configuración dominante no represente una buena porción de la función de onda total.

Debido al costo computacional de los métodos correlacionados, no se reportan tan frecuentemente y sus aplicaciones han sido restringidas a moléculas con átomos ligeros. Sin embargo los métodos correlacionados de bajo nivel, tal como el MP2, en particular, está reemplazando al método Hartree-Fock. Aplicaciones de los métodos de Funcionales de Densidad son recientes, y aún se encuentra en investigación su aplicación extensiva.

Los métodos *ab-initio* a nivel Hartree-Fock [24-27] son computacionalmente costosos para el estudio de la estructura electrónica de los organometálicos; sin embargo, la información que proporcionan es muy confiable y precisa, lo cual los hace muy atractivos para nuestro estudio ya que :

- Son capaces de proporcionar información de las estructuras fuera del equilibrio, tal como estructuras de transición, así como rutas de reacción y las estructuras electrónicas de moléculas.
- No necesitan de información experimental y dan una alta precisión en predicciones cuantitativas para un amplio rango de sistemas.

Por otra parte la densidad electrónica se ha convertido en uno de los conceptos de mayor utilidad y trascendencia en la interpretación de una gran cantidad de fenómenos químicos y físicos. Es por otra parte, la variable básica en la formulación de las teorías modernas de la estructura electrónica de la materia, estableciendo que la densidad de electrones determina de forma única todas las propiedades del sistema. En consecuencia, las propiedades que pueden relacionarse directamente con fenómenos químicos observables, dependen de la descripción de las distribuciones electrónicas de átomos y moléculas.

### 3.2 Antecedentes

En los estudios iniciales de la reactividad del complejo **(1)** (figura 3.1) de  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$  [19,20] se observó que la adición de ligantes L como; fosfinas, fosfitos y arsinas terciarias, dan los productos de sustitución del tipo  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ . En donde L involucra un ataque nucleofílico al metal. Se sabe que la sustitución de CO en **(1)** se realiza por un mecanismo asociativo contrastando con la formación del fragmento reactivo  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$  para la molécula análoga cíclica la cual procede a través de un mecanismo disociativo originando que dicho fragmento tenga una gran afinidad por una amplia variedad de ligandos con pares

de electrones libres, entre ellos algunas aminas tales como la piperidina, pirrolidina, trimetilamina, dimetilamina, etc.

El ataque directo al metal en estos compuestos contrasta con la reactividad de los complejos con el ligante pentadienilo abierto en presencia de grupos funcionales EH (E=N,P) en donde la sustitución nucleofílica ocurre en el ligando coordinado al metal.

### 3.2.1 Cálculos teóricos de derivados del ( $\eta^5$ -pentadienil)tricarbonilmanganeso

Dentro del estudio de reactividad del complejo  $\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3$  [19] la síntesis y caracterización de nuevos compuestos organometálicos con ligantes aminopentenilo, obtenidos a partir de la reacción entre (1) y aminas secundarias cíclicas o acíclicas como la pirrolidina, piperidina, dimetilo, dietilamina entre otras. De igual manera los compuestos con ligantes fosfinopentenilo han sido preparados a partir de (1) y la difenilfosfina [20] (figura 3.2)

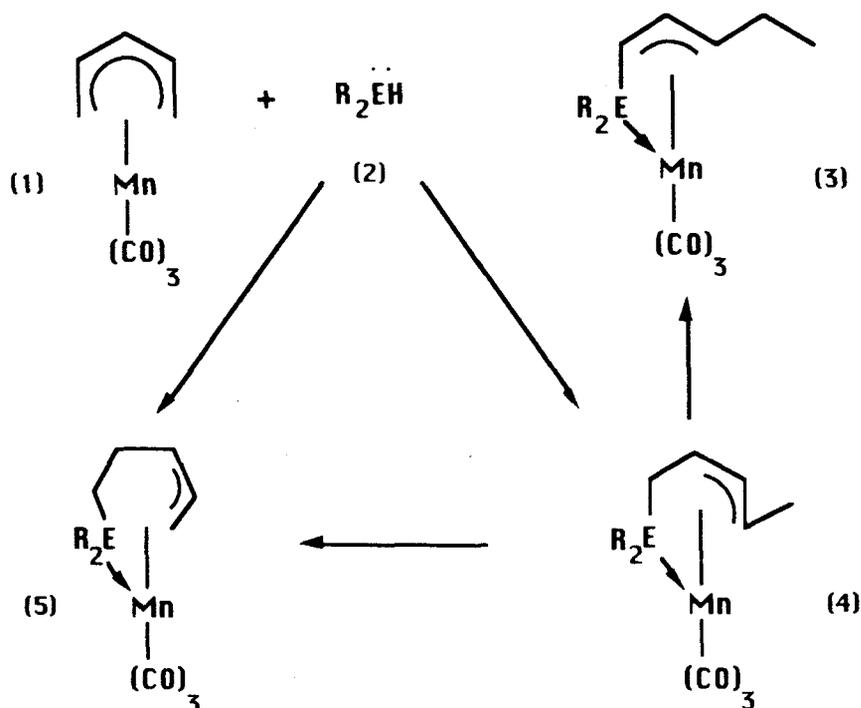


FIGURA 3.1. Reacción general del complejo  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$  con ligantes  $\text{R}_2\text{EH}$

Sustituyente (R <sub>2</sub> EH)	Nombre
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N	a) pirrolidina
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N	b) piperidina
C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> P	c) difenilfosfina

FIGURA 3.2. Sustituyentes estudiados en este trabajo.

Se ha encontrado que la reacción térmica de **(1)** de la figura 3.1, con aminas secundarias como **a** o **b** es un método general de síntesis de compuestos organometálicos con ligantes pentenilo del tipo 3 en donde la amina secundaria se adiciona al pentadienilo y al mismo tiempo al centro metálico. Lo mismo sucede con la fosfina secundaria para dar los isómeros **4c** y **5c**.

Algunos de los efectos más importantes observados en estos complejos es la *Diasterotopicidad* de los carbonos C $\alpha$  y C $\alpha'$  en N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n=4,5) en los derivados pirrolidil- y piperidil- $\eta^3$ -penteniltricarbonilmanganeso observado en los espectros de <sup>13</sup>C. Con el objeto de ayudar a determinar la causa de este fenómeno se reportó [19] un estudio teórico de la distribución de carga en los complejos **3a** y **3b**. Usando un método semiempírico de tipo Hückel extendido.

Con dichos programas semiempíricos se obtuvieron resultados que concuerdan cualitativamente con la información experimental; una exploración de la distribución de carga de los complejos **3a** y **3b**, reproduce los datos de su estructura cristalina.

De los complejos reportados **3a**, **3b**, **4c** y **5c** [19,20], solo **3a** y **3b** se han estudiado teóricamente [19]. Figuras 3.3, 3.4 y 3.5.

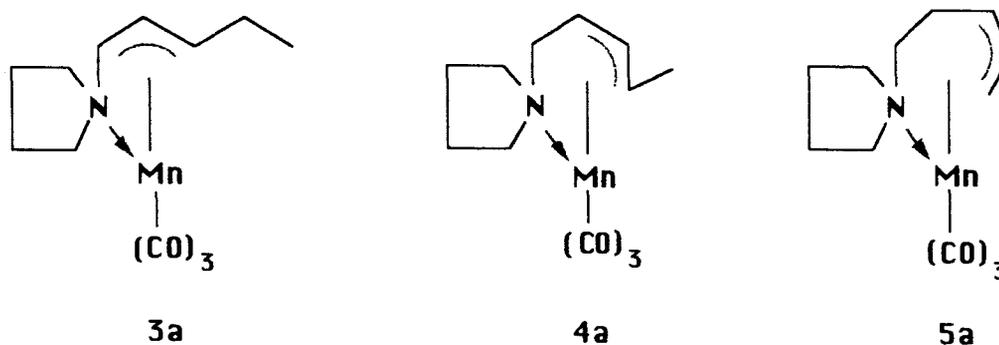


FIGURA 3.3. Complejos posibles para especies del tipo (2-pirrolidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

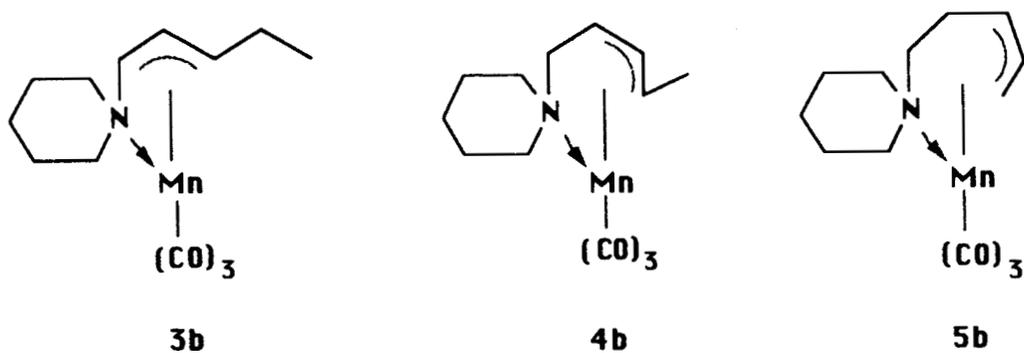


FIGURA 3.4. Complejos posibles para especies del tipo (2-piperidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

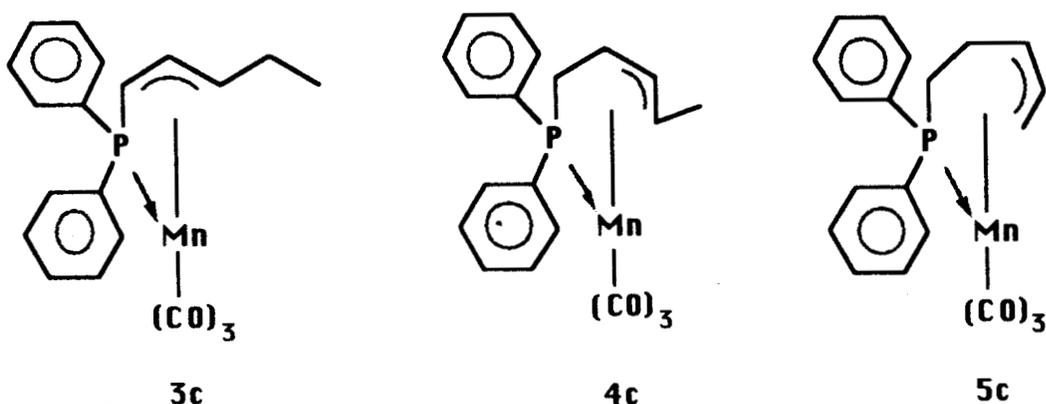


FIGURA 3.5. Complejos posibles para especies del tipo (1-difenilfosfin- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

### 3.3 Motivación

En esta investigación se reporta el cálculo de la estructura electrónica de los nueve posibles isómeros, utilizando métodos *ab-initio*. Un estudio de éstas características es de relevancia y hasta donde sabemos no ha sido reportado en la literatura por dos causas:

- porque la información experimental necesaria para poder guiar el estudio teórico es inexistente y
- los recursos computacionales (computadoras y programas) indispensables para este tipo de estudio, no eran tan accesibles.

Para este estudio contamos con toda la información experimental que nos ha sido proporcionada por el grupo de la Dra. Angeles Paz del

Departamento de Química del CINVESTAV. Así mismo contamos con una gran capacidad y variedad de recursos computacionales que nos permiten determinar los requerimientos para efectuar este tipo de estudios teóricos, en particular realizamos nuestros cálculos a diferentes niveles de cómputo; en una supercomputadora Silicon Graphics *Power Challenge* con dos diferentes procesadores R4400 y R8000, en una supercomputadora IBM PS-1, en una estación de trabajo IBM RS 6000/350 de capacidad intermedia, y en una computadora personal Dell 486-DX2, con 32 megabytes en memoria RAM y un disco duro de 200 megabytes.

### 3.4 Infraestructura de Cómputo

En los primeros cálculos se ajustó el paquete computacional y el tipo de cálculo en los diferentes equipos disponibles :

El cálculo de la energía de un punto simple de la estructura **3a** Figura 3.3, fué calculada con el paquete computacional *Gaussian92* a nivel Hartree-Fock restringido con una base STO-3G, en diferentes computadoras obteniéndose los siguientes resultados. Tabla 3.1.

Equipo Utilizado	Tiempo de CPU
COMPUTADORA PERSONAL 486-DX2	12 h 02 m 41 s
IBM-RISC 6000/355	1 h 23 m 41 s
SUPERCOMPUTADORA IBM PS 2	52 m 33 s
SUPERCOMPUTADORA R4400 Silicon Graphics <i>Power Challenge</i>	19 m 15 s
SUPERCOMPUTADORA R8000 Silicon Graphics <i>Power Challenge</i>	05m 07 s

TABLA 3.1. Comparación de los tiempos de cálculo de la estructura **3a** a nivel Hartree-Fock con la base STO-3G, en diferentes equipos de cómputo.

Es remarcable el hecho de que en computadoras de capacidad y precio muy diferentes se obtienen los mismos resultados. Compartiendo la experiencia de que en microcomputadoras se pueden efectuar cálculos *ab-initio*.

Se hicieron cálculos para comparar el tiempo de CPU, con diferentes bases (Tabla 3.2), este fué el cálculo de la energía de un punto simple de

la estructura **3a** (Figura 3.3) a nivel Hartree-Fock restringido con una base STO-3G y con la base 3-21G. Esta base fue obtenida de internet de la dirección <http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html>; es importante señalar que ésta base estuvo disponible para el manganeso hasta el mes de abril de 1995. Este cálculo fue hecho en la supercomputadora Silicon Graphics *Power Challenge*.

Tipo de Cálculo	Tiempo de CPU
RHF/STO-3G	05m 07 s
RHF/3-21G	1 h 06 m 35 s

TABLA 3.2. Comparación de los tiempos de cálculo de la estructura **3a** con diferentes bases, en la computadora Silicon Graphics POWER CHALLENGE.

### 3.5 Objetivos

De acuerdo a los intereses del grupo de la Dra. Paz, se propusieron los siguientes objetivos particulares:

- Determinar la estructura de mínima energía de los nueve isómeros incluidos los que no se han podido sintetizar experimentalmente y analizar las posibles causas por las que no se han sintetizado.
- Analizar las causas del fenómeno diasterotópico observado en los complejos **3a** y **3b**.
- Investigar si la causa de los fenómenos antes citados se debe a un efecto estérico o a efectos de tipo electrónico, o ambos.
- Estudiar el fenómeno de deslocalización de carga, para todos los isómeros.

### 3.6 Metodología Teórica

En este trabajo reportamos el estudio global de los nueve isómeros posibles a tres diferentes niveles :

- En un primer nivel se modelaron las estructuras con el paquete *Spartan 3.1*, optimizándolas con el programa interno de Mecánica Molecular Sybil. Para posteriormente calcular a nivel Hartree-Fock y

con la base STO-3G propiedades electrónicas tales como; población de Mulliken, carga atómica, orden de enlace, densidad electrónica, orbitales HOMO y LUMO. Esto fue hecho para cada una de las nueve estructuras.

- En una segunda etapa se utilizaron los datos de a) nueve estructuras generadas por *Spartan*, b) cuatro experimentales y c) tres optimizadas, para hacer el cálculo *ab-initio* de la densidad electrónica, y del análisis de la Población de Mulliken, a nivel Hartree-Fock, con dos bases STO-3G y 3-21G. De éstos cálculos se hicieron los análisis de la estructura electrónica así como de la estabilidad y formación de los compuestos.
- Finalmente se utilizaron los datos del caso anterior, para calcular la entropía empleando la densidad electrónica y el principio de máxima entropía de Jaynes.

A continuación se detallan los resultados de éstos tres diferentes niveles de cálculos.

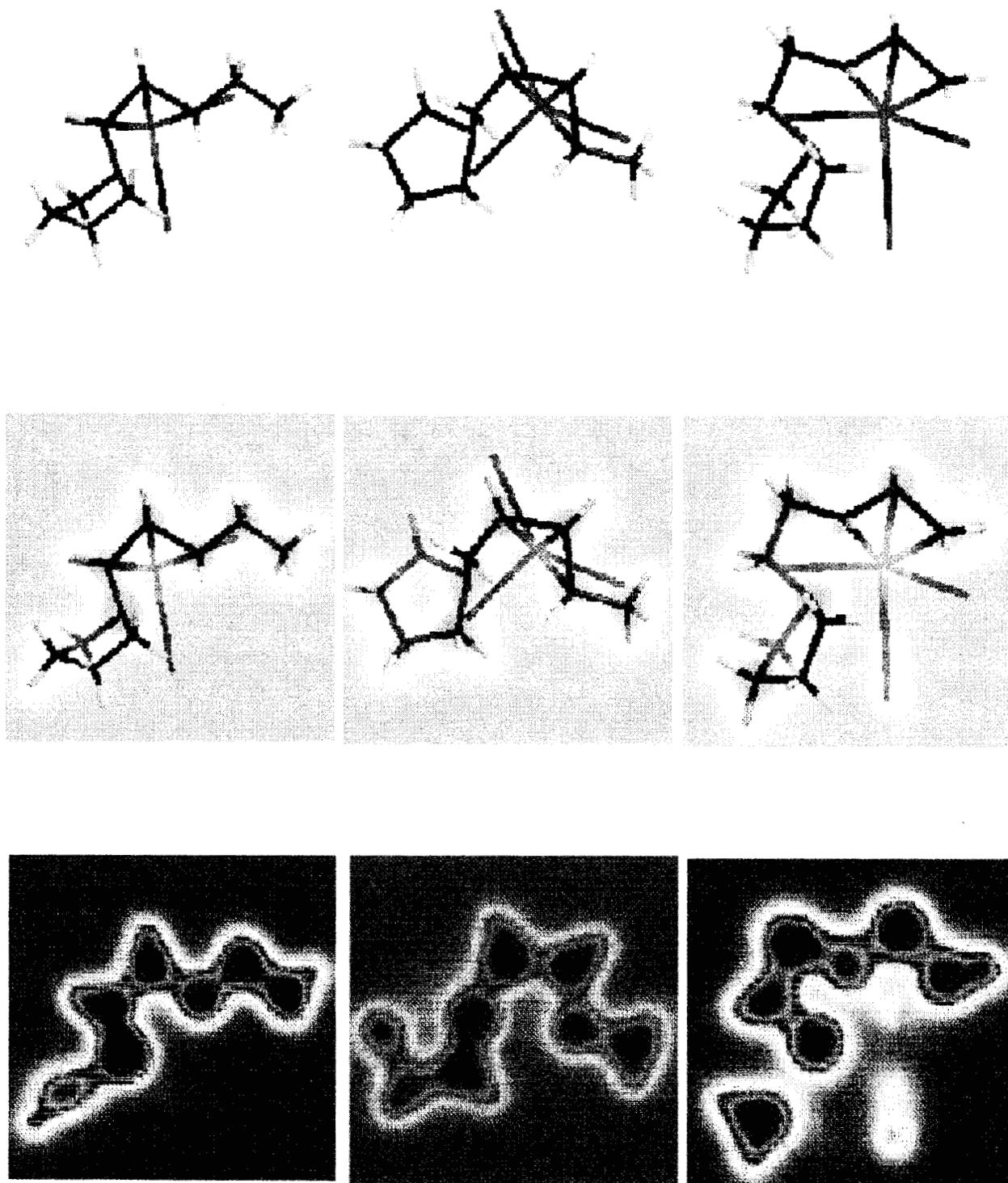
### 3.6.1 Modelamiento y Visualización Gráfica

El Modelamiento y la visualización de los isómeros se realizó con el paquete *Spartan 3.1*. A este nivel se modelaron las nueve estructuras, incluidas aquellas que no se habían obtenido experimentalmente. A cada una de ellas se les hizo una optimización a nivel de Mecánica Molecular con el paquete interno de *Spartan Sybil*, fijando la distancia Mn-N para las estructuras provenientes de **a** y **b**, y la distancia Mn-P para las derivadas de **c**. En el caso de las estructuras que no se han obtenido experimentalmente esta distancia se estima. Posteriormente se calcularon con el mismo paquete a nivel Hartree-Fock y con la base STO-3G propiedades electrónicas tales como, población de Mulliken, orden de enlace, carga atómica, densidad electrónica, orbitales HOMO y LUMO.

El resultado final de estos cálculos se representa gráficamente en código de colores, presentando en las Figuras 3.6, 3.7 y 3.8, la densidad electrónica que se estimó sobre todos los carbonos que forman el sistema pentenilo.

Es importante resaltar que a este nivel se pudieron modelar y construir las moléculas que experimentalmente no son factibles y que hubiera sido muy difícil obtener estas moléculas con otro método.

FIGURA 3.6. Complejos del (2-pirrolidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso

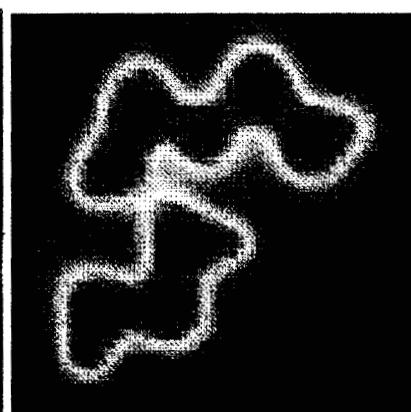
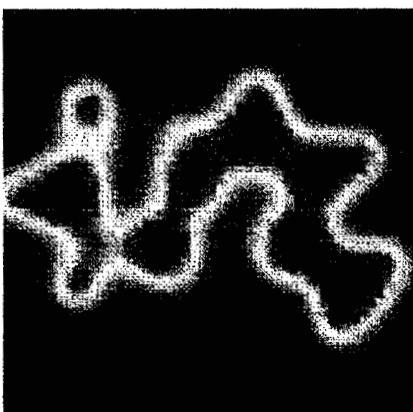
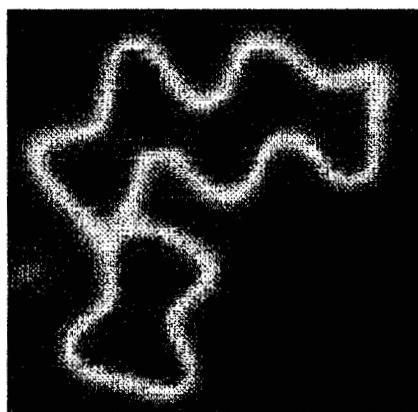
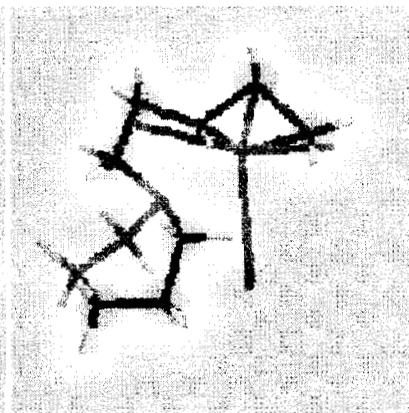
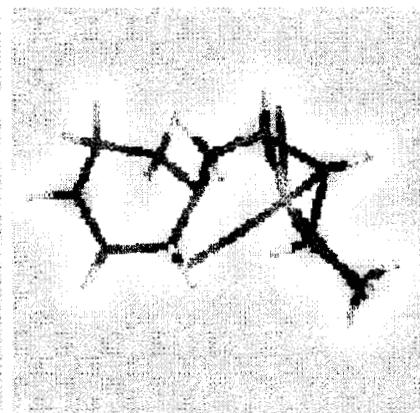
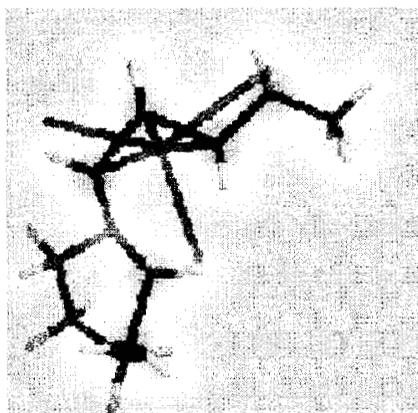
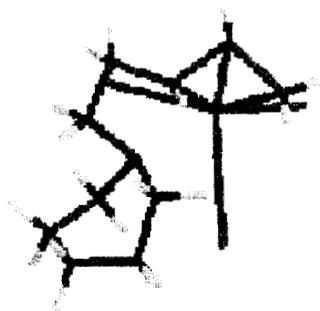
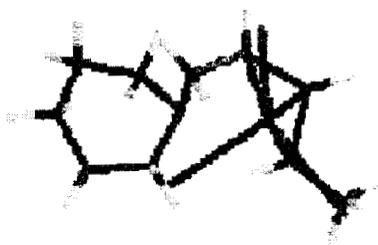
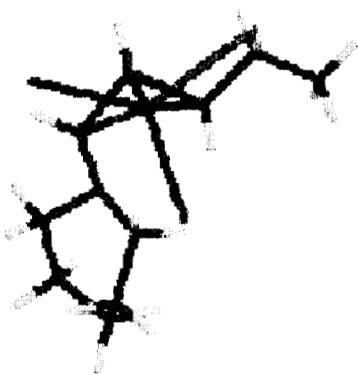


3a

4a

5a

FIGURA 3.7. Complejos del (2-piperidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso

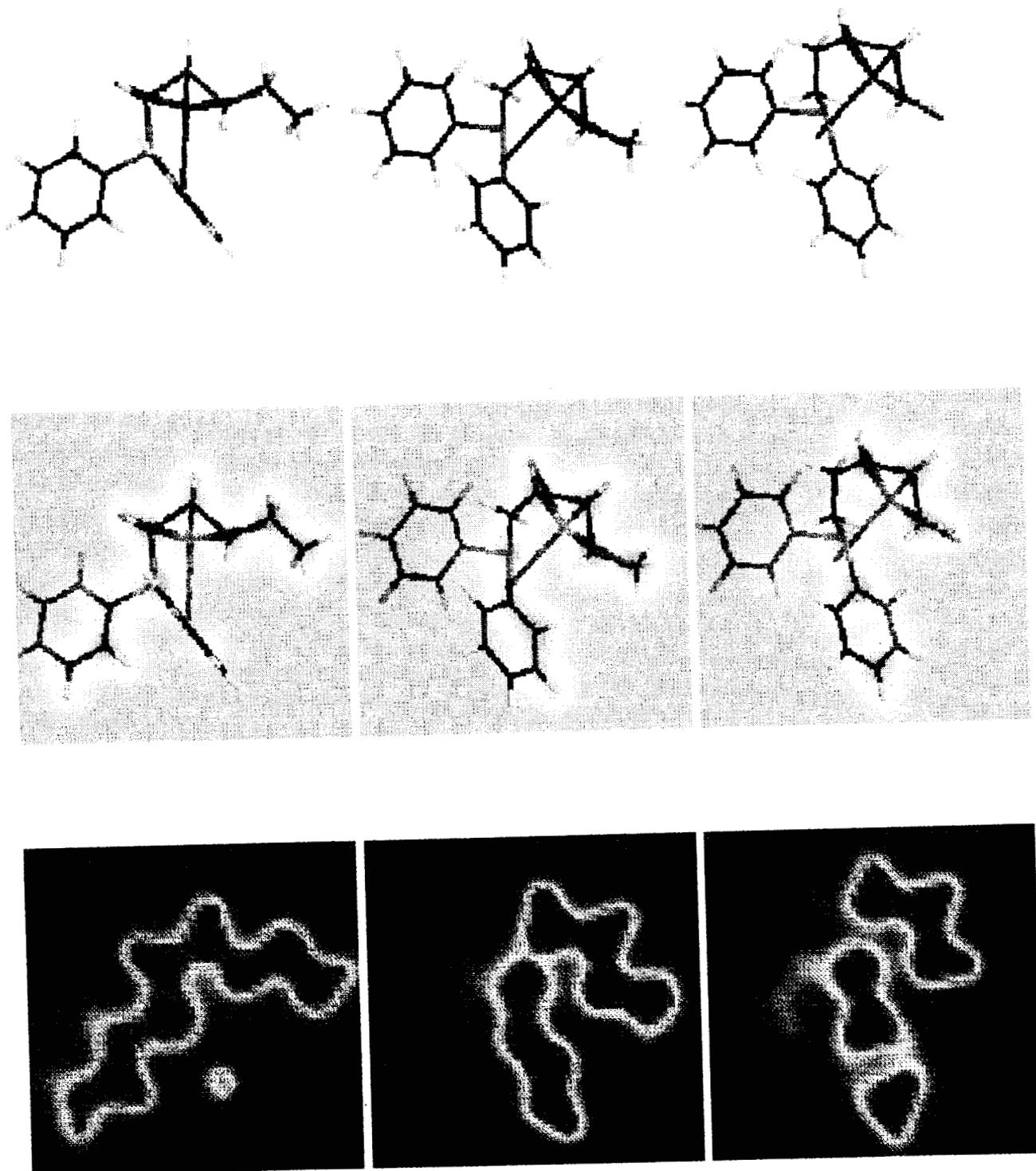


3b

4b

5b

FIGURA 3.8. Complejos del (2-difenilfosfino- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso



3c

4c

5c

De las gráficas anteriores se observa que la densidad electrónica en las moléculas obtenidas experimentalmente se concentra sobre el N para las moléculas **3a** y **3b**, seguida por el carbón C6 (ver Figuras 3.9 y 3.11). esto nos muestra que el punto para un ataque electrofílico será el C6, ya que el N está impedido estéricamente.

Para las moléculas provenientes del ligando **c** se observa que la densidad de carga se aglomera en el carbón C2.

Resulta interesante observar a algunas de las estructuras modeladas con *Spartan 3.1* que no se han obtenido experimentalmente y que ya han sido optimizadas con Mecánica Molecular. Es importante hacer notar que esta representación es cualitativa y estará sujeta a la interpretación del observador, por lo cual es recomendable estudiar éstas moléculas a otro nivel de teoría más cuantitativo.

### 3.6.2 Cálculos de la Densidad Electrónica a Nivel Hartree-Fock

Los cálculos de la estructura electrónica, se hicieron a nivel Hartree-Fock con dos bases la STO-3G y la 3-21G. Para nueve estructuras modeladas con Spartan, cuatro moléculas experimentales y para tres moléculas optimizadas.

De éstos resultados se analizan inicialmente los de la molécula **3b**, ya que de ésta se tienen 4 diferentes estructuras; la obtenida de los datos de Rayos-X, la estructura obtenida con el programa de visualización *Spartan*, y las provenientes de las optimizaciones; una con la base STO-3G y la otra con la 3-21G.

#### 3.6.2.1.a Estructura **3b** (2-piperidil-2-4- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso. Datos de Rayos-X

A continuación se presentan en la tabla 3.3 los resultados del cálculo de la densidad electrónica, a un nivel Hartree-Fock y con la base 3-21G, de la estructura **3b**, obtenida experimentalmente cuyos datos provienen de rayos-X. Figura 3.9.

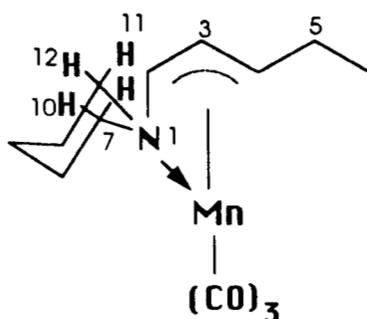


FIGURA 3.9. (2-piperidil-2-4- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso. Estructura **3b**.

Distancias		Población de Mulliken		Cargas Atómicas	
Mn	0.000000	Mn	24.252826	Mn	1.386767
1N	2.143319	1N	0.101871	1N	-0.780151
2C	2.075262	2C	-0.110951	2C	-0.252710
3C	2.112612	3C	-0.132591	3C	-0.254892
4C	2.167508	4C	0.132281	4C	-0.504006
5C	3.287844	5C	-0.016133	5C	-0.446562
6C	3.880600	6C	0.001515	6C	-0.579466
7C	3.117844	7C	-0.030738	7C	-0.196494
8C	3.273014	8C	-0.045917	8C	-0.186711
9H	3.069505	9H	-0.009000	9H	0.241962
10H	4.028198	10H	0.005452	10H	0.220668
11H	3.342771	11H	-0.006416	11H	0.260898
12H	4.152456	12H	0.007061	12H	0.211341

TABLA 3.3. Resultados del cálculo del análisis de población de la estructura **3b** de datos de Rayos-X a nivel Hartree-Fock con la base 3-21G.

Del cálculo de los datos obtenidos de la estructura experimental **3b**, se reprodujeron resultados reportados anteriormente [19] como la distancia Mn-N, que se reporta de 2.144 Å. Para los carbonos que presentan la *diasterotopicidad*, se observa que el C7 está más cercano al Mn, la carga del C8, es ligeramente mayor así como la repulsión respecto al Mn. También se observa que los hidrógenos del C7 están más cercanos que los del C8. De los hidrógenos del C7 el H9 sufre una repulsión con el Mn, está más cerca y tiene una mayor carga que el H10 que se atrae con el Mn. Para los hidrógenos del C8 se presenta la misma tendencia, el hidrógeno más cercano H11 tiene mayor carga y un traslape negativo con el Mn.

De los resultados de la tabla 3.3, podemos notar que el N tiene la carga más negativa en el anillo de la piperidina. Así mismo, en la cadena del pentenilo el C6 tiene la carga más negativa seguida del C4, lo que nos indica que éstos tres átomos son susceptibles de ataques electrofílicos, siendo el más probable el C6. También se observa que el C4, es el que presenta un mayor traslape con el Mn, seguido del N y el C6 presenta un ligero traslape con el metal.

Se presentan en la tabla 3.4 los resultados del cálculo de la densidad electrónica, haciendo un análisis de población de Mulliken y de las distancias, ambos con respecto al Mn y cargas atómicas a un nivel Hartree-Fock con la base STO-3G, de la estructura obtenida por difracción de rayos-X, Figura3.9.

Distancias		Población de Mulliken		Cargas Atómicas	
Mn	0.000000	Mn	23.449373	Mn	0.822915
1N	2.143319	1N	0.111060	1N	-0.285181
2C	2.075262	2C	-0.015239	2C	-0.107330
3C	2.112612	3C	-0.055605	3C	-0.195833
4C	2.167508	4C	0.188740	4C	-0.247632
5C	3.287844	5C	-0.009595	5C	-0.086913
6C	3.880600	6C	-0.002632	6C	-0.176642
7C	3.117844	7C	-0.015363	7C	-0.014278
8C	3.273014	8C	-0.011139	8C	-0.010129
9H	3.069505	9H	-0.002928	9H	0.079877
10H	4.028198	10H	0.001645	10H	0.064281
11H	3.342771	11H	-0.001868	11H	0.089994
12H	4.152456	12H	0.001356	12H	0.062884

TABLA 3.4. Resultados de la estructura **3b** de datos de Rayos-X, del cálculo de la densidad electrónica a nivel Hartree-Fock con la base STO-3G

Los resultados de la tabla 3.4, muestran que la repulsión del C8 con el Mn es menor que la del C7, resultado que difiere con el cálculo de la molécula con la base 3-21G. De los hidrógenos de C7 y C8, los del C7 el H9 resulta estar mas cerca, con mas carga y con traslape negativo respecto al Mn a diferencia del H10. Para los hidrógenos del C8 se presenta la misma tendencia, el hidrógeno más alejado tiene menor carga y presenta un traslape positivo con el Mn. De los resultados de la tabla anterior podemos notar que el N tiene la carga más negativa del fragmento aminopentenilo seguido del C4 y del C3 lo que nos indica que éstos átomos son susceptibles de ataques electrofílicos. El C4 tiene el mayor traslape con el Mn seguida del N. En la tabla 3.3 se nota una mayor población en el Mn, a diferencia del resultado de la tabla 3.4, indicativo de la precisión de la base.

### 3.6.2.1.b Estructura **3b** modelada con Spartan.

Se presentan en la tabla 3.5 los resultados del cálculo de la densidad electrónica a un nivel Hartree-Fock y con la base 3-21G de la estructura modelada con el paquete computacional Spartan.

Distancias		Población de Mulliken		Cargas Atómicas	
Mn	0.000000	Mn	24.227254	Mn	1.045371
1N	2.132698	1N	0.034576	1N	-0.834875
2C	2.074120	2C	-0.086988	2C	-0.313354
3C	2.025775	3C	-0.061672	3C	-0.463374
4C	2.096966	4C	0.080722	4C	-0.478300
5C	3.147836	5C	-0.042048	5C	-0.443818
6C	3.924976	6C	0.001081	6C	-0.574575
7C	3.094714	7C	-0.017082	7C	-0.136223
8C	3.267296	8C	-0.013028	8C	-0.175983
9H	2.995833	9H	-0.012962	9H	0.238728
10H	3.543145	10H	0.003581	10H	0.262750
11H	3.285674	11H	-0.006681	11H	0.219894
12H	4.054443	12H	0.005050	12H	0.241762

TABLA 3.5. Resultados del cálculo de la densidad electrónica de la estructura **3b** a nivel Hartree-Fock con la base 3-21G, modelada con Spartan

La estructura generada con Spartan, se optimiza utilizando la parte interna Sybil de Mecánica Molecular dejando la distancia Mn-N lo más cerca de lo reportado [19] y en un segundo paso hacer el cálculo de esa estructura, a un nivel Hartree-Fock con la base externa 3-21G.

En la tabla 3.5, para los carbonos *diasterotopicos*, se observa que el C7 está más cercano al Mn, su carga es menor y tiene un traslape positivo con el mismo Mn, caso contrario en el C8. Se observa que los hidrógenos del C7 están más cercanos que los del C8. Para el C7 el H9 está más cerca y sufre una repulsión con el Mn, además su carga es mayor con que la del H10. Para los hidrógenos del C8 se presenta la misma tendencia, el hidrógeno más alejado tiene menor carga y un traslape positivo con el Mn. Esto hace suponer que la razón de el fenómeno diasterotópico, es la diferencia de carga en los carbonos C7 y C8 y en los hidrógenos de éstos.

De los resultados de la tabla anterior podemos notar que el N tiene la carga más negativa seguida del C6 y del C4 en el fragmento aminopentenilo, lo que nos indica que éstos tres átomos son susceptibles

de ataques electrofílicos. También se observa que el C4 es el que presenta un mayor traslape con el Mn, seguido del N y finalmente el C6 que presenta un menor traslape con el metal.

Estos resultados concuerdan cualitativamente, con respecto a los de la estructura experimental, utilizando el mismo nivel Hartree-Fock y con la base 3-21G por lo cual concluimos que la estructura generada con este paquete de modelamiento genera estructuras confiables.

En la tabla 3.6 se presentan los resultados del cálculo de la densidad electrónica a nivel Hartree-Fock y con la base STO-3G de la estructura modelada con el paquete computacional Spartan.

Distancias		Población de Mulliken		Cargas Atómicas	
Mn	0.000000	Mn	23.537676	Mn	0.745698
1N	2.132698	1N	0.068227	1N	-0.326864
2C	2.074120	2C	0.048816	2C	-0.272468
3C	2.025775	3C	0.091004	3C	-0.248662
4C	2.096966	4C	0.249891	4C	-0.209454
5C	3.147836	5C	-0.020318	5C	-0.099653
6C	3.924976	6C	-0.002346	6C	-0.169336
7C	3.094714	7C	-0.010074	7C	-0.012894
8C	3.267296	8C	-0.008998	8C	-0.010278
9H	2.995833	9H	-0.006385	9H	0.047035
10H	3.543145	10H	0.001054	10H	0.083202
11H	3.285674	11H	-0.002059	11H	0.048410
12H	4.054443	12H	0.001220	12H	0.069386

TABLA 3.6. Resultados del cálculo de la densidad electrónica de la estructura **3b** a nivel Hartree-Fock con la base STO-3G, modelada con Spartan

En la tabla 3.6, se observan resultados distintos de la densidad de población de la cadena del pentenilo con respecto al Mn, así como en las cargas atómicas, a los que se presentaron en la estructura proveniente de los datos de rayos-X calculados a nivel Hartree-Fock y la base STO-3G.

### 3.6.2.1.c Estructura **3b** Optimizada con la base STO-3G

En las tablas 3.7 y 3.8 se presentan los resultados del cálculo de la densidad electrónica a un nivel Hartree-Fock y con las bases 3-21G y STO-3G, de la estructura proveniente de la optimización a nivel Hartree-Fock con la base STO-3G.

Distancias		Población de Milliken		Cargas Atómicas	
Mn	0.000000	Mn	24.069451	Mn	1.241613
1N	2.189487	1N	0.141916	1N	-0.777034
2C	2.859952	2C	-0.054098	2C	-0.051831
3C	2.807007	3C	-0.062354	3C	-0.191573
4C	2.077659	4C	0.174602	4C	-0.688639
5C	3.171393	5C	-0.025324	5C	-0.405021
6C	3.790177	6C	0.003819	6C	-0.594814
7C	3.160022	7C	-0.023523	7C	-0.201118
8C	3.228556	8C	-0.023559	8C	-0.202918
9H	3.139059	9H	-0.003755	9H	0.262674
10H	4.085269	10H	0.002885	10H	0.214634
11H	3.261221	11H	-0.006743	11H	0.245686
12H	4.140482	12H	0.003928	12H	0.222455

TABLA 3.7. Resultados del cálculo del análisis de población a nivel Hartree-Fock con la base 3-21G, de la estructura **3b** optimizada con la base STO-3G.

Distancias		Población de Mulliken		Cargas Atómicas	
Mn	0.000000	Mn	23.781463	Mn	0.609443
1N	2.189487	1N	0.162129	1N	-0.268590
2C	2.859952	2C	-0.031854	2C	-0.028759
3C	2.807007	3C	-0.035457	3C	-0.042635
4C	2.077659	4C	0.288329	4C	-0.202616
5C	3.171393	5C	-0.020592	5C	-0.094644
6C	3.790177	6C	-0.001727	6C	-0.178796
7C	3.160022	7C	-0.017441	7C	-0.017689
8C	3.228556	8C	-0.014312	8C	-0.022012
9H	3.139059	9H	-0.003819	9H	0.085289
10H	4.085269	10H	0.001618	10H	0.061896
11H	3.261221	11H	-0.003084	11H	0.072884
12H	4.140482	12H	0.001431	12H	0.066771

TABLA 3.8. Resultados del cálculo del análisis de población a nivel Hartree-Fock con la base STO-3G de la estructura **3b** optimizada con la base STO-3G.

### 3.6.2.1.d Estructura **3b** Optimizada con la base 3-21G

En las tablas 3.9 y 3.10 se presentan los resultados del cálculo de la población a un nivel Hartree-Fock con la base 3-21G y la STO-3G de la estructura optimizada con la base 3-21G a un nivel Hartree-Fock.

Distancias		Población de Mulliken		Cargas Atómicas	
Mn	0.000000	Mn	24.293038	Mn	1.241613
1N	2.230804	1N	0.111678	1N	-0.777034
2C	2.111601	2C	-0.090063	2C	-0.051831
3C	2.158060	3C	-0.125506	3C	-0.191573
4C	2.219871	4C	0.111747	4C	-0.688639
5C	3.382823	5C	-0.019108	5C	-0.405021
6C	3.947912	6C	0.003366	6C	-0.594814
7C	3.183731	7C	-0.033341	7C	-0.201118
8C	3.403662	8C	-0.027226	8C	-0.202918
9H	3.103777	9H	-0.007815	9H	0.262674
10H	4.074358	10H	0.006053	10H	0.214634
11H	3.484342	11H	-0.003733	11H	0.245686
12H	4.234410	12H	0.005952	12H	0.222455

TABLA 3.9. Resultados del cálculo de la densidad electrónica a nivel Hartree-Fock con la base 3-21G de la estructura **3b** optimizada con la base 3-21G

Distancias		Población de Mulliken		Cargas Atómicas	
Mn	0.000000	Mn	23.542527	Mn	0.711700
1N	2.230804	1N	0.097393	1N	-0.286837
2C	2.111601	2C	0.026034	2C	-0.145011
3C	2.158060	3C	-0.017957	3C	-0.104350
4C	2.219871	4C	0.162866	4C	-0.206952
5C	3.382823	5C	-0.008292	5C	-0.094636
6C	3.947912	6C	-0.002249	6C	-0.176946
7C	3.183731	7C	-0.014559	7C	-0.017533
8C	3.403662	8C	-0.007283	8C	-0.021340
9H	3.103777	9H	0.003210	9H	0.071867
10H	4.074358	10H	0.001351	10H	0.057591
11H	3.484342	11H	-0.001430	11H	0.082503
12H	4.234410	12H	0.001025	12H	0.055827

TABLA 3.10. Resultados del cálculo de la densidad electrónica a nivel Hartree-Fock con la base STO-3G de la estructura **3b** optimizada con la base 3-21G

Estructura	STO-3G	3-21G
Rayos-X	E = -1909.10847507	E = -1921.22624612
Spartan	E = -1909.11903466	E = -1921.21690806
Optimizada STO-3G	E = -1909.45090165	E = -1921.35628046
Optimizada 3-21G	E = -1909.30074133	E = -1921.45507366

TABLA 3.11 Resultados de la energía de los cálculos para la estructura **3b** provenientes de cuatro fuentes distintas

En las tablas 3.3, 3.5, 3.7, 3.9 y 3.11 se observa, que la energía baja conforme aumenta la distancia Mn-N, siendo la energía más baja para la distancia Mn-N = 2.23 Å.

Podemos observar que la estructura optimizada con la base 3-21G (tabla 3.9), presenta un comportamiento similar al que presenta la estructura experimental (tabla 3.3), respecto a las cargas, considerando otra vez a la carga atómica como la responsable de la diasterotipicidad. Es importante resaltar que las cargas en los átomos N, C6, C4 y C5, se reproducen como en la estructura experimental.

Un dato importante es que ésta molécula, fué optimizada con dos bases distintas. Con la base STO-3G se optimizó en 2 semanas, en un tiempo efectivo de CPU de 1 día con 15 horas, en la estación de trabajo IBM-RISC. Para la base 3-21G el tiempo real fué de 5 días y el tiempo efectivo de CPU 1 día y 11 horas, en la supercomputadora Silicon Graphics Power Challenge.

La tabla 3.11 muestra los resultados de la energía de la estructura **3b**, proveniente de cuatro diferentes fuentes. Tomando a la energía como el único parámetro para elegir a la mejor función de onda como representativa de la estructura, se elige a la proveniente de la estructura optimizada a un nivel Hartree-Fock.

### 3.6.2.2 Isómeros del (2-piperidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

La estructura **3b** generada con Spartan y tratada a nivel Hartree-Fock con la base 3-21G, presenta resultados comparables en la energía, las cargas atómicas y las distancias (tabla 3.5), con la estructura experimental (tabla 3.3). Es por esto que las estructuras generadas con Spartan **4b** y la **5b** (Figura 3.10) pueden considerarse confiables, siendo tratadas al mismo nivel y con la base 3-21G.

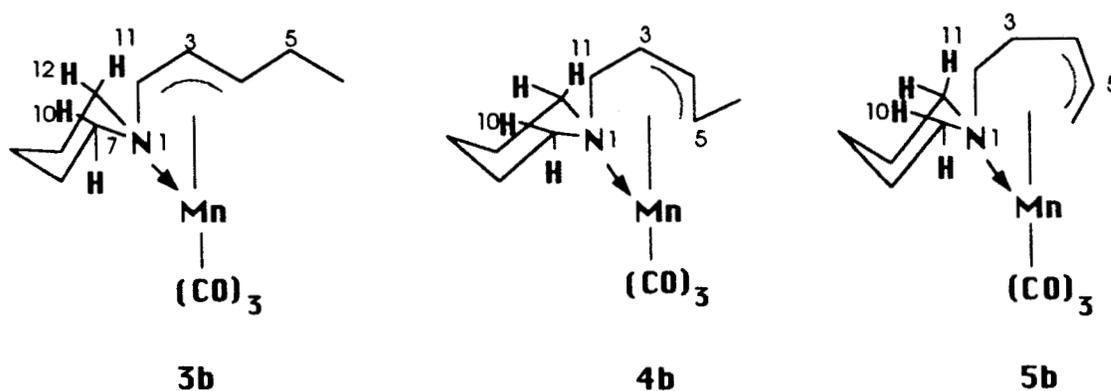


FIGURA 3.10 Complejos isoméricos del (2-piperidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

En la tabla 3.12 se presentan los resultados de los tres isómeros del complejo derivado de la piperidina.

Los resultados de la tabla 3.12 nos muestran que del compuesto **3b** al **5b** hay una variación considerable en la distancia Mn-C1, al mismo tiempo un aumento en la carga del C1 haciendo menor la atracción electrostática con el Mn. La distancia del C7 siempre es menor que la del C8, así como la del H9 menor a la del H10 y la del H11 a la del H12. Las cargas en los carbonos C7 y C8 aumentan su diferencia. Se prevé que estos compuestos **4b** y **5b** tendrán sus C7 y C8 diastereotópicos. Es evidente que la carga del metal de la estructura **3b** generada con Spartan es menor en un 32% que el Mn de la estructura experimental, por lo tanto es de esperar que la carga del Mn en las estructuras **4b** y **5b** también sea menor a las posibles experimentales. Para la estructura **4b** se espera una carga del Mn de 1.44 y para la **5b** de 1.30.

Estructura 3b		Estructura 4b		Estructura 5b	
<b>Distancias</b>					
Mn	0.000000	Mn	0.000000	Mn	0.000000
1 N	2.132698	1 N	2.154553	1 N	2.187889
2 C	2.074120	2 C	2.861488	2 C	3.075827
3 C	2.025775	3 C	2.101963	3 C	3.007030
4 C	2.096966	4 C	2.045861	4 C	2.122727
5 C	3.147836	5 C	2.092560	5 C	2.050274
6 C	3.924976	6 C	3.115134	6 C	2.088196
7 C	3.094714	7 C	3.090154	7 C	2.917649
8 C	3.267296	8 C	3.119842	8 C	3.379117
9 H	2.995833	9 H	3.178567	9 H	2.633256
10 H	3.543145	10 H	3.322602	10 H	3.551519
11 H	3.285674	11 H	3.004368	11 H	3.624443
12 H	4.054443	12 H	3.707913	12 H	3.703226
<b>Población de Mulliken</b>					
Mn	24.227254	Mn	24.086603	Mn	24.342574
1 N	0.034576	1 N	0.027158	1 N	0.054233
2 C	-0.086988	2 C	-0.074253	2 C	-0.024267
3 C	-0.061672	3 C	0.013452	3 C	-0.050560
4 C	.0.080722	4 C	0.016073	4 C	-0.053055
5 C	-0.042048	5 C	0.083697	5 C	-0.055720
6 C	0.001081	6 C	-0.043159	6 C	0.085296
7 C	-0.017082	7 C	0.020062	7 C	-0.024309
8 C	-0.013028	8 C	-0.028735	8 C	-0.008709
9 H	-0.012962	9 H	-0.007744	9 H	-0.008773
10 H	0.003581	10 H	-0.001141	10 H	0.001457
11 H	-0.006681	11 H	-0.007542	11 H	0.001206
12 H	0.005050	12 H	-0.002395	12 H	0.001492
<b>Cargas Atómicas</b>					
Mn	1.045371	Mn	1.090332	Mn	0.985173
1 N	-0.834875	1 N	-0.767590	1 N	-0.747287
2 C	-0.313354	2 C	-0.245787	2 C	-0.215706
3 C	-0.463374	3 C	-0.508824	3 C	-0.475778
4 C	-0.478300	4 C	-0.450188	4 C	-0.500695
5 C	-0.443818	5 C	-0.526747	5 C	-0.432501
6 C	-0.574575	6 C	-0.602400	6 C	-0.704766
7 C	-0.136223	7 C	-0.246497	7 C	-0.199460
8 C	-0.175983	8 C	-0.182448	8 C	-0.301565
9 H	0.238728	9 H	0.258844	9 H	0.274114
10 H	0.262750	10 H	0.217359	10 H	0.246425
11 H	0.219894	11 H	0.236817	11 H	0.232320
12 H	0.241762	12 H	0.238405	12 H	0.240179

TABLA 3.12 Resultados de los cálculos para los isómeros de la estructura (2-piperidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

La tabla 3.13 permite observar que de acuerdo a los resultados de la energía para los tres diferentes isómeros de la misma estructura, calculados a un nivel Hartree-Fock con dos diferentes bases, la más estable es la **3b**, lo que permite concluir que en una reacción para la formación de éstos tres isómeros la ruta de reacción elige la termodinámicamente más estable.

Estructura	STO-3G	3-21G
<b>3b</b>	E = -1909.11903466	E = -1921.21690806
<b>4b</b>	E = -1909.11293536	E = -1921.20290673
<b>5b</b>	E = -1909.09872473	E = -1921.16644889

TABLA 3.13 Resultados de la energía de los cálculos para las estructuras **3b**, **4b** y **5b** isómeros del (2-piperidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

### 3.6.2.3 Estructura **3a** (2-pirrolidil-2-4- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

Para la estructura **3a** (figura 3.11) se tienen tres diferentes estructuras, la proveniente de los datos de la difracción de Rayos-X, la generada con Spartan y la que se obtuvo de la optimización a un nivel Hartree-Fock con la base STO-3G.

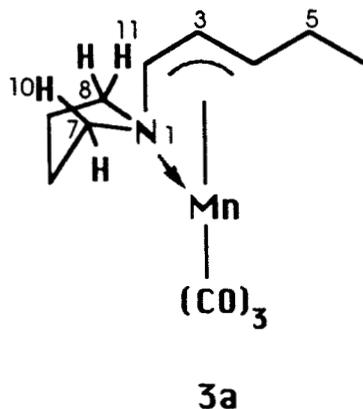


FIGURA 3.11 (2-pirrolidil-2-4- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso. Estructura **3a**.

En la tabla 3.14 se muestran los resultados del cálculo del análisis de población a nivel Hartree-Fock con la base 3-21G. En la tabla 3.15 se muestran los resultados de la energía

Rayos-X		Spartan		Optimizada STO-3G	
<b>Distancias</b>					
Mn	0.000000	Mn	0.000000	Mn	0.000000
1 N	2.102728	1 N	2.125550	1 N	2.829126
2 C	2.036371	2 C	2.067684	2 C	2.151487
3 C	2.113770	3 C	2.029396	3 C	1.779945
4 C	2.199933	4 C	2.093790	4 C	1.884933
5 C	3.311358	5 C	3.146745	5 C	3.070570
6 C	3.919299	6 C	3.910495	6 C	3.872794
7 C	3.081356	7 C	3.117018	7 C	3.890538
8 C	3.301322	8 C	3.345384	8 C	3.987472
9 H	3.206841	9 H	3.592068	9 H	3.773414
10 H	3.305540	10 H	3.662032	10 H	4.428426
11 H	3.522581	11 H	3.169804	11 H	3.942179
12 H	3.583575	12 H	3.540628	12 H	4.516784
<b>Población de Mulliken</b>					
Mn	24.252606	Mn	24.150653	Mn	24.040552
1 N	0.095228	1 N	0.010452	1 N	0.048003
2 C	-0.123929	2 C	-0.076732	2 C	-0.128397
3 C	-0.113698	3 C	-0.035204	3 C	-0.154908
4 C	0.124076	4 C	0.073530	4 C	5.986952
5 C	-0.024896	5 C	-0.040409	5 C	-0.077548
6 C	0.002567	6 C	0.000243	6 C	-0.001571
7 C	-0.025864	7 C	-0.012741	7 C	-0.004793
8 C	-0.023372	8 C	-0.001790	8 C	0.000453
9 H	-0.005714	9 H	-0.000566	9 H	0.002808
10 H	0.003562	10 H	0.001177	10 H	-0.002451
11 H	0.000020	11 H	-0.000374	11 H	-0.000291
12 H	0.002104	12 H	-0.001791	12 H	-0.002776
<b>Cargas Atómicas</b>					
Mn	1.396076	Mn	1.060587	Mn	1.376982
1 N	-0.777633	1 N	-0.798234	1 N	-0.612752
2 C	-0.234032	2 C	-0.335288	2 C	-0.323093
3 C	-0.268036	3 C	-0.472467	3 C	-0.611114
4 C	-0.487959	4 C	-0.477286	4 C	-0.544735
5 C	-0.446312	5 C	-0.442058	5 C	-0.419526
6 C	-0.581667	6 C	-0.574915	6 C	-0.580991
7 C	-0.202085	7 C	-0.222257	7 C	-0.232839
8 C	-0.201820	8 C	-0.158211	8 C	-0.213885
9 H	0.249836	9 H	0.227139	9 H	0.250844
10 H	0.239316	10 H	0.274584	10 H	0.213104
11 H	0.239033	11 H	0.227403	11 H	0.230793
12 H	0.254942	12 H	0.228360	12 H	0.218294

TABLA 3.14 Resultados de los cálculos para la estructura 3a provenientes de diferentes fuentes.

Estructura	STO-3G	3-21G
Rayos-X	E = -1870.52035605	E = -1882.39373305
Spartan	E = -1870.60009352	E = -1882.43381704
Optimizada STO-3G	E = -1870.84081658	E = -1882.46876411

TABLA 3.15 Resultados de la energía de los cálculos para la estructura **3a** con dos diferentes bases, a nivel Hartree-Fock.

En la tabla 3.14 se observa que los datos de la estructura experimental **3a**, concuerdan con lo reportado anteriormente [19] particularmente en la distancia Mn-N. En esta estructura nuevamente se observa una diferencia en las cargas de los carbonos C7 y C8, así como en los hidrógenos H9 y H10 y los del C8, H11 y H12, lo que concuerda con la evidencia anterior de la estructura **3b** resaltando el hecho de que la diastereotopicidad es una consecuencia directa de la carga atómica, y que influye más que la interacción con los orbitales del Mn. Los átomos con mayor densidad electrónica, nos dan indicio de los puntos susceptibles de un ataque electrofílico en la molécula, como son el N, el C6 y el C4. Esta misma secuencia aparece en la molécula experimental de la estructura **3b** (tabla 3.3), resultando el carbon C6 más negativo, siendo éste susceptible de un ataque electrofílico, más que el N que está impedido estéricamente en ambas moléculas **3a** y **3b**. Este hecho es interesante ya que se supondría que los carbonos C2, C3 y C4 serían los de mayor densidad electrónica, lo que hace suponer que la región entre el Mn y esta parte de la cadena está rica en electrones.

La estructura generada con Spartan, nuevamente muestra buena confiabilidad, ya que si consideramos la distribución de carga, que es la responsable de diversas propiedades químicas y físicas, éstas se reproducen cualitativamente, incluso en el orden de los átomos negativos N, C6 y C4. Así como también en la carga de los C7 y C8 y sus respectivos hidrógenos. En el caso de la carga del Mn de la estructura experimental de la tabla 3.3 y la de la estructura generada con Spartan, existe una diferencia de 32%.

La estructura optimizada con la base STO-3G, muestra diferencias con la experimental ya que el carbón mas negativo es el C2, después el C6, haciendo notar que en el pentenilo habrá dos regiones con densidad electrónica, a la mitad y al final de la cadena. No así en los C7 y C8, que conservan su diferencia en carga, también los hidrógenos correspondientes muestran esta diferencia. Esta discrepancia respecto a las cargas es atribuible a la base STO-3G, ya que no representa el mejor

conjunto base para representar a los orbitales. Desafortunadamente esta estructura ha sido renuente a la optimización con la única base disponible 3-21G, mejor que la base mínima. En las condiciones que se optimizó ocupó 4 días de tiempo real y 1 hora con 30 minutos de cpu, en la estación de trabajo IBM-RISC.

Si se considera la energía como un parámetro para decidir la estructura más estable, de acuerdo a la tabla 3.15, se eligirá a la estructura optimizada, posteriormente a la modelada con Spartan y finalmente a la experimental, lo que nos indica que el parámetro de la energía no es el más adecuado para decidir.

#### 3.6.2.4 Isómeros de (2-pirrolidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

A continuación se analizan los isómeros posibles para **3a**, estructuras **4a** y **5a**. Figura 3.12, generadas con el paquete computacional Spartan, y estudiadas con el paquete Gaussian92, a nivel Hartree-Fock y con la base 3-21G. Tablas 3.16 y 3.17.

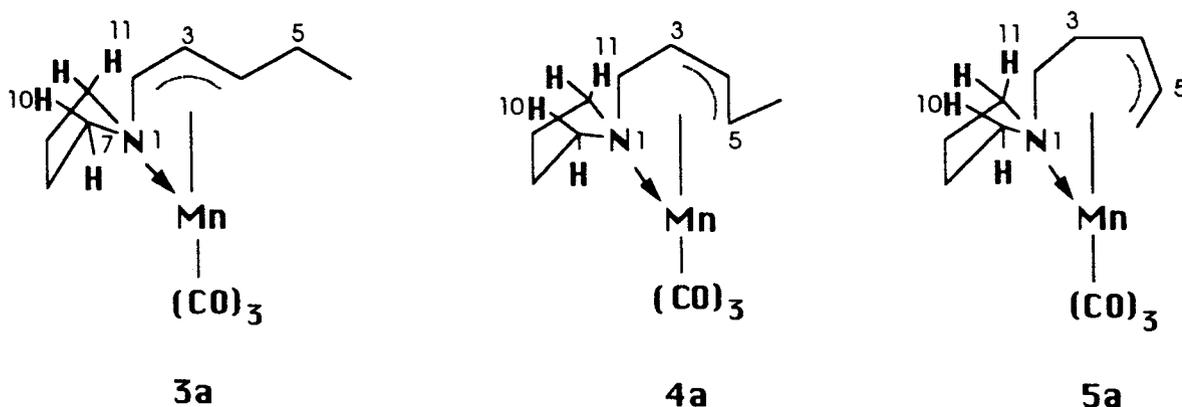


FIGURA 3.12 Complejos isoméricos del (2-pirrolidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

Estructura 3a		Estructura 4a		Estructura 5a	
<b>Distancias</b>					
Mn	0.000000	Mn	0.000000	Mn	0.000000
1 N	2.125550	1 N	2.121117	1 N	2.137807
2 C	2.067684	2 C	2.861876	2 C	3.057372
3 C	2.029396	3 C	2.103839	3 C	3.038260
4 C	2.093790	4 C	2.045151	4 C	2.127307
5 C	3.146745	5 C	2.091155	5 C	2.052350
6 C	3.910495	6 C	3.112558	6 C	2.089456
7 C	3.117018	7 C	3.082899	7 C	2.928427
8 C	3.345384	8 C	3.158820	8 C	3.315354
9 H	3.592068	9 H	3.161647	9 H	3.420191
10 H	3.662032	10 H	3.486771	10 H	3.920213
11 H	3.169804	11 H	3.095255	11 H	2.715929
12 H	3.540628	12 H	3.832611	12 H	3.594051
<b>Población de Mulliken</b>					
Mn	24.150653	Mn	24.091679	Mn	24.365006
1 N	0.010452	1 N	0.017166	1 N	0.046855
2 C	-0.076732	2 C	-0.072851	2 C	-0.023335
3 C	-0.035204	3 C	0.017602	3 C	-0.050048
4 C	0.073530	4 C	0.013070	4 C	-0.045809
5 C	-0.040409	5 C	0.084634	5 C	-0.059996
6 C	0.000243	6 C	-0.043691	6 C	0.082990
7 C	-0.012741	7 C	-0.022163	7 C	-0.022245
8 C	-0.001790	8 C	-0.023012	8 C	-0.007999
9 H	-0.000566	9 H	-0.004777	9 H	0.001723
10 H	0.001177	10 H	-0.004192	10 H	-0.000697
11 H	-0.000374	11 H	-0.006359	11 H	-0.008325
12 H	-0.001791	12 H	-0.001390	12 H	0.001267
<b>Cargas Atómicas</b>					
Mn	1.060587	Mn	1.093104	Mn	0.970526
1 N	-0.798234	1 N	-0.762110	1 N	-0.754538
2 C	-0.335288	2 C	-0.240826	2 C	-0.222299
3 C	-0.472467	3 C	-0.507455	3 C	-0.475892
4 C	-0.477286	4 C	-0.449828	4 C	-0.490116
5 C	-0.442058	5 C	-0.525679	5 C	-0.431798
6 C	-0.574915	6 C	-0.602248	6 C	-0.702841
7 C	-0.222257	7 C	-0.230046	7 C	-0.210919
8 C	-0.158211	8 C	-0.202772	8 C	-0.290796
9 H	0.227139	9 H	0.209081	9 H	0.223924
10 H	0.274584	10 H	0.256363	10 H	0.249042
11 H	0.227403	11 H	0.241597	11 H	0.273941
12 H	0.228360	12 H	0.240165	12 H	0.253304

TABLA 3.16 Resultados de los cálculos para los isómeros de la estructura (2-pirrolidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso

Estructura	STO-3G	3-21G
<b>3a</b>	E = -1870.60009352	E = -1882.43381704
<b>4a</b>	E = -1870.52794427	E = -1882.38053648
<b>5a</b>	E = -1870.52021282	E = -1882.34985121

TABLA 3.17 Resultados de la energía de los cálculos para la estructura derivada del (2-pirrolidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso .

En la tabla 3.16 se observa que los datos de las estructuras generadas con Spartan coinciden con la experimental en algunos puntos. En el caso de las cargas atómicas el carbono más negativo es el C6, en todas las estructuras, así como el menos negativo es el C2, que se encuentra junto al N, el más negativo del sistema pentenilo-ligando. La diferencia de carga de los carbonos diastereotópicos C7 y C8, se mantiene en las estructuras **4a** y **5a** generadas con Spartan, aunque la secuencia varía en la estructura **5a** siendo C8 más negativo que C7. Prediciendo que **4a** y **5a** también presentarán carbonos análogos con este fenómeno. De los resultados de la tabla 3.3 y la tabla 3.14, se nota que la carga del Mn en las estructuras experimentales es mayor que la carga del Mn en las estructuras obtenidas con Spartan y las optimizadas, es de esperar que las cargas del metal en las estructuras **4a** y **5a** también aumenten en un 32%, por lo tanto para la estructura **4a** se espera una carga para el Mn de 1.44 y para la **5a** un valor de 1.28. Resultados equivalentes a las estructuras **4a** y **5b**. (figura 3.10, tabla 3.13).

De las estructuras generadas con Spartan se observan ciertas tendencias, como en las cargas y distancias, y es explicable el hecho que la estructura **3a** se obtenga experimentalmente antes que los otros dos isómeros, si consideramos el factor termodinámico como el decisivo (tabla 3.17).

### 3.6.2.5 Estructura **4c** (2-difenilfosfin-3-5- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

A continuación se analiza la estructura **4c**, (figura 3.13) de la cual se tienen datos de la estructura cristalina y la información obtenida por la estructura generada con el paquete Spartan. Tablas 3.18 y 3.19.

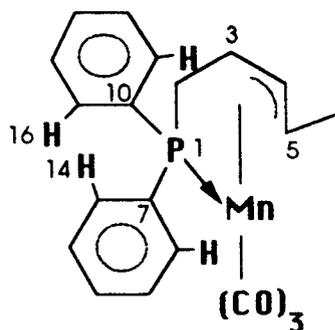


FIGURA 3.13 Estructura **4c** (2-difenilfosfin-3-5- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

De los resultados de la estructura experimental **4c**, (tabla 3.18),. Observamos que el P es el átomo más positivo seguido del Mn, el átomo más negativo es el C2, un dato completamente contrario a las estructuras anteriores, en donde el C2 era el menos negativo. En esta estructura **4c** el átomo menos negativo es el C4. Los carbonos C8 y C9 muestran una diferencia apreciable de carga con los C11 y C12.

Comparando los datos de la estructura generada por Spartan, con los datos de la estructura experimental se observa nuevamente una diferencia en la carga del Mn como en las estructuras **3a** y **3b**, en este caso la diferencia de carga, es de 31%. También se presenta el P como el átomo más positivo y el C2 como el más negativo, el C4 como el menos negativo. La diferencia importante se presenta en la distancia entre el Mn y los átomos del pentenilo, ya que la distancia Mn-C2 presenta un 20% de diferencia con la distancia experimental, la distancia entre Mn-C3 tiene una diferencia de 31%, resultado que en las estructuras **3a** y **3b** es de 1% y 4% respectivamente.

Estructura de Rayos-X		Estructura Modelada con Spartan	
<b>Distancia</b>			
Mn	0.000000	Mn	0.000000
1 P	2.408408	1 P	2.336288
2 C	3.637658	2 C	3.053024
3 C	2.763828	3 C	2.106506
4 C	2.298108	4 C	2.045629
5 C	2.276820	5 C	2.099756
6 C	3.275058	6 C	3.122549
7 C	3.394226	7 C	3.494436
8 C	3.339051	8 C	3.841868
9 C	4.830548	9 C	4.605018
10 C	3.554759	10 C	3.697789
11 C	3.585473	11 C	3.954158
12 C	5.088481	12 C	4.928951
13 H	2.896149	13 H	3.460329
14 H	5.448820	14 H	4.847680
15 H	3.088682	15 H	3.392119
16 H	5.641579	16 H	5.190062
<b>Cargas Atómicas</b>			
Mn	1.293668	Mn	0.984410
1 P	1.441367	1 P	1.280547
2 C	-0.858817	2 C	-0.789838
3 C	-0.473134	3 C	-0.614025
4 C	-0.390900	4 C	-0.447791
5 C	-0.528908	5 C	-0.517655
6 C	-0.652128	6 C	-0.602278
7 C	-0.660457	7 C	-0.590018
8 C	-0.140350	8 C	-0.231127
9 C	-0.139038	9 C	-0.209825
10 C	-0.520113	10 C	-0.563747
11 C	-0.245095	11 C	-0.209305
12 C	-0.165109	12 C	-0.215033
13 H	0.263307	13 H	0.286906
14 H	0.250604	14 H	0.271173
15 H	0.273464	15 H	0.256490
16 H	0.221256	16 H	0.252067

TABLA 3.18 Resultados de los cálculos con la base 3-21G, para la estructura 4c, proveniente de Rayos-X y la generada por Spartan.

La tabla 3.19, muestra el resultado de la energía calculada, para la estructura **4c**, a nivel Hartree-Fock y con las bases 3-21G y la STO-3G, para las estructuras experimental y la generada por Spartan.

Estructura	STO-3G	3-21G
Rayos-X	E = -2453.10628927	E = -2468.87495478
Spartan	E = -2454.07570847	E = -2469.67921192

TABLA 3.19 Resultados de la energía de los cálculos para la estructura 4c

Si se toma como parámetro a la energía, para elegir a la estructura con la mejor función de onda, ésta sería la generada por Spartan.

Esta estructura no ha podido ser optimizada, probablemente porque se elige como entrada una estructura intermedia entre dos conformeros estables. Se espera que en breve se logre este objetivo.

### 3.6.2.6 Estructura 5c (2-difenilfosfin-4-6- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

A continuación se presentan los resultados de la estructura 5c, (figura 3.14) de la cual se tienen datos de la estructura cristalina obtenida a través de la difracción de rayos-X y la información obtenida por la estructura generada con el paquete Spartan, y la estructura obtenida por optimización. Tablas 3.20 y 3.21.

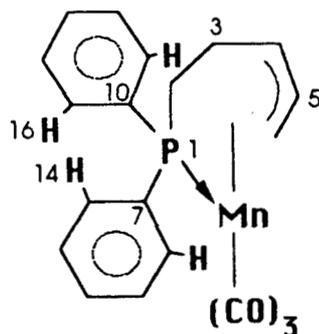


FIGURA 3.14 Estructura 5c (2-difenilfosfin-4-6- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso .

Los resultados de la estructura experimental 5c, (figura 3.14), muestran que la distancia Mn-P es igual a la reportada [20], el átomo más positivo es el P, el más negativo es el C2 seguido del C6, éste es propenso a un ataque electrofílico, ya que el C2 está impedido estéricamente. Otro átomo susceptible de ataque electrofílico es el C4. También se muestra una diferencia de cargas en los carbonos C7 y C10, igual que en la estructura 4c.

Estructura de Rayos-X		Estructura modelada con Spartan		Estructura Optimizada	
<b>Distancia</b>					
Mn	0.000000	Mn	0.000000	Mn	0.000000
1 P	2.305579	1 P	2.333728	1 P	2.57939
2 C	3.205525	2 C	3.481637	2 C	3.456318
3 C	3.126023	3 C	3.315404	3 C	3.253996
4 C	2.206710	4 C	2.115758	4 C	2.235662
5C	2.127024	5C	2.049031	5 C	2.147941
6 C	2.215104	6 C	2.106155	6 C	2.285968
7 C	3.577384	7 C	3.462688	7 C	3.784536
8 C	3.824794	8 C	3.682690	8 C	4.333509
9 C	4.823147	9 C	4.669492	9 C	4.685848
10 C	3.616334	10 C	3.531999	10 C	3.994685
11 C	4.079869	11 C	3.682893	11 C	4.215744
12 C	4.644516	12 C	4.820457	12 C	5.257474
13 H	3.265301	13 H	3.184983	13 H	4.129301
14 H	5.110060	14 H	4.992723	14 H	4.777627
15 H	3.755921	15 H	3.066647	15 H	3.604846
16 H	4.781898	16 H	5.163614	16 H	5.520221
<b>Cargas Atómicas</b>					
Mn	1.219377	Mn	0.975571	Mn	1.167646
1 P	1.333553	1 P	1.352342	1 P	1.226893
2 C	-0.879619	2 C	-0.852737	2 C	-0.829984
3 C	-0.450135	3 C	-0.403070	3 C	-0.422775
4 C	-0.489971	4 C	-0.558224	4 C	-0.488781
5C	-0.307950	5C	-0.481858	5C	-0.327581
6 C	-0.678469	6 C	-0.712448	6 C	-0.652572
7 C	-0.566760	7 C	-0.609978	7 C	-0.533314
8 C	-0.223430	8 C	-0.231669	8 C	-0.220497
9 C	-0.193145	9 C	-0.207637	9 C	-0.225779
10 C	-0.554990	10 C	-0.567668	10 C	-0.544567
11 C	-0.217371	11 C	-0.203125	11 C	-0.234520
12 C	-0.215721	12 C	-0.227079	12 C	-0.199145
13 H	0.243434	13 H	0.279760	13 H	0.254183
14 H	0.243419	14 H	0.268682	14 H	0.252110
15 H	0.242696	15 H	0.237809	15 H	0.264062
16 H	0.245180	16 H	0.251044	16 H	0.251834

TABLA 3.20 Resultados de los cálculos con la base 3-21G, para la estructura 5c proveniente de Rayos-X, la generada por Spartan y optimizada.

La estructura generada con Spartan, presenta una buena concordancia con la experimental, ya que la carga del metal es menor en un 25%, el átomo más negativo es el C2, seguido del C6 y el tercero es el C4, el más positivo es el P. También se presenta una diferencia de cargas entre los carbonos C7 y C10, así como una diferencia equivalente entre los carbonos C8, C9 con los C11 y C12. La diferencia entre las distancias del Mn-C2 y Mn-C3 es de 9% y 6% respectivamente.

La estructura optimizada presenta más similitudes con la estructura experimental, ya que las cargas atómicas coinciden en el orden, resultando el C2 el átomo más negativo y el P el más positivo, así como el C6 el menos negativo. La diferencia de carga del Mn entre una estructura y otra es de 4.4%. La distancia Mn-P muestra la tendencia a estabilizarse cuando se hace más grande.

En la tabla 3.21, se muestran los resultados de la energía calculada para la estructura **5c**, a nivel Hartree-Fock con dos bases distintas, STO-3G y 3-21G.

Estructura <b>5c</b>	STO-3G	3-21G
Rayos-X	E = - 2454.13259167	E = - 2469.79011191
Spartan	E = - 2454.09605959	E = - 2469.69279014
Optimizada	E = - 2454.24821717	E = - 2469.90779506

TABLA 3.21 Resultados de la energía de los cálculos para la estructura **5c**

La estructura optimizada representa la mejor opción, para elegir a la estructura con la mejor función de onda, basándose en la energía. En este isómero se muestra una tendencia a estabilizarse cuando la distancia Mn-C7 es mayor.

### 3.6.2.7 Isómeros del (2-difenilfosfin- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

A continuación se analizan las estructuras isoméricas **3c**, **4c** y la estructura **5c**, Figura 3.15, generadas con el paquete computacional Spartan, y estudiadas con el paquete Gaussian92, a nivel Hartree-Fock y con la base 3-21G. Tablas 3.22 y 3.23.

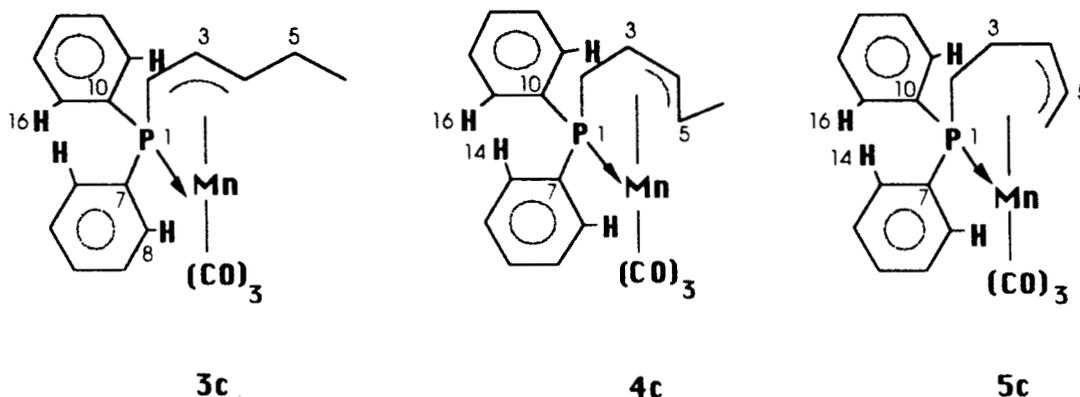


FIGURA 3.15 Estructuras isoméricas del (2-difenilfosfin- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

Estructura 3c		Estructura 4c		Estructura 5c	
<b>Distancia</b>					
Mn	0.000000	Mn	0.000000	Mn	0.000000
1 P	2.244513	1 P	2.336288	1 P	2.333728
2 C	2.085028	2 C	3.053024	2 C	3.481637
3 C	2.034922	3 C	2.106506	3 C	3.315404
4 C	2.095325	4 C	2.045629	4 C	2.115758
5 C	3.150795	5 C	2.099756	5C	2.049031
6 C	3.914987	6 C	3.122549	6 C	2.106155
7 C	3.628515	7 C	3.494436	7 C	3.462688
8 C	4.284262	8 C	3.841868	8 C	3.682690
9 C	4.528709	9 C	4.605018	9 C	4.669492
10 C	3.634361	10 C	3.697789	10 C	3.531999
11 C	4.072834	11 C	3.954158	11 C	3.682893
12 C	4.753270	12 C	4.928951	12 C	4.820457
13 H	4.097749	13 H	3.460329	13 H	3.184983
14 H	4.545678	14 H	4.847680	14 H	4.992723
15 H	3.685244	15 H	3.392119	15 H	3.066647
16 H	4.924284	16 H	5.190062	16 H	5.163614
<b>Cargas Atómicas</b>					
Mn	0.943867	Mn	0.984410	Mn	0.975571
1 P	1.145311	1 P	1.280547	1 P	1.352342
2 C	-0.878579	2 C	-0.789838	2 C	-0.852737
3 C	-0.431127	3 C	-0.614025	3 C	-0.403070
4 C	-0.478641	4 C	-0.447791	4 C	-0.558224
5C	-0.444890	5 C	-0.517655	5C	-0.481858
6 C	-0.576722	6 C	-0.602278	6 C	-0.712448
7 C	-0.521764	7 C	-0.590018	7 C	-0.609978
8 C	-0.220101	8 C	-0.231127	8 C	-0.231669
9 C	-0.184849	9 C	-0.209825	9 C	-0.207637
10 C	-0.544117	10 C	-0.563747	10 C	-0.567668
11 C	-0.227818	11 C	-0.209305	11 C	-0.203125
12 C	-0.217440	12 C	-0.215033	12 C	-0.227079
13 H	0.239974	13 H	0.286906	13 H	0.279760
14 H	0.285952	14 H	0.271173	14 H	0.268682
15 H	0.238590	15 H	0.256490	15 H	0.237809
16 H	0.267733	16 H	0.252067	16 H	0.251044

TABLA 3.22 Resultados de los cálculos con la base 3-21G para la estructuras 3c, 4c, y 5c

A continuación el análisis de los resultados de las estructuras generadas con Spartan. La carga experimental del Mn de la estructura 4c de la tabla 3.18 es mayor en 31% que la obtenida por Spartan, en el caso de la estructura 5c de la tabla 3.20, la diferencia es de 25%. De los datos de las estructuras 3a y 3b se observa que las diferencias son de 32%. En ese mismo rango se espera la carga del Mn en la estructura experimental 3c,

la cual sería de 1.25. De la tabla 3.22 se observa un aumento en la distancia Mn-P proporcional a un aumento en la carga del P. También es interesante señalar que la distancia Mn-C7 disminuye al mismo tiempo que baja la carga del C7. Esta tendencia también se muestra en la Tabla 3.20. Parece que un efecto estérico y electrostático impiden la formación de la estructura **3c** ya que el C7 se aleja del Mn y disminuye la energía (tabla 3.23), se hace menos negativo, al mismo tiempo que el P se hace más positivo. Además se observa que la carga del carbón C2 es la más negativa, en las tres estructuras. Se observa que la estructura **3c** tiene al C6 como el segundo más negativo, siendo éste el punto susceptible de un ataque electrofílico, ya que el C2 está impedido estéricamente.

Estructura	STO-3G	3-21G
<b>3c</b>	E = - 2454.01337789	E = - 2469.67134933
<b>4c</b>	E = - 2454.07570847	E = - 2469.67921192
<b>5c</b>	E = - 2454.90779506	E = - 2469.69279014

TABLA 3.23 Resultados de la energía de los cálculos para los isómeros del (2-difenilfosfin- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

### 3.6.3 Cálculo de la Entropía

Se ha discutido anteriormente que la energía como único parámetro para elegir la mejor función de onda de una estructura no es suficiente. En esta etapa se utilizó la densidad electrónica calculada anteriormente para calcular la entropía y utilizar el principio de *máxima entropía de Jaynes*. para determinar la mejor calidad de densidad electrónica de un sistema.

Para el cálculo de la entropía, se utilizó el paquete computacional VU [28], utilizando la ecuación de Jaynes (ec 2.46). Obteniéndose los siguientes resultados.

#### 3.6.3.1 Entropía de las estructuras isoméricas del (2-piperidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

Para la densidad electrónica [ $\rho$ ] calculada a nivel Hartree-Fock con la base externa 3-21G de la estructura **3b** (Figura 3.9), proveniente de tres diferentes fuentes, la primera de los datos obtenidos de rayos-X, la segunda de los datos de la estructura generada con Spartan, la tercera con la optimizada a nivel Hartree-Fock y con la base externa 3-21G. En la tabla 3.24.se presentan los cálculos de la energía y de la entropía.

Estructura <b>3b</b>	E (hartrees)	$S = - \int \rho \ln \rho$
<b>Rayos-X</b>	-1921.22624612	1418.53
<b>Spartan</b>	-1921.21690806	1516.10
<b>Optimizada 3-21G</b>	-1921.45507366	1501.68

TABLA 3.24. Resultados del cálculo de la entropía para la estructura **3b**

De acuerdo a la teoría de Jaynes, la máxima entropía representa la mejor densidad electrónica de un sistema, por lo tanto aquí el mejor resultado es para la estructura generada con Spartan.

A continuación se presentan los resultados del cálculo de la entropía, para las estructuras **3b**, **4b** y **5b** (figura 3.10), generadas por Spartan. (tabla 3.25).

Estructura	E (hartrees)	S = - ∫ ρ ln ρ
<b>3b</b>	-1921.21690806	1516.10
<b>4b</b>	-1921.20290673	1511.07
<b>5b</b>	-1921.16644889	1507.30

TABLA 3.25. Resultados del cálculo de la entropía para las estructuras isoméricas del (2-piperidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

Se observa en la tabla 3.25 que la estructura con la mayor entropía es la **3b**, la obtenida experimentalmente. Esta es una conclusión ya conocida, pero si se obtuviera una de las otras dos, la siguiente sería la **4b**. Resultado que concuerda con la información de la tabla 3.12.

### 3.6.3.2 Entropía de las estructuras isoméricas del (2-pirrolidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

Para la estructura **3a** (figura 3.11), se calculó la entropía a partir de la densidad electrónica  $\rho(r)$  calculada a nivel Hartree-Fock con la base externa 3-21G, proveniente de tres diferentes fuentes, la primera de los datos obtenidos de rayos-X, la segunda de los datos de la estructura generada con Spartan, la tercera con la optimizada a nivel Hartree-Fock y con la base STO-3G. (tabla 3.26).

Estructura <b>3a</b>	E (hartrees)	S = - ∫ ρ ln ρ
<b>Rayos-X</b>	-1882.39373305	1379.70
<b>Spartan</b>	-1882.43381704	1418.93
<b>Optimizada STO-3G</b>	-1882.46876411	1405.44

TABLA 3.26. Resultados del cálculo de la entropía para la estructura **3a**

De acuerdo a la teoría de Jaynes, la máxima entropía representa la mejor densidad electrónica de un sistema, por lo tanto aquí el mejor resultado es para la estructura generada con Spartan.

A continuación se presentan los resultados del cálculo de la entropía, para las estructuras **3a**, **4a** y **5a** (figura 3.12), generadas con Spartan. (tabla 3.25).

Estructura	E (hartrees)	$S = - \int \rho \ln \rho$
<b>3a</b>	-1882.43381704	1418.93
<b>4a</b>	-1882.38053648	1412.91
<b>5a</b>	-1882.34985121	1408.34

TABLA 3.27. Resultados del cálculo de la entropía para las estructuras isoméricas del (2-pirrolidil- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

Se observa de la tabla 3.27 que la estructura con la mayor entropía es la **3a**, que es la que se obtiene experimentalmente. La segunda estructura que se podría obtener sería la **4a**. Resultados que coinciden con las conclusiones de la tabla 3.16.

### 3.6.3.3 Entropía de la estructura **4c**

(2-difenilfosfin-3-5- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

Para la estructura **4c** (figura 3.13), se calculó la entropía a partir de la densidad electrónica  $\rho(r)$  calculada a nivel Hartree-Fock con la base externa 3-21G, proveniente de dos diferentes fuentes, la primera de los datos obtenidos de rayos-X, la segunda de los datos de la estructura generada con Spartan. (tabla 3.28).

Estructura <b>4c</b>	E (hartrees)	$S = - \int \rho \ln \rho$
<b>Rayos-X</b>	-2468.87495478	1994.09
<b>Spartan</b>	-2469.67921192	1868.46

TABLA 3.28. Resultados del cálculo de la Entropía para la estructura **4c**

De acuerdo a la teoría de Jaynes, la máxima entropía representa la mejor densidad electrónica de un sistema, por lo tanto aquí el mejor resultado es para la estructura cristalina determinada a través del estudio de la difracción de rayos-X.

### 3.6.3.4 Entropía de la estructura 5c

(2-difenilfosfin-4-6- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

Para la estructura **5c** (figura 3.14), se calculó la entropía a partir de la densidad electrónica  $\rho(r)$  calculada a nivel Hartree-Fock con la base externa 3-21G, proveniente de tres diferentes fuentes, la primera de los datos obtenidos de rayos-X, la segunda de los datos de la estructura generada con Spartan, y la tercera de la estructura optimizada a nivel Hartree-Fock y con la base 3-21G. (tabla 3.29).

Estructura 5c	E (hartrees)	$S = - \int \rho \ln \rho$
Rayos-X	- 2469.79011191	1936.89
Spartan	- 2469.69279014	1964.10
Optimizada 3-21G	- 2469.90779506	1952.03

TABLA 3.29. Resultados del cálculo de la Entropía para la estructura **5c**

De acuerdo a la teoría de Jaynes, la máxima entropía representa la mejor densidad electrónica de un sistema, aquí el mejor resultado es para la estructura proveniente de la estructura generada con Spartan.

### 3.6.3.5 Entropía de las estructuras isoméricas del

(2-difenilfosfin- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

A continuación se presentan los resultados del cálculo de la entropía, para las estructuras **3c**, **4c** y **5c** (figura 3.15), generadas con Spartan. (tabla 3.30).

Estructura	E (hartrees)	$S = - \int \rho \ln \rho$
<b>3c</b>	- 2469.67134933	1961.54
<b>4c</b>	- 2469.67921192	1868.46
<b>5c</b>	- 2469.69279014	1964.10

TABLA 3.30. Resultados del cálculo de la Entropía para las estructuras isoméricas del (2-difenilfosfin- $\eta^3$ -pentenil)tricarbonilmanganeso.

Se observa en la tabla 3.30 que la estructura con la mayor entropía es la **5c**, que es una de las que se obtienen experimentalmente, existe un dato revelador, y es que en las tablas 3.25 y 3.27 las estructuras obtenidas experimentalmente presentan el mayor valor de entropía. En la tabla 3.30 la estructura **4c** tiene la entropía más baja para el modelamiento de Spartan lo que puede ser indicativo de una estructura inestable, o que está en una conformación intermedia entre dos más estables.

### 3.7 Conclusiones

Del estudio a tres niveles diferentes de teoría, analizados anteriormente se destacan los siguientes :

- Se observan estructuras modeladas no obtenidas experimentalmente. Estas gráficas muestran la distribución de los átomos en el espacio, lo que permite al químico experimental, observar detalles inadvertidos para el químico teórico. Las estructuras modeladas con Spartan presentan un buen grado de confiabilidad, ya que en los casos dados reproducen datos experimentales con poco margen de desviación.
- Se optimizó la estructura **3a** a nivel Hartree-Fock con una base STO-3G. Se estima que en las estructuras **3a** y **3b** el C6 es el más viable para sufrir un ataque electrofílico, debido al menor impedimento estérico, aunque en las estructuras el átomo más negativo es el C2.
- Se determina que la causa principal en la diasterotopidad de las estructuras **3a** y **3b** es la carga atómica de los hidrógenos en los carbonos del ciclo unidos al N.
- Se optimizó la estructura **3b** a un nivel Hartree-Fock y con dos conjuntos base una STO-3G y otra 3-21G. Se optimizó la estructura **5c** con un nivel de teoría Hartree-Fock y con una base 3-21G, resultados que hasta la fecha no ha sido reportados.
- Se presentan los resultados de los cinco compuestos que no se han sintetizado, **4a**, **5a**, **3b**, **5b** y **3c**. Se hace una estimación de las cargas atómicas de los carbonos que son diasterotópicos y se prevé un aumento de 32% en la carga del Mn en éstas moléculas. Se estima que éstos cinco compuestos entran en competencia termodinámica con los compuestos que se han sintetizado, obteniéndose aquellos que energética y entrópicamente son más favorables.
- El cálculo de la entropía y el empleo del principio de Jaynes, nos ofrecen otro criterio para elegir la densidad electrónica de las estructuras estudiadas, siendo las más favorables las generadas con Spartan.
- Comparando la entropía más grande y la menor energía para las moléculas estudiadas, se observa que tres de las cuatro moléculas experimentales coinciden en considerarse las más estables, el caso faltante puede deberse a cierta discrepancia de los datos de origen, o a que el paquete utilizado no es el más adecuado.

# FRECUENCIAS VIBRACIONALES DE INFRARROJO DE LOS ETANOS

## 4.1 Introducción

El estudio de la reacción entre  $\text{CH}_4$  con  $\text{CD}_4$  vía un catalizador de óxido de manganeso de alta selectividad, da productos derivados de  $\text{C}_2$  [21], diez de ellos etanos, nueve deuterados (figuras 4.1 y 4.2). En esta reacción los productos fueron identificados vía IR, la mayoría de éstos son difíciles de aislar e identificar.

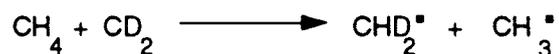


FIGURA 4.1. Obtención de radicales libres precursores

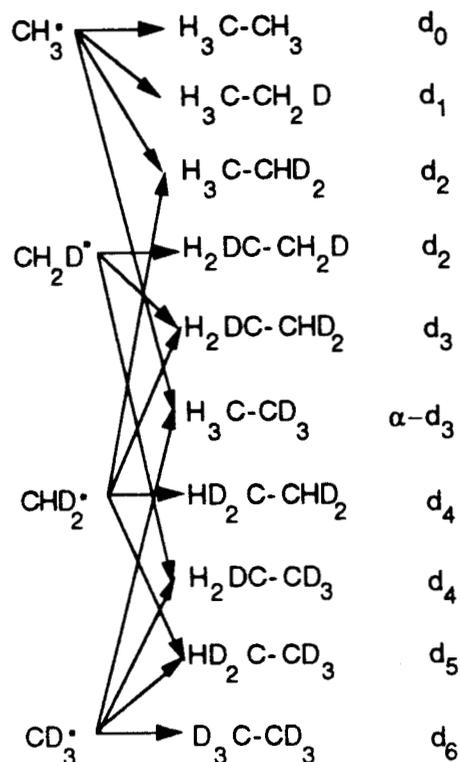


FIGURA 4.2. Isómeros deuterados del etano

El espectro de infrarrojo de los etanos ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) y ( $\text{C}_2\text{D}_6$ ) ha sido investigado recientemente, en ambas direcciones experimental [21,29-31] y teóricamente, usando aproximaciones a nivel semiempírico [32,33], sin embargo los datos de el espectro de IR de los isotopómeros deuterados del etano son escasos, así como el aislamiento de cualquier etano mezcla de HD resulta complicado.

Se han hecho cálculos utilizando métodos semiempíricos y *ab-initio* [35] con el objetivo de asignar las frecuencias a los datos experimentales. Esta herramienta no es nueva para el estudio del etano, ya que el estudio teórico de su comportamiento torsional se ha hecho desde 1936 [34]. La importancia de la molécula es debido a que el etano es el prototipo de las especies de enlace sencillo C-C.

En los primeros estudios teóricos del etano se incluyen las conformaciones moleculares, longitudes y ángulos de enlace y estabilidades y a partir de 1974 frecuencias de vibración y funciones termodinámicas [35,36].

Los estudios teóricos de frecuencias vibracionales con métodos *ab-initio*, comúnmente están basados en el comportamiento del oscilador armónico, y la desviación que se observa concuerda con el método electrónico que se esté empleando [32,34] y las bases que se estén utilizando [34,37-40]. Una buena aproximación al comportamiento armónico se reproduce con el método MP2 [29,32-35].

Se han reportado cálculos *ab initio*, que se aproximan desde un 10% - 12% [32], hasta un 3% - 6.7% [40] para diferentes moléculas. Estos factores de aproximación multiplican a las frecuencias teóricas calculadas, para predecir las experimentales.

De acuerdo al esquema general de la figura 4.2, se obtienen 10 etanos y se determinan vía espectroscopía en el IR. La mezcla de etanos nos dan diferentes señales que no se pueden elucidar vía experimental. En esta mezcla se tienen también las señales de los etanos en su forma alternada y eclipsada, lo que dificulta aún más la asignación de las señales.

Para asignar las señales de los espectros de IR a cada etano, se siguieron los siguientes planteamientos :

- Encontrar la relación método electrónico y base de orbitales, que mejor reproduzca los datos experimentales.
- Calcular las frecuencias de vibración de los etanos, en las conformaciones alternadas y eclipsadas.

Para esta etapa, se siguieron algunas etapas intermedias, como son:

- El cálculo de las frecuencias en el infrarrojo, para el etano ( $C_2H_6$ ), en conformación alternada, empleando 4 métodos electrónicos, HF, MP2, CI y QCI. Con diferentes conjuntos de bases 3-21G, 6-31g\*, 6-31g\*\*, 6-31+g\*, 6-31+g\*\*, 6-311+g\*\*, 6-311+g(2d,2p) y 6-311++g\*\*.
- Cálculo de las frecuencias en el IR, para el etano deuterado ( $C_2D_6$ ), conformación alternada, con el método MP2, que dió los mejores resultados y con las bases utilizadas anteriormente.
- Se calcularon las frecuencias en el IR, para el etano ( $C_2H_6$ ) y etano deuterado ( $C_2D_6$ ) en conformaciones alternada y eclipsada, con el mejor par método-base.
- Hacer un cuadro comparativo, con el mejor par método-base, proponiendo un factor de ajuste para esta información.

El equipo utilizado fué la supercomputadora Silicon Graphics *Power Challenge*, alternativamente se utilizó la computadora *IBM RISC 6000* del área de Química Cuántica, de la UAM -Iztapalapa.

El software empleado fué el *Gaussian92* [24], para los cálculos *ab-initio*, y el software de visualización gráfica, *Spartan 3.1* [25], para la visualización de los resultados de las vibraciones de cada frecuencia de IR, así como para obtención de la geometría molecular.

## 4.2 Resultados y Discusión

Datos conocidos de la estructura del etano se tomaron [41] para formar la matriz Z. Optimizando primero la estructura, obteniendo la estructura óptima en su forma alternada y después calculando las frecuencias.

Para el etano deuterado se indicó en el archivo de entrada del *Gaussian92* en la sección de ruta la indicación de lectura de isótopos. Para las estructuras eclipsadas en la sección de optimización de la estructura se declaran constantes los ángulos dihedros de los hidrógenos correspondientes.

Los resultados obtenidos se observan a continuación. Estos resultados fueron comparados con datos experimentales [42] del etano y etano deuterado (tabla 4.1) en su formas alternada y eclipsada en fase gaseosa (figura 4.3).

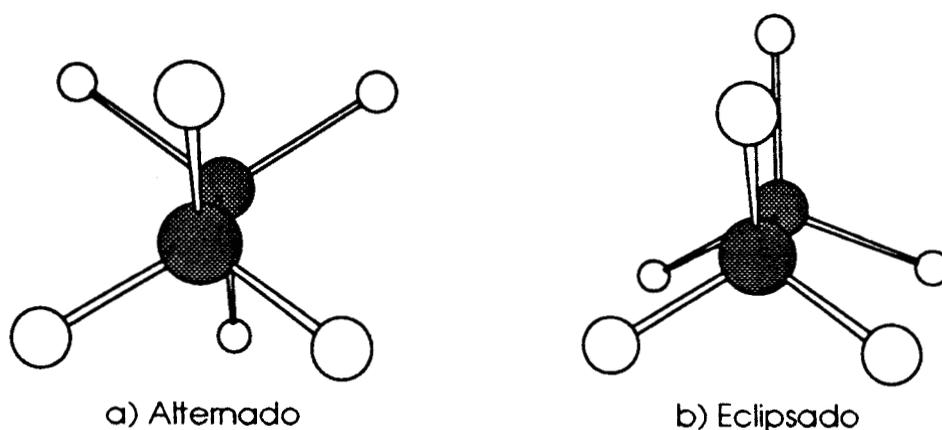


FIGURA 4.3.- Conformaciones del etano eclipsado y alternado

Simetría de la Vibración	$C_2H_6$		$C_2D_6$	
	gas	sólido	gas	sólido
V5 ( $A_{1g}$ )	2954	2941	2087	2074.5
V6 ( $A_{2u}$ )	1379	1368	1072	1052
V7 ( $A_{2u}$ )	2994	2973	2236	2227
V8 ( $E_g$ )	1486	1450	1082	1063
		1456		1066
		1465		1070
V9 ( $E_u$ )	821	813.6	594	595
		816		591
		824		

TABLA 4.1- Frecuencias experimentales de Infrarrojo ( $cm^{-1}$ ) para cada vibración del etano y etano deuterado.

En la tabla 4.2 se presentan las frecuencias vibracionales en el IR, donde se muestran los resultados para el etano en su conformación alternada. Estos resultados fueron calculados a nivel *ab-initio* incluyendo los métodos Hartree-Fock HF, Perturbación de Møller-Plesset a segundo orden MP2, efectos de correlación electrónica CI y correlación electrónica cuadrática QCI, con el conjunto de bases seleccionadas.

CONJUNTO DE BASES	RHF		MP2		CISD		QCISD	
	v	% dif	v	% dif	v	% dif	v	% dif
3-21G	921.2	10.8	874.6	6.1	874.3	6.0	861.6	4.7
	1579.4	12.7	1503.0	8.2	1503.9	8.3	1482.3	6.9
	1677.8	12.3	1610.5	8.6	1605.4	8.3	1584.1	7.1
	3196.7	7.6	3092.1	4.5	3077.7	4.0	3027.7	2.4
	3268.3	8.3	3172.1	5.6	3151.6	4.9	3100.5	3.4
	<b>10.3</b>		<b>6.6</b>		<b>6.3</b>		<b>4.9</b>	
6-31g*	889.4	7.6	849.0	3.2	855.1	3.9	841.6	2.4
	1579.6	12.7	1464.4	5.8	1478.6	6.7	1454.1	5.2
	1650.1	10.8	1572.7	6.4	1580.3	6.8	1555.4	5.4
	3199.6	7.7	3113.0	5.1	3117.7	5.2	3067.9	3.7
	3274.4	8.5	3208.1	6.6	3201.9	6.5	3152.0	4.9
	<b>9.5</b>		<b>5.4</b>		<b>5.8</b>		<b>4.3</b>	
6-31g**	884.8	7.2	845.4	2.8	855.3	3.9	842.9	2.5
	1564.4	11.8	1457.4	5.4	1481.0	6.9	1459.9	5.5
	1632.4	9.8	1568.0	6.1	1586.2	7.2	1564.9	5.9
	3178.5	7.1	3134.8	5.8	3151.8	6.3	3105.8	4.9
	3257.3	8.0	3236.9	7.5	3242.2	7.6	3195.7	6.3
	<b>8.8</b>		<b>5.5</b>		<b>6.4</b>		<b>5.0</b>	
6-31+g*	886.3	7.3	844.1	2.7	851.4	3.5		
	1542.2	10.6	1456.9	5.3	1473.1	6.4		
	1642.9	10.4	1553.2	5.2	1565.1	5.9		
	3196.5	7.6	3099.9	4.7	3108.6	4.9		
	3268.9	8.4	3193.9	6.2	3190.9	6.1		
	<b>8.8</b>		<b>4.8</b>		<b>5.4</b>			
6-31+g**	882.9	6.9	841.2	2.3	852.2	3.6		
	1525.4	9.6	1448.9	4.8	1474.6	6.5		
	1624.3	9.4	1549.4	4.9	1571.7	6.3		
	3173.1	6.9	3122.9	5.4	3142.7	6.0		
	3250.1	7.8	3224.2	7.1	3232.2	7.3		
	<b>8.1</b>		<b>4.9</b>		<b>5.9</b>			
6-311+g**	880.7	6.7	832.5	1.3	845.8	2.9	830.1	1.0
	1516.8	9.1	1419.1	2.8	1450.8	4.9	1424.7	3.2
	1618.2	9.0	1522.7	3.3	1549.6	4.9	1522.4	3.3
	3154.9	6.4	3079.1	4.1	3102.5	4.8	3052.2	3.2
	3228.3	7.2	3174.8	5.7	3186.2	5.9	3135.9	4.5
	<b>7.7</b>		<b>3.4</b>		<b>4.7</b>		<b>3.0</b>	
6-311+g(2d,2p)	883.8	7.0	835.8	1.7				
	1526.2	9.6	1431.7	3.7				
	1624.1	9.4	1534.8	4.1				
	3162.1	6.6	3086.2	4.3				
	3230.6	7.3	3176.5	5.7				
	<b>7.9</b>		<b>3.9</b>					
6-311++g**	880.8	6.7	831.5	1.2	845.1	2.8	830.1	1.0
	1516.8	9.1	1418.7	2.8	1450.6	4.9	1425.6	3.3
	1618.5	9.0	1520.8	3.2	1548.2	4.9	1520.8	3.2
	3154.8	6.4	3078.5	4.0	3101.9	4.8	3048.9	3.1
	3228.0	7.2	3174.3	5.6	3185.8	5.9	3131.8	4.4
	<b>7.7</b>		<b>3.4</b>		<b>4.7</b>		<b>2.9</b>	

TABLA 4.2- Frecuencias en el Infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculadas de etano, con los métodos HF, MP2, CISD y QCISD y con diferentes bases.

En cada columna de la tabla 4.2 se presentan la frecuencia calculada y a la derecha el porcentaje de desviación con respecto a los datos experimentales, de la tabla 4.1. El número al final de cada casilla es el

valor promedio de las diferencias de cada base con el método electrónico correspondiente.

De los resultados anteriores se observa que el método de correlación electrónica MP2 con las diferentes bases es el que presenta la mejor aproximación a los datos experimentales. Esto ya se ha comprobado en reportes anteriores [32,36,43-45].

Los métodos de correlación electrónica CI y CISD, dan mejores resultados en algunos casos [40,43], el inconveniente es el elevado costo computacional, ya que en el caso del método CISD con la base 6-311+g\*\* el tiempo de cpu es mayor en 29 veces al utilizado por el MP2, y para la base 6-311++g\*\* es mayor en 43 veces.

MP2/3-21g		6-31g*		6-31g**	
v	% dif	v	% dif	v	% dif
632.2	% 6.1	613.2	% 3.2	610.8	% 2.8
1150.5	% 6.4	1119.2	% 3.8	1113.9	% 3.3
1168.8	% 7.5	1140.4	% 5.2	1136.9	% 4.9
2215.8	% 5.8	2233.8	% 6.6	2249.9	% 7.2
2346.5	% 4.7	2375.9	% 5.9	2397.0	% 6.7
	<b>% 6.1</b>		<b>% 4.9</b>		<b>% 4.9</b>
6-31+g*		6-31+g**		6-311+g**	
v	% dif	v	% dif	v	% dif
609.6	% 2.6	607.6	% 2.3	601.6	% 1.3
1113.6	% 3.3	1107.4	% 2.7	1084.9	% 0.7
1126.7	% 4.0	1123.7	% 3.7	1103.9	% 2.1
2224.1	% 6.2	2240.7	% 6.8	2208.9	% 5.5
2365.1	% 5.5	2387.6	% 6.3	2350.6	% 4.9
	<b>% 4.3</b>		<b>% 4.4</b>		<b>% 2.9</b>
6-311++g**					
v	% dif				
600.8	% 1.2				
1084.7	% 0.7				
1102.7	% 1.9				
2208.6	% 5.5				
2350.2	% 4.9				
	<b>% 2.8</b>				

TABLA 4.3 Frecuencias calculadas ( $\text{cm}^{-1}$ ) con el método de correlación electrónica MP2 con diferentes bases para el etano deuterado.

La tabla 4.3 confirma la tendencia del método MP2 de desviación con respecto a los datos experimentales. Con los resultados se observa que existe una desviación mayor para las frecuencias correspondientes en la región de los modos stretching C-H ( $>1500 \text{ cm}^{-1}$ ). Esta observación ha

sido hecha anteriormente [43] y con base en éstas observaciones, se proponen dos factores de ajuste o corrección [32,37,40] que son:

- **0.95** para la región de estiramiento C-H, frecuencias mayores de 1500  $\text{cm}^{-1}$ , y otra de
- **0.978** para los modos fundamentales [32,42].

En la tabla 4.4 se presentan los resultados de las frecuencias calculadas con el método MP2 y la base 6-311++g\*\*, para el etano en dos conformaciones. Y también se presentan las frecuencias corregidas con los factores antes propuestos :

<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Alternado)</b>		<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Eclipsado)</b>	
calculado	corregido	calculado	corregido
831.5	813.2	906.1	886.17
1418.7	1387.5	1413.7	1382.59
1520.8	1487.3	1526.5	1492.92
3078.5	2924.6	3084.6	2930.37
3174.3	3015.6	3179.4	3020.43

TABLA 4.4- Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculadas con el método MP2 con la base 6-311++g\*\* del etano en dos conformaciones.

A continuación los resultados del cálculo de las frecuencias con el método MP2 con la base 6-311++g\*\*, para el etano deuterado.

<b>C<sub>2</sub>D<sub>6</sub> (Alternado)</b>		<b>C<sub>2</sub>D<sub>6</sub> (Eclipsado)</b>	
calculado	corregido	calculado	corregido
600.8	587.6	655.2	640.8
1084.7	1060.8	1080.7	1056.9
1102.6	1078.5	1106.9	1082.6
2208.5	2098.1	2213.4	2102.7
2350.2	2232.7	2352.8	2235.2

TABLA 4.5 Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculadas con el método MP2 con la base 6-311++g\*\* del etano deuterado en dos conformaciones.

### 4.3 Conclusiones

- En la predicción de frecuencias de las moléculas se tienen diferentes factores de ajuste, resultado de la precisión de los cálculos. Algunos factores son tomados para todas las frecuencias [35] en otros casos se toma más de un factor para las distintas regiones [40].
- Comparando las distintas bases, con los distintos métodos observamos, en la tabla 4.1, que para el etano y etano deuterado el mejor método es el MP2 y la mejor base es la 6-311++g\*\*. Los métodos correlacionados CI y QCI no ofrecen un mejor resultado en relación precisión/tiempo de cálculo.
- La tendencia del método y la base se comprueban en los cálculos del etano deuterado.
- Las frecuencias calculadas con el método y base seleccionados, ajustadas con los factores propuestos dan una muy buena aproximación a las frecuencias experimentales, ya que al corregirlas se obtiene una desviación menor del 1%. Por lo que podrán ser utilizados para los demás ajustes.

## CONCLUSIONES GENERALES

- En un enfoque general se concluye que el empleo de las técnicas de análisis de las moléculas con métodos de estructura electrónica, es un buen apoyo para el químico experimental, ya que le permite observar o corroborar detalles que el químico teórico no puede debido a su inexperiencia en el laboratorio, y que son una herramienta muy poderosa para el cálculo de la estructura electrónica y por ende en la predicción de propiedades físicas y químicas.
- Este trabajo nos permite vislumbrar una herramienta muy poderosa en el cálculo de la estructura y el análisis de la reactividad para la resolución de problemas. La teoría de la información se considera como una técnica por explorar y ofrece nuevas perspectivas, en el estudio de mecanismos de reacción, moléculas inestables, y las especies no obtenidas aun experimentalmente.
- El cálculo de la entropía de Jaynes y el uso de la teoría de la información, nos permite utilizar otro parámetro más sensible, que la energía, para encontrar la mejor densidad electrónica de una molécula. Este parámetro lo consideramos definitivo en tal búsqueda. En nuestro caso la mayoría de las entropías más grandes coincidieron con las energías más bajas en las moléculas organometálicas derivadas del manganeso, las cuales están consideradas como las más estables.
- Por otro lado en el cálculo de las frecuencias vibracionales en el IR, observamos que el método y la base empleados ofrecen resultados que se pueden generalizar a las otras especies deuteradas del etano, y que todavía ofrecen mejores resultados que otros métodos [49]. El ajuste de las frecuencias calculadas con dos factores para diferentes regiones, es una propuesta que ya había sido reportada [40] y sustenta una base para seguir estudiando las moléculas de etano y sus especies deuteradas.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Szabo A, Ostlund N. S.  
MODERN QUANTUM CHEMISTRY.  
Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.  
McGraw-Hill. 1989
- [2] Hanna, Melvin W.  
QUANTUM MECHANICS IN CHEMISTRY. 3a. Edición  
Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc.  
California, EUA. 1981
- [3] Lowe, John P.  
QUANTUM CHEMISTRY.  
Academic Press, Inc.  
New York, 1978
- [4] Hehre, Warren J., Radom, Leo., Schleyer, P. v.R., Pople, John A.  
AB INITIO MOLECULAR ORBITAL THEORY  
John Willey & Sons  
New York 1985
- [5] Levine, Ira N.  
QUANTUM CHEMISTRY.  
Allyn and Bacon  
Boston 1970
- [6] P.A.M. Dirac; *Sci. Am.* **208**(1963)45
- [7] Sakurai, J.J.  
MODERN QUANTUM CHEMISTRY.  
San Fu Tuan Editor.  
Adison-Wesley Publishing Co. Inc.

- [8] Foresman, J. B. ; Frisch, Æ.  
EXPLORING CHEMISTRY USING ELECTRONIC STRUCTURE METHODS.  
Gaussian Inc.  
Pittsburgh, PA. 1993
- [9] Jaynes, E.T., *Phys. Rev.* **108**(1957)171
- [10] Hohenberg, P., Kohn, W., *Phys. Rev.* **136**(1964)B864
- [11] Parr, R.G., Yang, W.,  
DENSITY FUNCTIONAL THEORY OF ATOMS AND MOLECULES  
Oxford University Press  
New York, 1989.
- [12] Shannon, C.E.; *Bell Syst. Tech. J.* **27**(1948)379
- [13] Jian, L.; Jug, K.; *J. Comp. Chem.* **13**(1992)93
- [14] Veillard, A.; *Chem. Rev.* **91**(1991)743
- [15] Böhm, M.C.; Eckert-Maksic, M.; Ernst, R.D.; Wilson, D.R.;  
*J. Am. Chem. Soc.* **104**(1982)2699
- [16] Savary, F.; Weber, J.; Calzaferri, G.; *J. Phys. Chem.* **97**(1993)3722
- [17] Veillard, A.; Rohmer, M-M.; *Int. J. Quantum. Chem.* **42**(1992)965
- [18] Almlöf, J.; Kaegri, K.; Korsell, K.; *J. Comp. Chem.* **3**(1982)385
- [19] Zuñiga, N.; Paz-Sandoval, M.; Joseph-Nathan.; Esquivel O. R.  
*Organometallics*, **10**(1991)2616
- [20] Paz-Sandoval, M. A.; Juárez Saavedra, P.; Zuñiga V. N.; Rosales Hoz,  
M.J.; *Organometallics*, **11**(1992)2467
- [21] L.M. Ioffe.; T. López.; Y.G. Borodko.; R. Gómez. *Resultados por  
publicarse* 1995
- [22] Hillier, I.H.; Saunders , V.R.; *Mol. Phys.* **22**(1971)1025
- [23] Demuynck, J.; Heillard, A. *Theor. Chim. Acta.* **28**(1973)241

- [24] *Gaussian 92/DFT Revision G.3*,  
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson,  
M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S.  
Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C.  
Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart,  
and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
- [25] *Spartan 3.1*  
Wavefunction, Inc., Irvine CA. 1994
- [26] *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*.  
M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J.  
H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L.  
Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery Jr. *J. Comp. Chem.*,  
14(1993)1347
- [27] *Turbomole*  
R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn, C. Kolmel.  
*Chem., Phys. Lett.* 162(1989)165
- [28] *VU. A Configurable Visualization Program. V 202*, Enero 9,1995  
Ozell Benoît  
Universidad de Montreal.
- [29] Hutchings, G.J.; Scurrrell M.S.; Woodhouse, J.R.;  
*Chem. Soc. Rev.* 18(1989)251
- [30] Amenomiya, Y.; Birss, V.I.; Goledzinowski, M.; Galuzka, J.; Sanger,  
A.R.; *Catal. Rev. Sci.Eng. Lett.* 32(1990)163
- [31] Maitra, A.M.; *Appl. Catal. A: General*, 104(1993)11
- [32] Pople, J.A.; Schlegel H.B.; Krishnan, R.; Defrees, D. J.; Binkley, J.  
S.;Frisch, M.J.; Whiteside, R. A.; Hout, R. F.; Hehre, W.J.  
*Int. J. Quantum Chem* 15(1981)269-278
- [33] Fernández-Sánchez J.M., Valdenebro A.G., Montero S.  
*J. Chem. Phys.* 91(1989)3327
- [34] Fox, G.L.; Schlegel, H. B.*J. Chem Phys.* 92(1990)4351
- [35] Bartell L. S., Fitzwater S., Hehre W. J.;*J. Chem. Phys.* 63(1975)4750

- [36] Kirtman B., Palke W.E., Ewig C. S., *J. Chem. Phys.* **64**(1976)1883
- [37] Flock, M.; Ramek, M.*Int. J. Quantum Chem.* **27**(1993)331
- [38] Durig, J. R.; Wang, A.*J. Mol. Struct.* **294**(1993)13
- [39] Speis, M.; Buss, V..*J. Comput. Chem* **13**(1992)142
- [40] Kwiatkowski, J.S.; Leszczynski.  
*J.Int. J. Quantum Chem* **26**(1992)421
- [41] J. March  
ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY  
3 ed. Wiley,  
New York, 1985
- [42] Pinchas S., Laulicht I.  
INFRARED SPECTRA OF LABELED COMPOUNDS  
Academic Press,  
New York, 1971
- [43] Sadlej, J.; Edwards, W. D.*Int. J. Quantum Chem.* **26**(1992)409
- [44] Moazzen-Ahmadi N., Mckellar A.R.W., Johns J.W.C., Ozier I.  
*J. Chem. Phys.* **97**(1982)3981
- [45] Wong M.W., Wiberg K.B., Frisch M. *J. Chem. Phys.* **95**(1991)8991
- [46] Rodríguez, A. L.,  
*Tesis de Maestría. U.A.M.-Iztapalapa, 1995*
- [47] Williams, J.E., Stang P. J., Schleyer P. van R.  
*Ann. Rev.Phys. Chem.* **19**(1968)531
- [48] Bowen P.J., Allinger N.L.  
REVIEWS IN COMPUTATIONAL CHEMISTRY. Vol 2. Capítulo 3  
Lipkowitz y Boyd editores. VCH,  
Indianapolis, 1991
- [49] Johnson, B.G., Gill P.M.W.; Pople J.A.J. *Chem. Phys.***98**(1993)5612