Aprovechamiento de los recursos de supercomputo en 2016

José Enrique Barquera Lozada

Gracias a las horas de supercomputo asignadas en el 2016 y al software disponible en Miztli se lograron hacer grandes avances en los siguientes proyectos:

- Constantes de acoplamiento y su relación con la fuerza de los enlaces en silanos metálicos.
- Densidad electrónica en equilibrios haptotrópicos de complejos metal-cumuleno.
- Propiedades derivadas de la densidad electrónica en estados de transición de reacciones torquoselectivas.
- Diferencias electrónicas entre el enlace metal-ciclopentadieno y el enlace metal pentadieno.
- Diasteroselectividad la orto-litiación de tiazolinas.
- Corrientes electrónicas en metalaciclopentadienos.
- Propiedades electrónicas de complejos metal-fenaleno.
- Interacciones π- π y halógeno-halógeno en cristales de compuestos derivados del estilbazol

En el caso de los silanos metálicos, por medio del programa ADF se optimizaron las estructuras de dichos compuestos y se calcularon sus acoplamientos químicos Si-H con le fin de analizar la fuerza existente en dicha interacción, dependiendo de los sustituyentes unidos al Si y los metales unidos al H. De dichos resultados se publicó el artículo "J(Si,H) Coupling Constants in Nonclassical Transition-Metal Silane Complexes" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (38), 11673–11677.

Con ayuda del programa Gaussian 09 instalado en Miztli, se terminaron de optimizar las estructuras de los posibles tautomeros de una serie de complejos metal-cumuleno que sufren equilibrios haptotrópicos. Además se buscaron las geometrías de los estados de transición que transforman a dichos tautómeros entre si. De dichos cálculos se extrajo la densidad electrónica, con el fin de poder comprender que factores electrónicos son los responsables de la mayor estabilidad de un tautómero frente a otro. Parte de dichos cálculos se realizaron por parte del alumno de licenciatura Isaac Huidobro Meezs, como parte de su trabajo social. De los resultados de dicho proyecto se publicó el artículo "The Role of Bulkiness in Haptotropic Shifts of Metal–Cumulene Complexes" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (26), 4226–4233.

En el caso de las reacciones torquoselectivas se terminaron de calcular los estados de transición de una serie de reacciones modelo de este tipo de reacciones con el fin de obtener la densidad electrónica y a partir de esta encontrar que factores electrónicos aumenta o disminuyen la energía de los distintos estados de transición y así explicar la distintas velocidades de reacción que se encuentran para dichas reacciones. De los resultados de esta investigación se publicó el artículo "Torquoselectivity in Cyclobutene Ring Openings and the Interatomic Interactions That Control Them" *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (42), 8450–8460.

Se amplió la serie de compuestos metal-(ciclo)pentadieno de los que se calcularon las energías de mínima energía. A partir la densidad electrónica obtenida en los cálculos anteriores se logró encontrar las diferencias electrónicas y energéticas que existen entre los enlaces metal-ciclopentadieno

y metal-pentadieno. En este momento se está preparando un artículo con dichos resultados.

Con el propósito de explicar los excesos enatiomérico que se observaban en una orto-litiación de una tiazolina, se estudio el mecanismo de reacción de esta por medio de teoría de funcionales de la densidad. Los cálculos computacionales demostraron que el enantiomero favorecido es el que presenta las menores deformaciones geométricas. Los resultados de este estudio se publicaron en el artículo "Chiral Bidentate [N,S]-Ferrocene Ligands Based on a Thiazoline Framework. Synthesis and Use in Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation" *Dalton Trans.* **2017** en prensa.

Las corrientes electrónicas se han utilizado para explicar inusual estabilidad de ciertos compuestos cíclicos (aromaticidad). Por medio de cálculos mecánico cuánticos hemos comenzado a estudiar estas corrientes en metalaciclos que son mas complejos electrónicamente que en el caso de compuestos orgánicos donde estas corrientes se estudian regularmente. Dichos estudios están dando forma a la tesis de licenciatura de la alumna Alma Leticia Perez Castañeda.

Otro proyecto que se comenzó es el estudio de los equilibrios haptotrópicos en complejos metal-fenaleno. Que nos permitira entender que factores estructurales y electrónicos controlan dichos equilibrios. Se comenzaron a hacer cálculos computacionales de los tres posibles haptotropos en una serie de compuestos metal-fenaleno. Posteriormente se hará el análisis de su densidad electrónica para entender el enlace metal-fenaleno. Este proyecto es el que la alumna Lydia Gabriela Ledesma Olvera esta desarrollando como tema de investigación para obtener el grado de maestra en ciencias.

Finalmente, se estudiaron las interacciones π- π y halógeno-halógeno en cristales de compuestos derivados del estilbazol por medio de cálculos de la energía de interacción al nivel DFT. Posteriormente, se planea con la densidad obtenida de estos cálculos entender la estructura electrónica de estos compuestos y como esta influye en su estructura cristalina. Estos estudios pertenecen al proyecto de tesis de licenciatura de la alumna Daniela Morales Pumarino.

Software

Gaussian 09
ADF 2013

Recursos utilizados

150 horas CPU

Artículos Publicados

(1) Barquera-Lozada, J. E. Torquoselectivity in Cyclobutene Ring Openings and the Interatomic Interactions That Control Them. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (42), 8450–8460.

(2) Sánchez-Rodríguez, E. P.; Hochberger-Roa, F.; Corona-Sánchez, R.; Barquera-Lozada, J. E.; Toscano, R. A.; Urrutigoïty, M.; Gouygou, M.; Ortega-Alfaro, M. C.; López-Cortés, J. G. Chiral Bidentate [N,S]-Ferrocene Ligands Based on a Thiazoline Framework. Synthesis and Use in Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1510-1519.

(3) Huidobro-Meezs, I. L.; Segovia-Poncelis, M.; Barquera-Lozada, J. E. The Role of Bulkiness in Haptotropic Shifts of Metal–Cumulene Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (26), 4226–4233.

(4) Scherer, W.; Meixner, P.; Batke, K.; Barquera-Lozada, J. E.; Ruhland, K.; Fischer, A.; Eickerling, G.; Eichele, K. J(Si,H) Coupling Constants in Nonclassical Transition-Metal Silane Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (38), 11673–11677.