

Reporte del Proyecto de Investigación Grande, código SC16-1-IG-65.

Estudio Teórico de Cúmulos de Metales de Transición, de la Interacción Metal-Ligante y Polímeros de Carboximetilcelulosa

Resumen

Mediante métodos de química cuántica computacional basados en Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) se estudiaron las propiedades estructurales, electrónicas, energéticas y vibracionales de la interacción de cúmulos metales de transición con moléculas de benceno, (C₆H₆) óxido nitroso (NO) y monóxido de carbono (CO). También se estudiaron las partículas formados por átomos de hierro y su actividad catalítica para la síntesis de materiales de carbono, así como cadenas o polímeros constituidos por moléculas de carboximetilcelulosa. La actividad catalítica de cúmulos de átomos de rodio, Rh_n, se estudió a través de la disociación del óxido nitroso, N₂O. Estos estudios teóricos son muy importantes para explicar o entender los resultados experimentales obtenidos para este tipo de sistemas. Específicamente, durante el desarrollo de este proyecto se estudiarán los siguientes sistemas.

Avances

Los estudios de la interacciones tipo metal-ligante para los sistemas Fe²⁺, Fe³⁺, Co⁺² y Ni⁺² con moléculas de benceno de 1 a 3 se culminó, con obtención de un artículo publicado y titulación de un estudiante de doctorado. Sin embargo, las estructuras de Cu²⁺(Benceno)_m, m = 1, 2, 3 y 4, se encuentran en proceso de cálculo. De igual manera, las interacciones entre cúmulos metálicos de vanadio y vanadio con agua para V_n, V_n⁺, V_n(H₂O) y V_n⁺(H₂O), siendo n ≤ 13, está en proceso de publicación en la revista “*Journal of Physical Chemistry*”. Los cálculos de cúmulos Fe_n-C_m para la disociación de CO y producción de CO₂ y C, muestran resultados con especies de n = 1, 4 y 20; m ≤ 5, que corresponden a los avances del tema de investigación de un estudiante de doctorado. No obstante, siguen en progreso los cálculos para sistemas de Fe_n-C_m, n = 21, 50 y 55; m ≤ 5, e inicio de cúmulos magnéticos constituidos por aleaciones de níquel-plata. De otro lado, las interacciones de la lámina de grafeno constituidas por 72 átomos de carbono, han mostrado resultados en el crecimiento de cúmulos de Ni (1 a 4), con evaluación sobre una molécula de agua. El tema corresponde al desarrollo formativo de un alumno de maestría. Por último, las moléculas orgánicas de CMC de 1 a 5 unidades y su entrecruzamiento con compuestos de N-fenilmaleimida, genero la primera publicación, con próximo envío del segundo artículo para la culminación de tesis de doctorado de otro estudiante de doctorado.

Cálculos realizados

Los cálculos realizados se basan en la solución numérica por métodos aproximados para la función de onda de Schrödinger en sistemas químicos. En el caso particular de este proyecto se calcularon por la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) la optimización de geometría de diferentes isómeros estructurales con varias multiplicidades para especies neutras, cationes y aniones, cálculo de frecuencias de los sistemas basales, determinación de energías de enlace, energía de ionización y afinidad electrónica vertical o vertical

adiabática y puntos simples de energía para la obtención de la superficie de energía potencial en las rotaciones diedricas, diversos grupos puntuales en simetría y propiedades magnéticas para $TM_x(C_6H_6)_z$, $x=Fe^{+2}, Fe^{+3}, Co^{+2}, Ni^{+2}$, $z \leq 13$; $V_n, V_n^+, V_n(H_2O)$ y $V_n^+(H_2O)$, con $n \leq 13$; Fe_n-C_m-CO , $n=1, 4$ y 20 ; $m \leq 5$; laminas $C_{72}, C_{72}Ni_n$, $n \leq 4$; monómeros de carboximetilcelulosa de 1 a 5 unidades con grados de sustitución 0.5, 0.7 y 1.0, además de su interacción con moléculas de N-fenilmaleimidias sustituidas. De forma adicional al proyecto se calcularon $Rh_6, Rh_6^-, Rh_6^+, Rh_6^-N_2O$ y $Rh_6^+N_2O$, usando los funcionales B3LYP, BPW91, M06, M06-2X, M11L, LCWPBE, PBE, etc., en conjunto con funciones orbitales gaussianas 6-311+G(d,p), 6-311++G(2d,2p), TZ2P, pseudopotenciales LANL2Z, Def2TZVP, etc.

Software utilizado

El software utilizado para la mayoría de los cálculos es el programa Gaussian09 versión E.01, D.01 y C.01, ORCA versión 3.0.2 y ADF versión 2013.01.

Recursos utilizados.

El proyecto asignado como de investigación grande con 1,000,000 horas-cpu, se utilizaron a la fecha del informe 673212 horas CPU.

Lista de colaboradores.

Estudiantes de licenciatura:

Brandon Meza González.

Claudia Patricia Miranda Canton.

Estudiantes de maestría:

Jonathan Gabriel Ramírez Arteaga.

Estudiantes de doctorado:

Patricio Rodrigo Rosales Limón.

Raúl Rodolfo Flores Mena

Hector Fabio Cortes Hernandez.

Lista de artículos publicados

1. Probing the stability of the $M_2(\text{Benzene})_3$ $M = Fe, Co,$ and Ni structures upon electron attachment (deletion) and solvated iron clusters by benzene molecules: $Fe_2(\text{Benzene})_4$.
Raul Flores*, Hector F. Cortes* and Miguel Castro
Journal of Molecular Structure, vol. 1103, 2016, pag. 295-310
Submitted may 18, 2015. Accepted. September 29, 2015
Available on line October 9, 2015.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.09.026>
FI = 1.602
* Alumnos de Doctorado

2. Stability of one- and two-layers $[\text{TM}(\text{Benzene})_m]^{\pm 1}$, $m \leq 3$; TM = Fe, Co, and Ni, Complexes.
Raúl Flores* and Miguel Castro
Journal of Molecular Structure, vol. 1125, 2016, pg. 47 – 62.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.052>
Received 3 February 2016; Received in revised form 6 June 2016
Accepted 20 June 2016; Available online 22 June 2016
FI = 1.602
*Alumno de Doctorado
3. Effects of the charge on the structural, electronic and reactivity properties of 43 substituted N-Phenylmaleimides. A DFT study
Hector F. Cortes Hernandez*, Miguel Castro.
Journal of Molecular Structure, vol. 1125, 2016, pages: 79 – 92
Received 26 April 2016; Accepted 23 June 2016
Available online 25 June 2016
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.063>
FI = 1.602
*Alumno de Doctorado
4. Charge and Geometrical Effects on the Catalytic N_2O Reduction by Rh_6^- and Rh_6^+ Clusters.
Héctor Francisco, Virineya Bertin, Jorge R. Soto, and Miguel Castro
J. Phys. Chem. C 2016, vol. 120, No. 41, pages 23648–23659
Received August 12, 2016; Revised September 22, 2016
Published: September 26, 2016
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08172
FI = 4.509

Lista de alumnos graduados

Doctorado.

Raúl Rodolfo Flores Mena

Estudio teórico, mediante teoría funcionales de la densidad, de las interacciones covalentes y no covalentes de los cúmulos MT-benceno (MT- Fe, Co, Ni).

Proyecto de Tesis de Doctoral

Facultad de Química, UNAM

Fecha titulación: 28 de Junio del 2016.

Adicional

Premios

Premio Universidad Nacional

Área de Docencia en Ciencias Exactas

Otorgado por la UNAM

7 de noviembre del 2016