



# **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

---

## **Interacciones no convencionales C—H...Cu entre cúmulos de cobre $\text{Cu}_n$ ( $n = 3 - 20$ ) y compuestos aromáticos**

### **TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**Presenta:**

**URIEL JOSAFAT RANGEL PEÑA**

Director: Dr. Julián Cruz Borbolla

Codirectora: Dra. Rosa Luz Camacho Mendoza

**Mineral de la Reforma, Hidalgo**

**2021**



Mineral de la Reforma, Hgo., a 23 de marzo de 2021

**Número de control:** ICBI-D/271/2021

**Asunto:** Autorización de impresión.

**M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO**  
**DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Química Uriel Josafat Rangel Peña, quien presenta el trabajo de titulación "Interacciones no convencionales C—H...Cu entre cúmulos de cobre  $Cu_n$  ( $n = 3 - 20$ ) y compuestos aromáticos" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: Dra. Noemí Andrade López

PRIMER VOCAL: Dr. Julián Cruz Borbolla

SECRETARIO: Dr. Simplicio González Montiel

SUPLENTE: Dra. Rosa Luz Camacho Mendoza

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del ICBI



Escaneado con CamScanner

OAAS/SEPC

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi mamá y mis abuelos, por haber haberme apoyado en mis decisiones, por todos los consejos que me han brindado y porque siempre han estado allí brindándome su apoyo y cariño, aún en los momentos más difíciles que he pasado y hacerme saber que puedo contar con ellos.

A mis hermanos, porque no fue hasta hace un par de años que comenzamos a llevarnos bien, porque son una de mis mayores motivaciones para seguir adelante y tratar de ser un buen ejemplo.

Dra. Rosa Luz, por esa invitación que hizo al grupo cuando entré a tercer semestre, sin la cual nunca me habría acercado a la investigación y mucho menos al laboratorio de teórica. También por la paciencia y tiempo que me dedicó para enseñarme lo necesario para pertenecer al grupo de trabajo. Quién sabe dónde estaría si las cosas hubieran sido diferentes.

Dr. Julián, por aceptarme en el grupo de trabajo, por el apoyo y oportunidades que me brindó y por el tiempo que me dedicó para seguir aprendiendo dentro del laboratorio.

A mis gatos, por ser una de las más grandes compañías con las que cuento.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo otorgado de la beca de ayudante de investigador SNI III número 879047 expediente 16050.

## Resumen

El presente trabajo se examina los patrones de unión entre los grupos de cobre  $\text{Cu}_n$  ( $n = 3 - 20$ ) y compuestos aromáticos (benceno, fenol y benzaldehído) utilizando un enfoque de teoría de densidad funcional (DFT) y la teoría de átomos en moléculas (AIM).

En este estudio se efectuó una búsqueda estocástica de distintas estructuras para los cúmulos de cobre mediante recocido molecular, optimizando las estructuras con el funcional PBE y la base LANL2DZ para obtener los cúmulos más estables. A su vez los compuestos aromáticos se optimizaron empleando el mismo funcional y la base 6-311++G\*\*. La reactividad química, tanto de los cúmulos como de los compuestos aromáticos, se analizó en función de los orbitales moleculares de frontera, dureza, diferencia HOMO-LUMO, segunda diferencia de energía y la función de Fukui, los cuales permitieron determinar las zonas adecuadas para realizar la interacción metal-ligante.

La interacción metal-ligante se realizó entre los compuestos aromáticos y los cúmulos de Cu impares. Los análisis de la población de Hirshfeld, el orbital de enlace natural (NBO), los orbitales moleculares y la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) sugirieron la formación de dos tipos de interacciones Cu-areno y C-H...Cu, en la complejación de grupos de cobre por un compuesto aromático.

Parte de los resultados de esta tesis se publicaron en el artículo  
“Nonconventional C–H...Cu Interaction Between Copper Cu<sub>n</sub> Clusters (*n* = 3–20)  
and Aromatic Compounds. Rangel-Peña, U.J., Camacho-Mendoza, R.L.,  
González-Montiel, S., Feria, L. & Cruz-Borbolla, J. J. *Clust. Sci.* (2020).  
<https://doi.org/10.1007/s10876-020-01873-w>”

## índice

Índice de figuras.....	II
Índice de tablas.....	IV
Abreviaturas.....	1
Introducción .....	4
Capítulo 1. Antecedentes.....	6
1.1 Objetivo General.....	8
1.1.1 Objetivos específicos .....	8
Capítulo 2. Procedimiento computacional.....	9
Capítulo 3. Estudio estructural y de reactividad de los cúmulos de cobre ....	11
3.1 Estructura y estabilidad de los cúmulos de cobre .....	12
3.2 Reactividad de los cúmulos de cobre .....	22
Capítulo 4. Compuestos orgánicos: estructura y reactividad .....	26
Capítulo 5. Análisis de la interacción cúmulo-areno .....	29
5.1 Interacción de benceno, fenol y benzaldehído con cúmulos de cobre	29
5.2 $\eta^1$ y $\eta^2$ -benceno, fenol y benzaldehído .....	38
5.3 Interacciones C-H...Cu <sub>n</sub> .....	39
Conclusiones .....	49
Bibliografía.....	51
Anexo.....	58

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Simulaciones de dinámica molecular y estructuras seleccionadas para optimización local de los cúmulos $\text{Cu}_n$ ( $n = 3 - 20$ ) (marcadas con líneas punteadas).....	15
<b>Figura 2.</b> Estructuras optimizadas de los cúmulos de cobre $\text{Cu}_n$ ( $n = 3 - 20$ ) usando PBE/LANL2DZ. ....	18
<b>Figura 3.</b> a) Energía de cohesión vs tamaño de cúmulo; b) $\varepsilon_{\text{coh}}$ vs $n^{-1/3}$ ; c) diferencia de energía de segundo orden vs tamaño del cúmulo; d) gap LUMO-HOMO vs tamaño del cúmulo.....	21
<b>Figura 4.</b> HOMOs y LUMOs $\beta$ para los cúmulos de $\text{Cu}_n$ ( $n = \text{impar}$ ).....	23
<b>Figura 5.</b> Función de Fukui y la superficie de potencial electrostático (PES) para los cúmulos calculados con PBE/LANL2DZ, con un isovalor de $-0.0015$ a $0.0015$ u.a. para $f^+$ y $-0.01$ a $0.01$ para PES.....	25
<b>Figura 6.</b> Estructuras optimizadas, HOMO y LUMO ( $\Delta E$ en eV), potencial electrostático y función de Fukui ( $f^-$ ) obtenida con PBE/6-311++G** para benceno, fenol y benzaldehído. ....	28
<b>Figura 7.</b> Adsorción de benceno, fenol y benzaldehído por el enlace $\text{Cu}_n$ a través de interacciones $\eta^1$ , obtenidas con PBE/6-311++G**+LANL2DZ.....	32
<b>Figura 8.</b> Adsorción de benceno, fenol y benzaldehído por el enlace $\text{Cu}_n$ a través de interacciones $\eta^2$ , obtenidas con PBE/6-311++G**+LANL2DZ.....	33
<b>Figura 9.</b> Adsorción de benceno, fenol y benzaldehído por el enlace $\text{Cu}_n$ a través de interacciones $\eta^2$ , obtenidas con PBE/6-311++G**+LANL2DZ.....	34
<b>Figura 10.</b> Adsorción de benceno, fenol y benzaldehído por el enlace $\text{Cu}_n$ a través de interacciones $\eta^2$ , $\eta^3$ , $\eta^4$ y $\eta^6$ obtenidas con PBE/6-311++G**+LANL2DZ.....	35

<b>Figura 11.</b> Gráficos moleculares (BCPs) de las interacciones C–H•••Cu, entre benceno y cúmulos de cobre obtenidos usando PBE/6–311++G**+LANL2DZ.....	40
<b>Figura 12.</b> Gradiente de densidad reducida (RDG) de las interacciones C–H•••Cu entre benceno y cúmulos de cobre obtenidos usando PBE/6–311++G**+LANL2DZ. ....	41
<b>Figura 13.</b> Gráficos moleculares (BCPs) para las interacciones C–H•••Cu entre fenol y cúmulos de cobre obtenidos usando PBE/6–311++G**+LANL2DZ.....	42
<b>Figura 14.</b> RDG de las interacciones C–H•••Cu entre fenol y cúmulos de cobre obtenidos usando PBE/6–311++G**+LANL2DZ. ....	43
<b>Figura 15.</b> Gráficos moleculares (BCPs) y RDG de las interacciones C–H•••Cu entre benzaldehído y cúmulos de cobre usando PBE/6–311++G**+LANL2DZ.....	44
<b>Figura 16.</b> Gráficos moleculares (BCPs) y RDG de las interacciones C–H•••Cu entre benzaldehído y cúmulos de cobre usando PBE/6–311++G**+LANL2DZ.....	45
<b>Figura 17.</b> Coordenada de reacción de benceno y cobre calculada con PBE/6–311++G**+LANL2DZ.....	48

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Propiedades teóricas y experimentales para $\text{Cu}_2^0$ . Distancia (d); frecuencia vibracional ( $\omega$ ); energía de disociación (DE); afinidad electrónica vertical (VEA); y, potencial de ionización vertical (VIP). .....	13
<b>Tabla 2.</b> Energías de unión del complejo, calculadas con PBE e incluyendo la corrección ZPE (kcal/mol) .....	30
<b>Tabla 3.</b> Parámetros topológicos para los BCP intermoleculares de interacciones areno–Cu, calculadas a un nivel de teoría PBE/6–311++G** .....	37
<b>Tabla 4.</b> Valores termoquímicos calculados para los complejos. Todos los valores están dados en kcal/mol. ....	46
<b>Tabla 5.</b> Parámetros topológicos de los BCP intermoleculares para las interacciones C–H...Cu calculadas a un nivel de teoría PBE/6–311++G**+LANL2DZ.....	47

## Abreviaturas

DFT	Teoría de los Funcionales de la Densidad (por sus siglas “Density Functional Theory”)
QTAIM	Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (por sus siglas “Quantum Theory of Atoms in Molecules”)
DM	Dinámica Molecular
PES	Superficie de Potencial Electrostático (por sus siglas “Potential Energy Surface”)
ns	Nanosegundos
fs	Femtosegundos
SCC	Carga Autoconsistente (por sus siglas “Self Consistent Charge”)
PBE	Funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof
B3LYP	Funcional híbrido con tres parámetros de Becke y Lee-Yang-Parr
M06-2X	Funcional híbrido global de Minnesota con 54 % de intercambio de HF
wB97XD	Funcional de Head-Gordon y colaboradores con dispersión empírica
ECP	Potencial Nuclear Efectivo (por sus siglas “Effective Core Potential”)
LANL2DZ	Funcional del Laboratorio Nacional de los Álamos 2-doble- $\zeta$
IRC	Coordenada de Reacción Intrínseca (por sus siglas “Intrinsic Reaction Coordinate”)
AIM	Átomos en Moléculas (por sus siglas “Atoms in Molecules”)
$\rho$	Densidad electrónica

$\nabla^2 \rho$	Laplaciano de la densidad electrónica
G	Densidad de energía cinética
K	Densidad de energía cinética
V	Densidad de energía potencial
$E_c$	Energía de contacto
H	Densidad de energía total
SDD	Base de Stuttgart/Dresden
Å	Angstrom
eV	Electrón volts
DE	Energía de disociación (por sus siglas “Dissociation Energy”)
VIP	Potencial de Ionización Vertical (por sus siglas “Vertical Ionization Potential”)
VEA	Afinidad Electrónica Vertical (por sus siglas “Vertical Electron Affinity”)
d	Distancia
$\omega$	Frecuencia vibracional
bcc	Estructura cúbica centrada en el cuerpo (por sus siglas “body centred cubic”)
kcal	Kilocaloría
$\mathcal{E}_{coh}$	Energía de cohesión

$\Delta^2E$	Segunda diferencia de energía
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía (por sus siglas “Highest Occupied Molecular Orbital”)
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía (por sus siglas “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”)
MEP	Potencial Electrostático Molecular (por sus siglas “Molecular Electrostatic Potential”)
$\Delta E$	Diferencia de energía $E_{LUMO} - E_{HOMO}$
$f^+$	Función de Fukui para la adición de un electrón
$f^-$	Función de Fukui para la extracción de un electrón
BCP	Punto Crítico de Enlace (por sus siglas “Bond Critical Point”)
RDG	Gradiente de Densidad Reducida (por sus siglas “Reduced Density Gradient”)
$\mu$	Interacción

# Introducción

Los cúmulos de cobre se consideran sistemas de interés debido a sus propiedades químicas y físicas las cuales les confieren aplicaciones potenciales en diferentes áreas de investigación. La reactividad de los cúmulos varía en función del número de átomos presentes ya que al momento de adicionar o retirar un átomo del cúmulo, se observan cambios significativos en propiedades como: potencial químico, dureza, electrofilicidad, y energía de cohesión. El presente estudio examina la naturaleza de la unión entre los cúmulos de cobre  $Cu_n$  ( $n = 3 - 20$ ) y los arenos (benceno, fenol y benzaldehído) empleando la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), el análisis de la población de Hirshfeld, orbitales naturales de enlace (NBO), orbitales moleculares y la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM), por lo que todos estos estudios en conjunto permiten entender la naturaleza del enlace entre cúmulos de cobre y compuestos aromáticos, así como energía de unión de complejos Cu-Areno y C-H...Cu.

En el **Capítulo 1**. Antecedentes se describen de manera general los cúmulos de  $Cu_n$  y su interacción con compuestos aromáticos.

En el **Capítulo 2**. Procedimiento computacional se muestra de manera sucinta la metodología computacional utilizada durante la investigación.

En el **Capítulo 3**. Estudio estructural y de reactividad de los cúmulos de cobre se discuten las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos de  $\text{Cu}_n$  ( $n = 3 - 20$ ).

En el **Capítulo 4**. Compuestos orgánicos: estructura y reactividad se muestran las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos orgánicos: benceno, fenol y benzaldehído.

En el **Capítulo 5**. Análisis de la interacción cúmulo-areno se describen la interacción Metal-Ligante, así como sus propiedades geométricas y electrónicas, que permiten entender la naturaleza de la unión metal-ligante.

# Capítulo 1. Antecedentes

El cobre presente en la corteza terrestre oscila alrededor de 60 g/ton, y se considera un metal esencial en las actividades de la sociedad moderna, utilizado en la producción y transmisión de energía, construcciones, tuberías de agua y calefacción, así como en electrodomésticos y vehículos [1]. Además, en años recientes ha sido objeto de interés en el diseño de nanomateriales, debido a que al presentar diferentes morfologías ha permitido mejorar la eficiencia en el área de catálisis, además de ser amigables con el medio ambiente, presentar bajo costo y disponibilidad [2]. Estas ventajas han hecho del cobre uno de los metales de transición de gran interés en la investigación a través de diversas perspectivas, una de ellas es la formación de cúmulos.

El estudio de los cúmulos de cobre con nuclearidades variables se ha convertido en un tema cada vez más interesante en los últimos años, debido principalmente a las propiedades electrónicas y catalíticas que estos presentan [3,4,5,6,7]. Varios complejos de Cu (I) y Cu (II) han mostrado la presencia de interacciones agósticas o anagósticas, intra- o intermoleculares, no convencionales de C-H...Cu [8,9,10,11]. Los contactos C-H...M agósticos o anagósticos pueden presentarse como un enlace de 3 centros y 2 electrones ( $3c - 2e$ ) [12]. Las interacciones agósticas C-H...M generalmente se forman entre un orbital no ocupado de un centro metálico y un enlace  $\sigma_{C-H}$ . Además,

las interacciones anagósticas presentan una mayor proximidad C-H...M, pero una distancia H...M mayor [13,14]. En los últimos años, las interacciones agósticas y anagósticas han tomado una mayor relevancia al reconocerse como un factor clave en el mejoramiento o modificación de la reactividad química [15]. Por ejemplo, se sabe que las interacciones agósticas pueden regular la tacticidad de los polímeros [16], mientras que las interacciones anagósticas generalmente se observan en varios procesos catalíticos [17,18]. Las interacciones agósticas son fuertes, de naturaleza no polar y baja polarizabilidad de la interacción C-H...M, lo que les hace considerarse, generalmente, como químicamente inertes. Sin embargo, este tipo de interacciones entre un enlace  $\sigma_{C-H}$  de un grupo alquilo y átomos metálicos puede ser viable, donde varios estudios computacionales sugieren que las distancias cortas H...Cu, pueden ser el resultado de restricciones conformacionales [19,20,21,22]. Esta premisa dio pauta a analizar sistemas en los que estuviese presente este tipo de interacciones, uno de ellos es el de los complejos cobre-areno, los cuales son objeto de interés, debido a que brindan una base versátil para el diseño y síntesis de compuestos novedosos con potenciales aplicaciones en catálisis y química supramolecular [23,24,25]. Por lo que es este contexto surge el interés de analizar este tipo de interacciones y nos lleva a plantear los siguientes objetivos.

## 1.1 Objetivo General

Determinar la presencia de interacciones no covalentes entre cúmulos de  $\text{Cu}_n$  ( $n = 3 - 20$ ) y compuestos aromáticos tales como benceno, fenol y benzaldehído aplicando la Teoría de Funcionales de la Densidad y la Teoría de Átomos en Moléculas.

Este objetivo da pauta a tres objetivos particulares.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- a) Determinar las diversas geometrías que pueden adoptar los cúmulos de  $\text{Cu}_n$  ( $n = 3 - 20$ ) mediante una búsqueda estocástica vía dinámicas moleculares y posteriormente optimizarlas empleando cálculos DFT con la intención de obtener los cúmulos cobre de menor energía en la superficie de energía potencial
- b) Analizar la estabilidad y la reactividad química de los cúmulos de cobre y los compuestos orgánicos (benceno, fenol y benzaldehído) aplicando parámetros de reactividad química globales y locales, los cuales permitirán identificar las zonas factibles para interaccionar entre los cúmulos de cobre y las moléculas orgánicas.
- c) Determinar la existencia de interacciones convencionales y no convencionales entre los cúmulos de cobre y los arenos utilizando la información de la reactividad química y la teoría de átomos en moléculas (AIM).

## Capítulo 2. Procedimiento computacional

Inicialmente para los cúmulos de cobre  $\text{Cu}_n$  ( $n = 3 - 20$ ), tanto aislados como los acoplados con benceno, fenol y benzaldehído; se emplearon simulaciones de Dinámica Molecular (DM) con la finalidad de explorar varios confórmeros haciendo uso de la técnica de recocido molecular. Esta técnica permite explorar toda la Superficie de Energía Potencial (PES) permitiendo la selección de estructuras relativamente cercanas a los mínimos locales.

Las simulaciones de las dinámicas moleculares se ejecutaron durante 0.2 ns, con un intervalo de tiempo de 2 fs aplicando el nivel de teoría DFTB-SCC utilizando el parámetro 3ob establecido en el software DFTB+ [26] con un termostato de cadena Nosé-Hoover para controlar la temperatura, con un programa de enfriamiento lineal de 1200 K a 10 K.

Las estructuras obtenidas de los cúmulos mediante la simulación de recocido se optimizaron completamente, sin restricciones de simetría, utilizando el programa Gaussian 09 [27] y la Teoría de Funcionales de la densidad, utilizando cuatro funcionales diferentes estos son: PBE [28], B3LYP [29, 30], M06-2X [31], y wB97XD [32], en combinación con el conjunto de bases 6-311++G\*\* para átomos no metálicos. Mientras que, para los átomos de Cu, se recomienda considerar una base que incluya los potenciales de núcleo efectivo (ECPs) por lo que se seleccionaron LANL2DZ [33,34,35] y la de Stuttgart RSC

1997 (mejor conocido como Stuttgart/Dresden ECP – SDD) [36], es pertinente considerar las multiplicidades en átomos metálicos por lo que los cúmulos de  $\text{Cu}_n$  ( $n = 3 - 20$ ) se optimizaron utilizando multiplicidades singlete para cúmulos impares y doblete para cúmulos pares.

Para todos los sistemas estudiados se realizó el estudio de las frecuencias de vibración armónica para confirmar que reactivos, intermediarios y productos correspondan a un mínimo real en la superficie de energía potencial (PES).

Finalmente, para analizar la interacción (metal-areno) de los contactos  $\text{H}\cdots\text{Cu}$  se aplicó la teoría de Átomos en Moléculas (AIM) [37,38], mediante el análisis de parámetros topológicos tales como la densidad electrónica ( $\rho$ ), el laplaciano de la densidad ( $\nabla^2\rho$ ), el lagrangiano de la densidad de energía cinética (G), el hamiltoniano de la densidad de energía (K), la densidad de energía potencial (V), la energía de enlace ( $E_{\text{Cu}\cdots\text{H}}$ ) los parámetros termodinámicos  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta G$  [39]. Para la visualización de los resultados obtenidos se utilizó el programa MultiWFN [40] y VMD [41].

# Capítulo 3. Estudio estructural y de reactividad de los cúmulos de cobre

Las propiedades físicas, químicas y reactividad de los cúmulos varía en función del número de átomos presentes ya que al momento de adicionar o retirar un átomo del cúmulo, se observan cambios significativos en propiedades como: potencial químico, dureza, electrofilicidad y energía de cohesión.

La anterior aseveración se discute en el presente capítulo para cúmulos de cobre  $\text{Cu}_n$  ( $n = 3 - 20$ ), los cuales fueron analizados en el contexto de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, estos se modelaron aplicando el criterio de la segunda diferencia de energía, búsqueda conformacional mediante simulaciones de recocido molecular, la teoría de enlace, barrido de multiplicidades y comparación de los resultados experimentales con cálculos teóricos.

### 3.1 Estructura y estabilidad de los cúmulos de cobre

Iniciaremos nuestro estudio optimizando el dímero de cobre, que servirá para validar nuestra metodología. Así mismo, utilizaremos los funcionales que han sido empleados para el cálculo de cúmulos metálicos como son: B3LYP, PBE, M06-2X y wB97XD con las funciones de base LANL2DZ y SDD [28,29,30,31,32,33,34,35,36].

Los cálculos teóricos se realizaron con el programa Gaussian09 [27] para obtener los parámetros estructurales y electrónicos los cuales al comparar con resultados experimentales tales como distancias de enlace, frecuencias vibracionales y energías de disociación, permiten obtener una metodología adecuada para discutir los resultados en las secciones posteriores.

En la **Tabla 1** se muestra los resultados de la optimización de la geometría para el cúmulo de Cu<sub>2</sub>, obtenidos con los niveles de teoría B3LYP/LANL2DZ, PBE/LANL2DZ, M06-2X/LANL2DZ, wB97XD/LANL2DZ, B3LYP/SDD, PBE/SDD, M06-2X/SDD y wB97XD/SDD, a fin de obtener una metodología apropiada para este tipo de sistemas. Los mejores resultados se obtuvieron mediante el método PBE/LANL2DZ, los cuales son muy cercanos a los valores experimentales [42,43]. La distancia de enlace Cu-Cu calculada fue (2.24 Å), frecuencia de vibración (268 cm<sup>-1</sup>), energía de disociación (2.32 eV), potencial de ionización vertical (8.01 eV) y los valores de afinidad electrónica vertical (0.68 eV) coinciden con los datos experimentales ( $d_{\text{Cu-Cu}}=2.22$  Å,  $\nu=265$  cm<sup>-1</sup>, DE=2.30 eV, VIP=8.2 eV y VEA=0.84 eV).

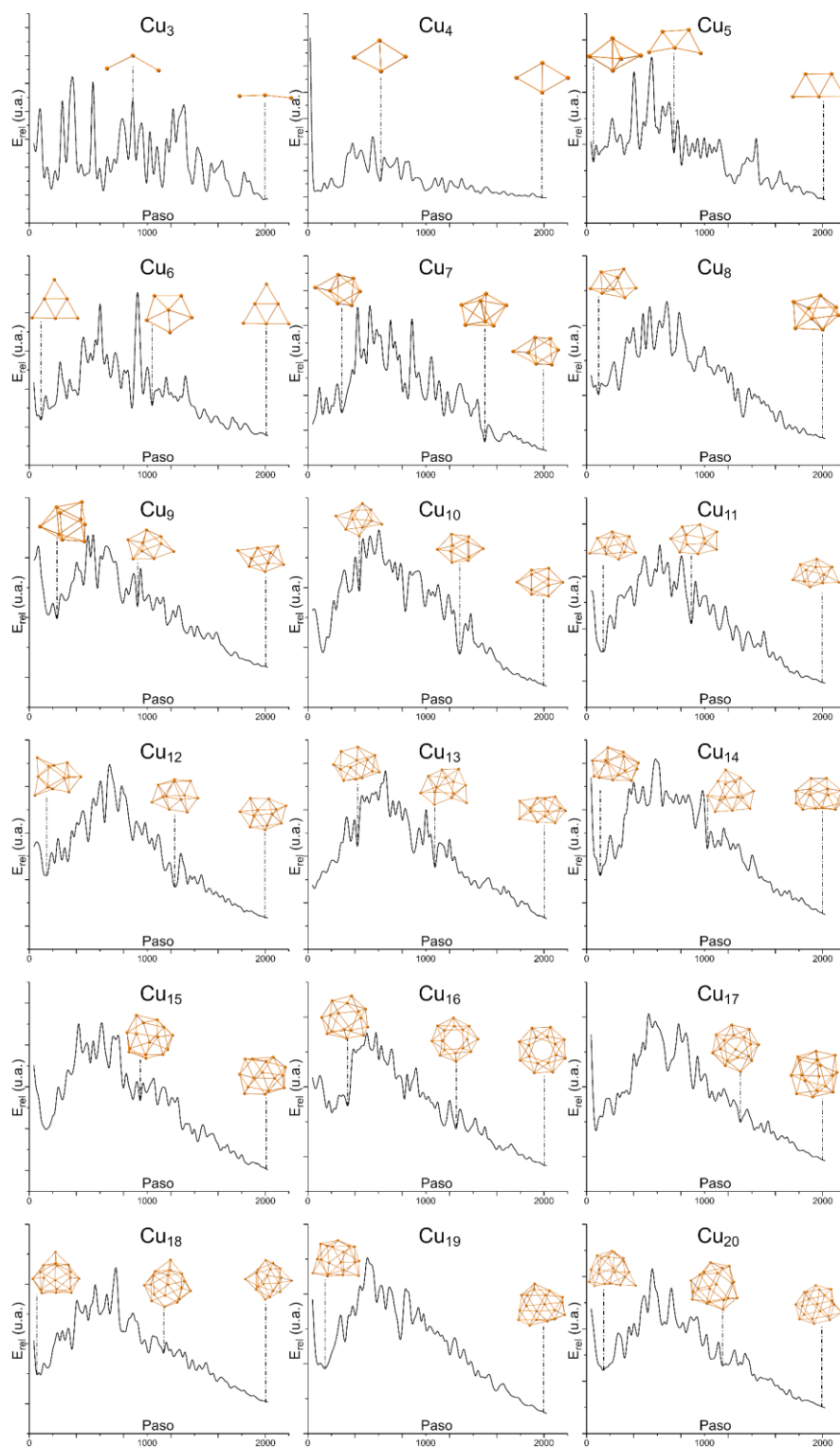
**Tabla 1** Propiedades teóricas y experimentales para  $\text{Cu}_2^0$ . Distancia (d); frecuencia vibracional ( $\omega$ ); energía de disociación (DE); afinidad electrónica vertical (VEA); y, potencial de ionización vertical (VIP).

Propiedad	PBE		B3LYP		M06-2X		wB97XD		Experimental
	LANL2DZ	SDD	LANL2DZ	SDD	LANL2DZ	SDD	LANL2DZ	SDD	
d/Å	2.24	2.24	2.26	2.24	2.37	2.36	2.25	2.24	2.22
$\omega/\text{cm}^{-1}$	268	260	256	260	221	219	248	259	265
DE/eV	2.32	2.99	2.02	1.88	1.83	1.68	2.10	2.04	2.30
VIP/eV	8.01	9.12	7.99	8.28	7.55	7.68	9.19	8.07	8.20
VEA/eV	0.68	0.13	0.63	0.86	0.50	0.74	0.50	0.67	0.84

Seleccionada la metodología se procedió a realizar una búsqueda estocástica de los cúmulos metálicos  $\text{Cu}_n$  ( $n = 3 - 20$ ) más estables partiendo de estructuras bi y tridimensionales (**Figura 1**), con la metodología PBE/LANL2DZ. Todos los cálculos se realizaron sin restricción de simetría.

La estructura de los cúmulos cambia de bidimensional ( $\text{Cu}_3 - \text{Cu}_6$ ) a tridimensional ( $\text{Cu}_7 - \text{Cu}_{20}$ ) cuando aumenta el tamaño del cúmulo (**Figura 2**). Las estructuras más estables de los cúmulos de cobre encontradas en la presente investigación coinciden con las reportadas en la literatura [6,44,45]. La distancia de enlace promedio Cu–Cu en cúmulos pequeños fue de 2.44 Å, que es relativamente más corta que la estructura de cobre bcc (2.55 Å), lo que indica que la participación de electrones 3d es esencial para formar enlaces Cu–Cu [35].

La geometría del cúmulo  $\text{Cu}_3$  es triangular con simetría  $\text{C}_{2v}$ , mientras que la geometría para el cúmulo  $\text{Cu}_{4a}$  es romboédrica ( $\text{D}_{2h}$ ), que es más estable por 39.4 kcal/mol en comparación con el cúmulo  $\text{C}_{4b}$  con geometría tetraédrica. La geometría de  $\text{Cu}_5$  tiene forma de W ( $\text{C}_{2v}$ ) y  $\text{Cu}_6$  es plana trigonal ( $\text{D}_{3h}$ ), resultados que coinciden con lo reportado [46].

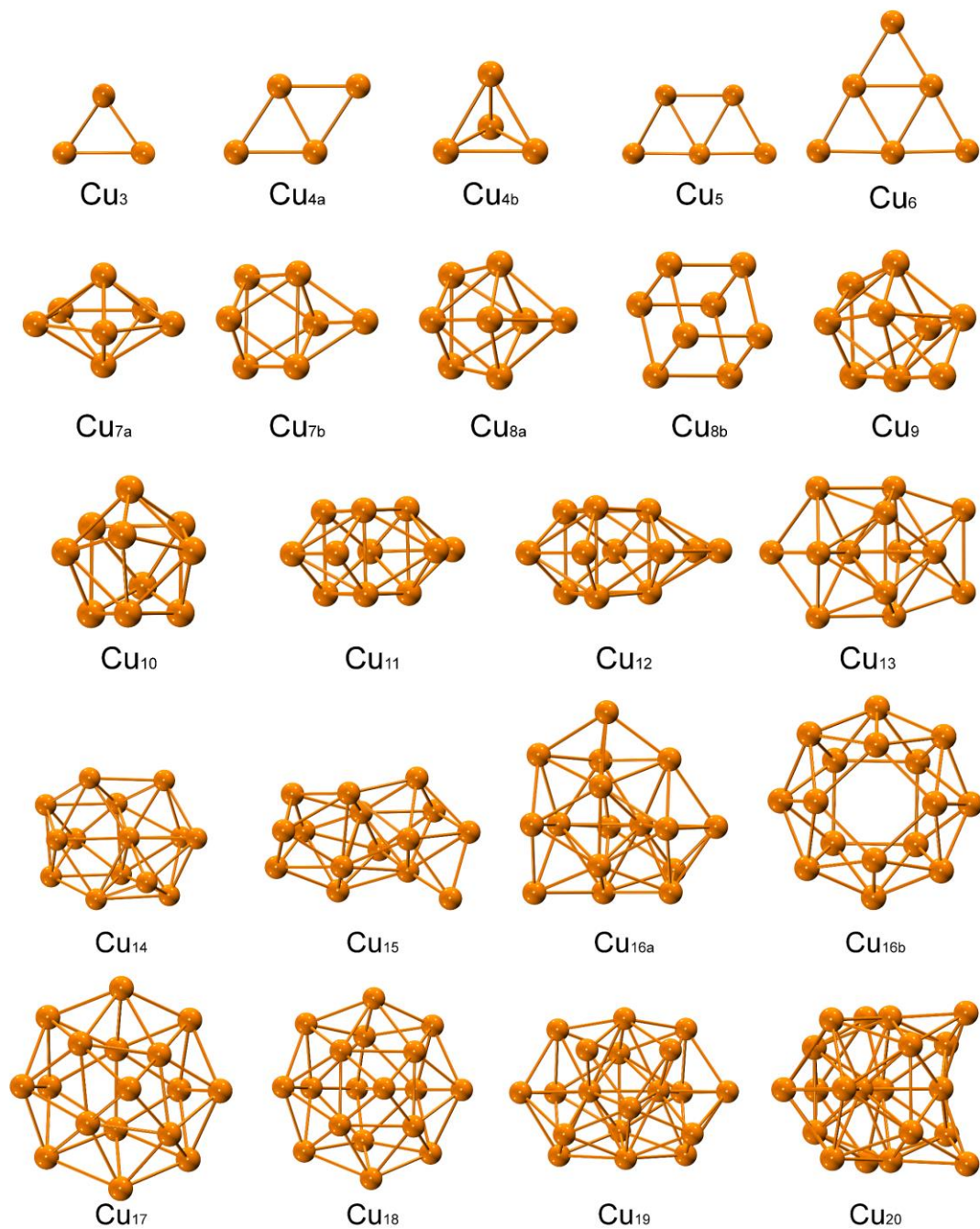


**Figura 1** Simulaciones de dinámica molecular y estructuras seleccionadas para optimización local de los cúmulos  $\text{Cu}_n$  ( $n = 3 - 20$ ) (marcadas con líneas punteadas).

En general, los cúmulos grandes  $\text{Cu}_n$  ( $n \geq 7$ ) se pueden construir a partir de cúmulos más pequeños siguiendo un patrón de crecimiento. Se encontró una estructura similar a una jaula, en la que el átomo de cobre ocupa la posición coordinada más alta, lo que es consistente con el argumento de los enlaces Cu–Cu en el cúmulo. En particular, el cúmulo de  $\text{Cu}_7$  muestra dos formas,  $\text{Cu}_{7a}$  y  $\text{Cu}_{7b}$ , que presentan una geometría bipiramidal pentagonal y una geometría octaédrica apicada, respectivamente. El cúmulo de  $\text{Cu}_8$  se puede formar adicionando un átomo en alguna de las caras del cúmulo de  $\text{Cu}_7$  con otro átomo de cobre, que presenta una jaula endoédrica (simetría  $D_{2h}$ ) y una geométrica cúbica, para  $\text{C}_{8a}$  y  $\text{C}_{8b}$ , respectivamente. El cúmulo  $\text{Cu}_9$  presenta una estructura de jaula, pero con un sistema más coordinado (simetría  $D_{3h}$ ).

La forma más estable de  $\text{Cu}_8$  es  $\text{Cu}_{8a}$ , mientras que su isómero de menor energía  $\text{Cu}_{8b}$  tiene una menor coordinación ( $\Delta E = 29.9$  kcal/mol) pero es menos estable, por otro lado,  $\text{Cu}_{16}$  posee una estructura central coordinada de ocho capas tetraapicada. La energía relativa de  $\text{Cu}_{16}$  muestra una estructura icosaédrica, que es 12.4 kcal/mol menos estable y tendría varias implicaciones para la estructura de cúmulos de  $\text{Cu}_n$  ( $n \geq 13$ ) de mayor tamaño. Con base en los resultados del análisis geométrico anterior, el número máximo de coordinación para los cúmulos de Cu es ocho. En general, el isómero de menor energía es el más coordinado y el más estable. La distancia promedio de enlace Cu-Cu en todos los cúmulos fue de 2.49 Å, que es relativamente más corta que la encontrada para la estructura de cobre bcc (2.55 Å), lo que indica

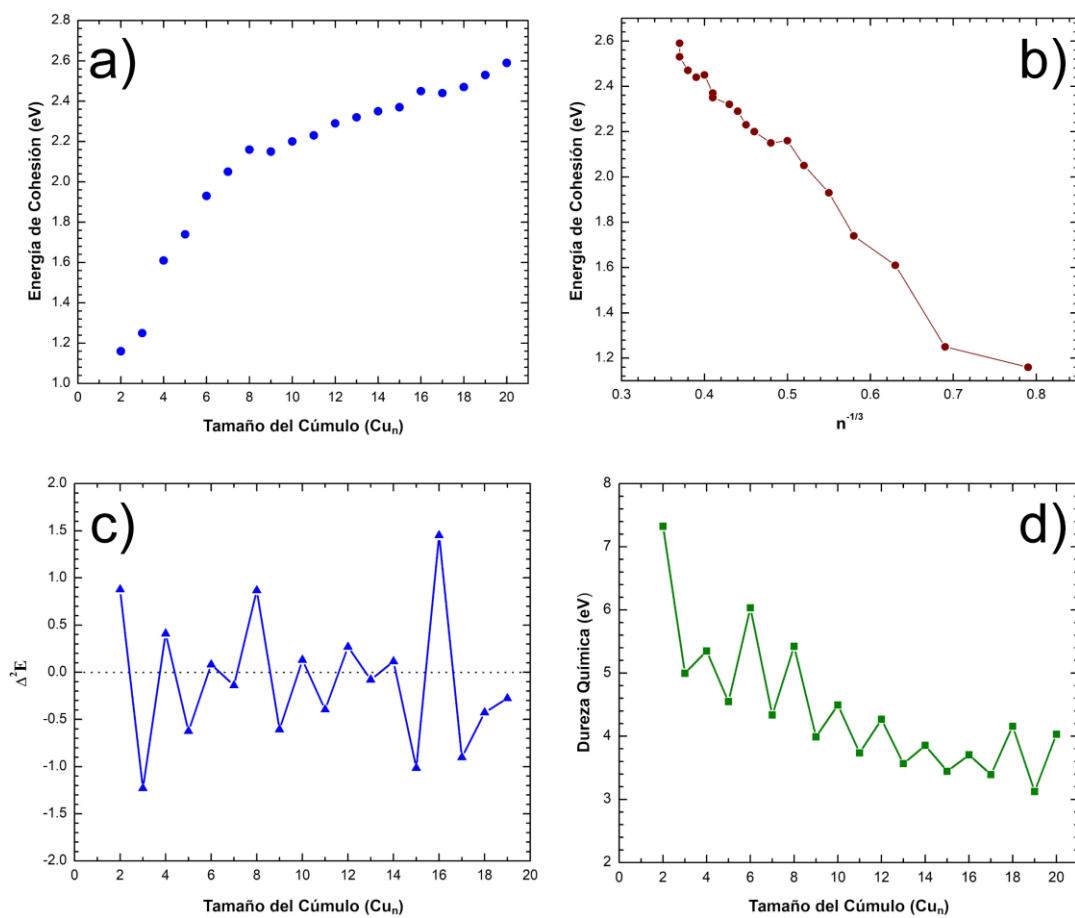
que la participación de electrones  $3d$  es esencial para la formación del enlace Cu-Cu.



**Figura 2** Estructuras optimizadas de los cúmulos de cobre  $\text{Cu}_n$  ( $n = 3 - 20$ ) usando PBE/LANL2DZ.

La estabilidad relativa de los cúmulos con PBE se analizó mediante la energía de cohesión  $\varepsilon_{\text{coh}}$ , definida como  $\varepsilon_{\text{coh}} = E_{\text{átomo}} - (E_{\text{cúmulo}}/n)$ , donde  $E_{\text{cúmulo}}$  es la energía del cúmulo Cu,  $n$  es el número de átomos del cúmulo y  $E_{\text{átomo}}$  es la energía total del átomo de Cu aislado. Los resultados de energía cohesiva para los cúmulos de  $\text{Cu}_n$  muestran que la energía cohesiva promedio aumenta gradualmente a medida que el tamaño del cúmulo aumenta rápidamente hasta  $n = 8$ , mientras que la dependencia del tamaño es menos pronunciada  $n > 8$  (**Figura 3a**). Estos resultados sugieren que la estabilidad del cúmulo aumenta con el número de átomos, mientras que las estabilidades relativas de los cúmulos de Cu que resultaron más estables se obtuvieron graficando  $\varepsilon_{\text{coh}}$  contra  $n^{-1/3}$  (**Figura 3b**). Los cúmulos de  $\text{Cu}_4$ ,  $\text{Cu}_8$  y  $\text{Cu}_{16}$  mostraron una mayor energía cohesiva de enlace, que está asociada con su estabilidad. De hecho, los resultados de energía cohesiva exhibieron que los cúmulos con átomos pares son energéticamente estables, en contraste con aquellos con átomos impares, mientras que los resultados muestran que el nivel de energía de cohesión aumenta a medida que aumenta el número de átomos en los cúmulos de Cu. La diferencia de energía de segundo orden ( $\Delta^2E$ ) se utilizó para determinar la estabilidad relativa de los cúmulos de Cu, donde valores altos de  $\Delta^2E$  indican que el cúmulo de  $\text{Cu}_n$  es más estable que sus vecinos,  $\text{Cu}_{n-1}$  y  $\text{Cu}_{n+1}$ . La **Figura 3c** muestra que los valores máximos obtenidos fueron para los cúmulos de  $\text{Cu}_n$  ( $n = \text{par}$ ), lo que sugiere que estos cúmulos son más estables que los cúmulos de Cu con átomos impares.

Los gaps HOMO-LUMO,  $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ , se presentan en la **Figura 3d**, donde los resultados muestran que  $\Delta E$  es muy sensible al tamaño y varía dependiendo del tamaño del cúmulo. Por ejemplo. Los cúmulos  $Cu_n$  ( $n = 2, 4, 6$  y  $8$ ) presentan valores de  $\Delta E$  en un intervalo de 5.35 - 7.33 eV. Sin embargo, se observan valores menores para  $Cu_{13}$ ,  $Cu_{15}$ ,  $Cu_{17}$  y  $C_{19}$  que oscilan entre 3.12 y 3.57 eV, lo que sugiere que es más probable que el cúmulo sea reactivo cuando  $n$  es impar. Por lo tanto, la alta estabilidad de los cúmulos de  $Cu_n$  ( $n =$  par) podría atribuirse a un efecto geométrico y a la presencia de una capa cerrada. Basado en lo anterior, el presente estudio únicamente realizará un análisis estructural de los cúmulos impares.

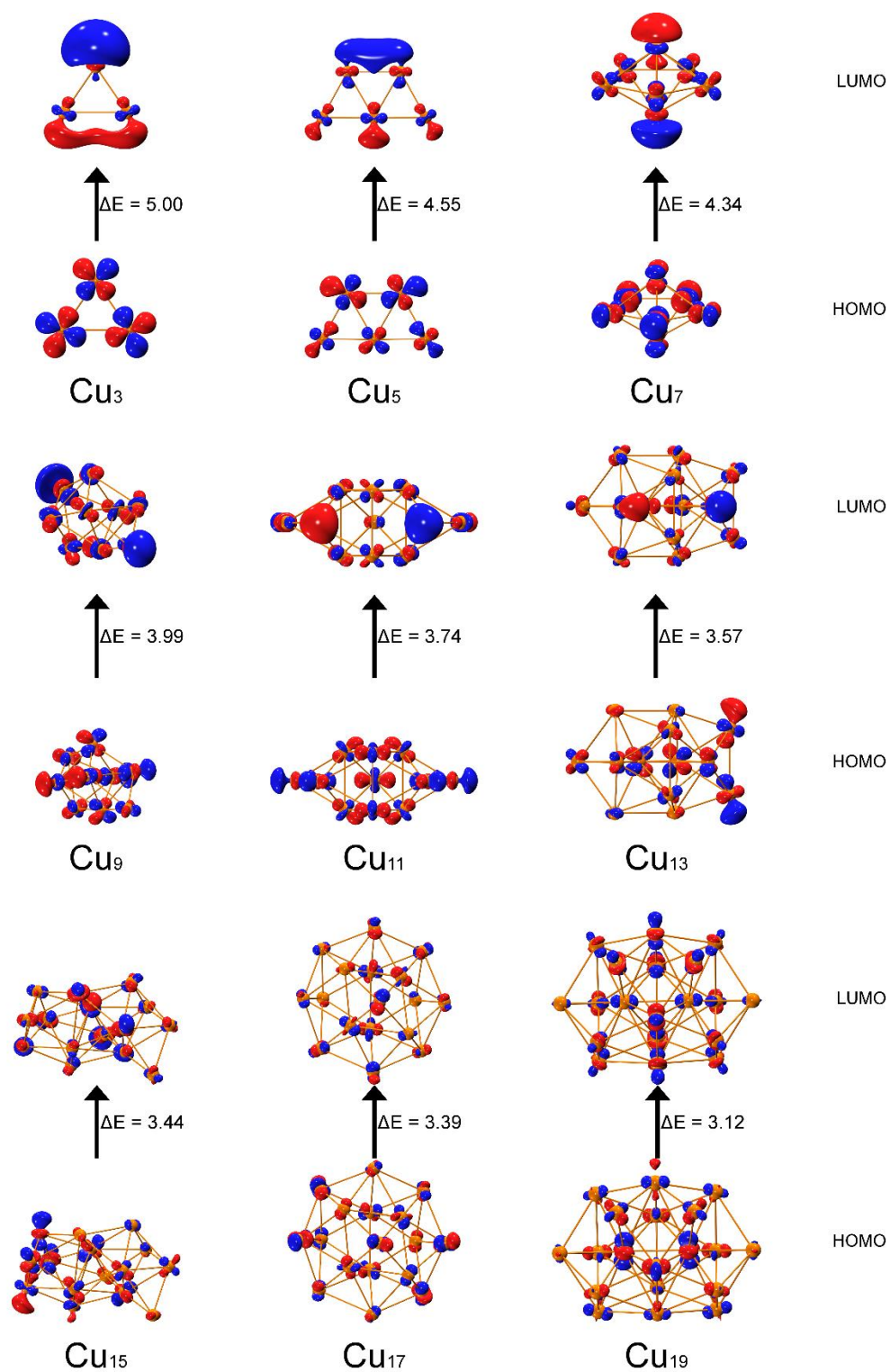


**Figura 3** a) Energía de cohesión vs tamaño de cúmulo; b)  $\varepsilon_{\text{coh}}$  vs  $n^{-1/3}$ ; c) diferencia de energía de segundo orden vs tamaño del cúmulo; d) gap LUMO-HOMO vs tamaño del cúmulo.

### 3.2 Reactividad de los cúmulos de cobre

En general, el potencial de ionización vertical (VIP), calculado al nivel de teoría PBE/LANL2DZ para cúmulos con un número impar de átomos de  $\text{Cu}_n$  ( $n = 3 - 19$ ) coinciden con el VIP experimental, con valores que oscilan entre 5.77 y 7.15 eV [32]. Los valores de afinidad electrónica vertical (VEA) calculados en el presente estudio oscilan entre 0.50 y 1.57 eV, que coinciden a su vez con los valores de VEA experimental, que oscilan entre 0.83 y 2.16 eV [32].

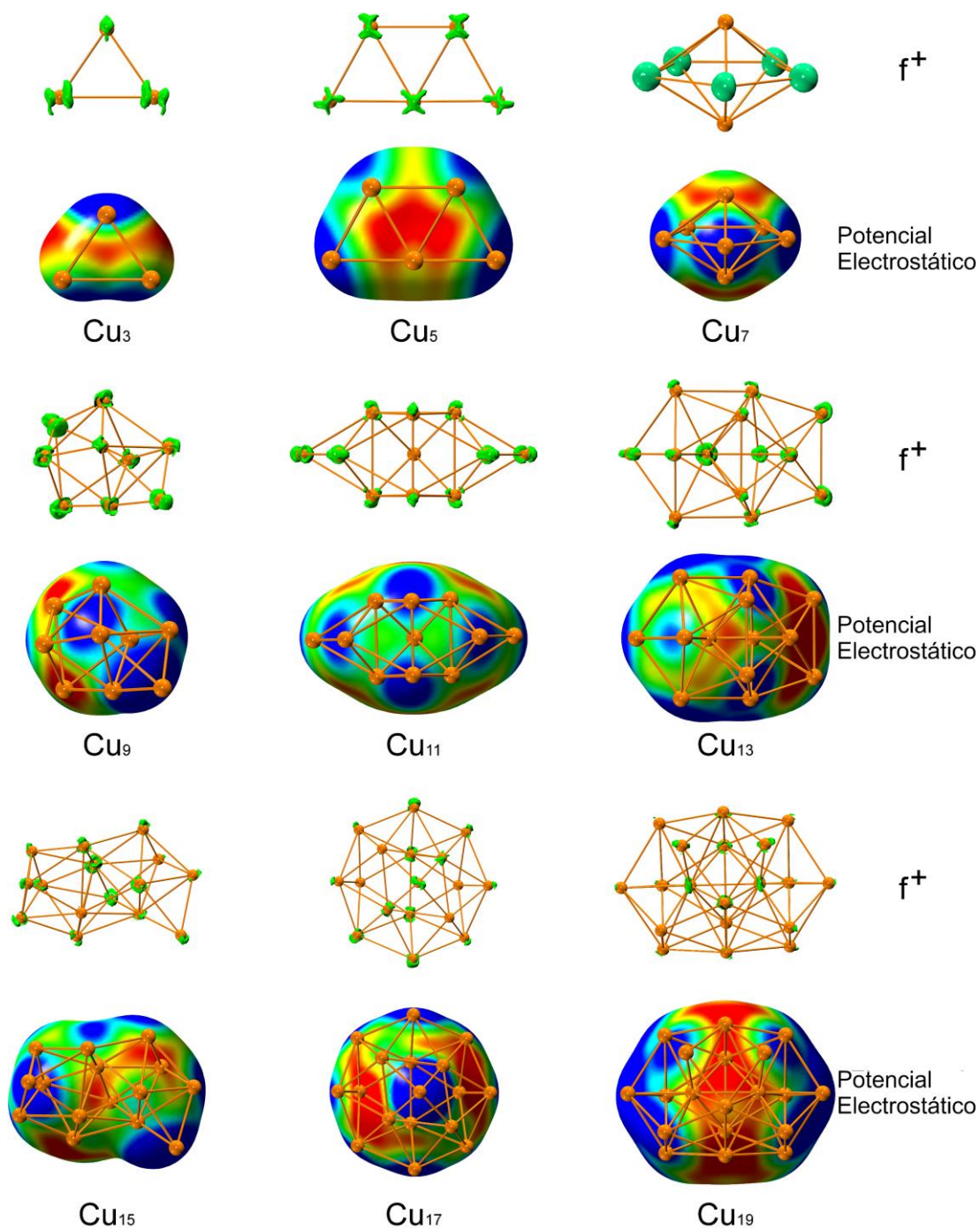
Para los cálculos con PBE (**Figura 4**), el HOMO  $\beta$  mostró orbitales de enlace  $\sigma$  entre dos átomos de cobre y orbitales de enlace  $\pi$  entre los dos átomos de cobre. Los átomos ubicados a lo largo del eje de simetría no tienen contribuciones consigo mismos, mientras que para los LUMO  $\beta$ , todos los átomos de cobre mostraron orbitales de enlace  $\sigma$  entre ellos, que provienen principalmente de los  $dz^2$  de los átomos de cobre en el plano.



**Figura 4** HOMOs y LUMOs  $\beta$  para los cúmulos de  $\text{Cu}_n$  ( $n = \text{impar}$ ).

La función de Fukui se utilizó para predecir la reactividad de los cúmulos, mostrándose todos los ataques electrofílicos y nucleofílicos para los cúmulos impares de cobre (**Figura 5**) [47], donde las principales contribuciones se encuentran en los átomos periféricos. Este proceso puede ocurrir en la unión con las moléculas orgánicas, cuya reactividad fue respaldada por el Potencial Electrostático Molecular (MEP).

Relacionado con la densidad electrónica, el MEP es un descriptor muy útil para determinar las regiones en las que tienen lugar las reacciones electrofílicas y nucleofílicas. Los diferentes valores de superficie de MEP observados están representados por diferentes colores en la **Figura 5**, con las regiones más electronegativas y electropositivas representadas con rojo y azul, respectivamente, mientras que las regiones de potencial cero corresponde a la zona verde. Estos resultados indican que los cúmulos de  $Cu_n$  pueden ser los mejores agentes de transferencia de carga para compuestos orgánicos, situándose principalmente en los átomos de cobre periféricos.



**Figura 5** Función de Fukui y la superficie de potencial electrostático (PES) para los cúmulos calculados con PBE/LANL2DZ, con un isovalor de  $-0.0015$  a  $0.0015$  u.a. para  $f^+$  y  $-0.01$  a  $0.01$  para PES.

## Capítulo 4. Compuestos orgánicos: estructura y reactividad

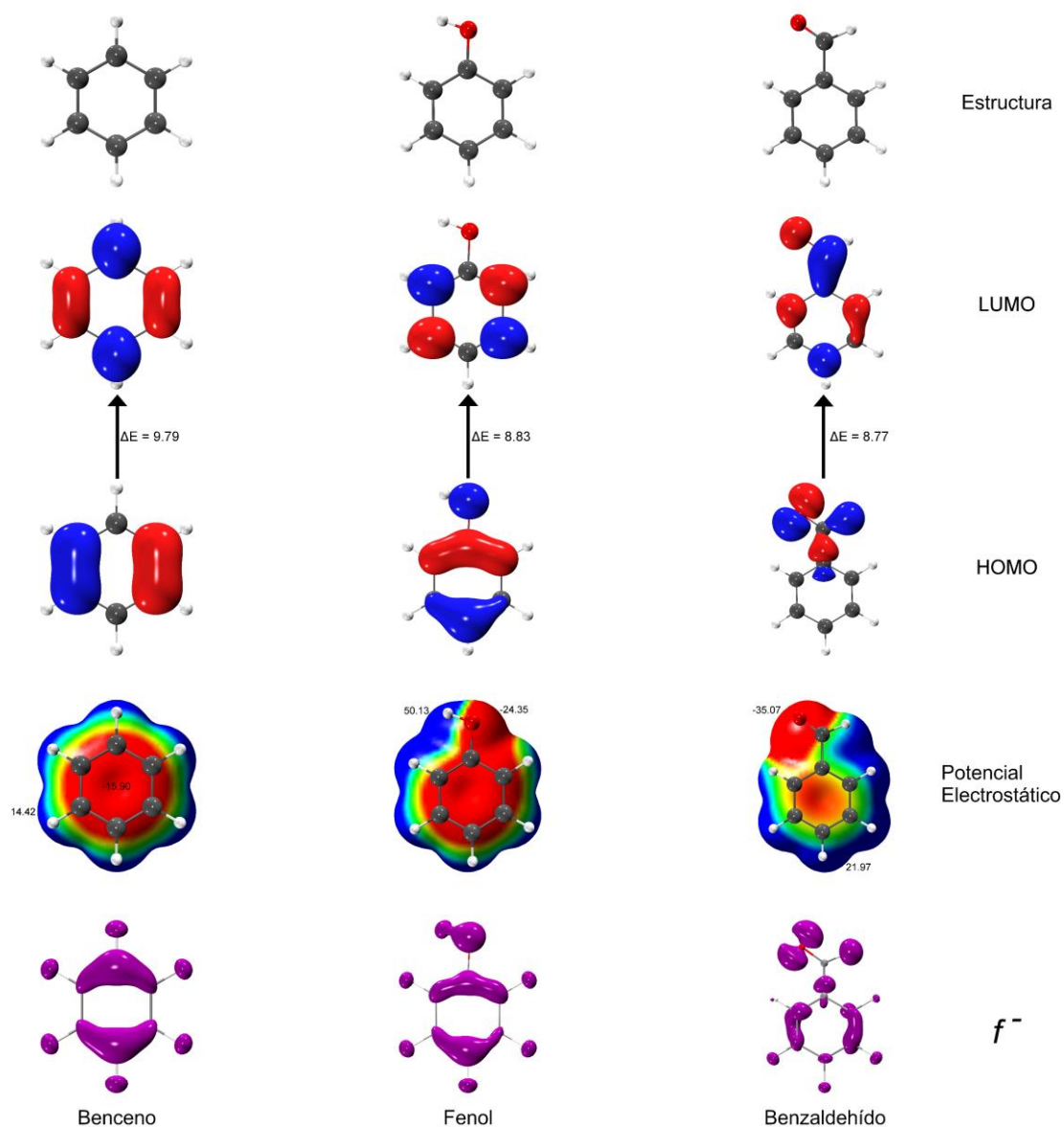
La estructura de benceno, fenol y benzaldehído se optimizó utilizando el método PBE con corrección de dispersión con la base 6-311++G\*\*. Los análisis de frecuencia se realizaron para todos los compuestos a fin de confirmar que las estructuras correspondían a un PES mínimo. Los parámetros geométricos obtenidos con PBE/6-311++G\*\* para este conjunto de moléculas se muestran en la **Figura 6**, en la que las distancias de enlace de 1.37 Å para C–O y 1.22 Å para C=O, en fenol y benzaldehído respectivamente, fueron observadas, mientras que la distancia interatómica media para los enlaces C–C en el anillo aromático fue de 1.40 Å. Las estructuras teóricas se compararon con estructuras de rayos X de compuestos análogos que se encuentran en la Cambridge Structural Database [48], para calcular las distancias de enlace C=O, C–O y C–C mediante los valores cristalográficos medios. Los resultados muestran que no hay diferencia significativa entre los datos experimentales y las distancias optimizadas por DFT, hallazgo que coincide con nuestros valores teóricos, con un resultado similar observado en los ángulos de enlace de COH y CCO (108.6° y 125.1° para fenol y benzaldehído respectivamente).

Se estudiaron propiedades como el gap  $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$ , MEP y la función de Fukui para predecir la reactividad química del benceno, fenol y benzaldehído. Los sitios más reactivos se encuentran en el anillo aromático y los átomos de

oxígeno en los sistemas, lo que indica que el exceso de densidad electrónica se puede donar fácilmente a las especies metálicasceptoras mediante la adsorción del anillo aromático en los cúmulos de cobre (**Figura 6**).

Los valores bajos de  $\Delta E$  (8.77, 8.83 y 9.79 eV para benzaldehído, fenol y benceno respectivamente) son indicativos de la capacidad de una molécula para donar electrones hacia el grupo aceptor con un nivel de energía más bajo, mejorando así el proceso de adsorción, que, a su vez, aumenta la interacción metal–ligante en estos sistemas.

En general, los valores de mayor electronegatividad, baja dureza y alta blandura obtenidos para el benzaldehído indican una actividad superior a las obtenidas para el fenol y benceno. Además, la fracción de electrones transferidos del compuesto orgánico al cúmulo de cobre ( $\Delta N$ ) también se pueden utilizar para correlacionar la eficiencia de interacción de las moléculas indicada por el nivel más alto de donación de electrones a los cúmulos de  $Cu_n$ . De hecho, los  $\Delta N$  transferidos de los compuestos orgánicos a  $Cu_n$  fueron 0.151, 0.066 y 0.096 para benzaldehído, benceno y fenol respectivamente, lo que muestra que la eficiencia de interacción aumenta al aumentar la capacidad de donar electrones al cúmulo. La capacidad de estos compuestos para donar electrones a cúmulos se desarrolla en el siguiente orden: *benzaldehído* > *benceno* > *fenol*.



**Figura 6** Estructuras optimizadas, HOMO y LUMO ( $\Delta E$  en eV), potencial electrostático y función de Fukui ( $f^-$ ) obtenida con PBE/6-311++G\*\* para benceno, fenol y benzaldehído.

# Capítulo 5. Análisis de la interacción cúmulo-areno

En este capítulo se presenta el estudio de la interacción de las moléculas orgánicas: benceno, fenol y benzaldehído, con los cúmulos de cobre impares  $Cu_n$  ( $n = 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$  y  $19$ ). Los cúmulos de cobre previamente optimizados se utilizaron para determinar su adsorción de los compuestos aromáticos a través del funcional PBE.

## 5.1 Interacción de benceno, fenol y benzaldehído con cúmulos de cobre

La adsorción de benceno, fenol y benzaldehído por los cúmulos de cobre se llevó a cabo considerando las interacciones  $\eta^1$ ,  $\eta^2$ ,  $\eta^3$ ,  $\eta^4$  y  $\eta^6$  con PBE/6–311++G\*\* + LANL2DZ (**Figura 7** a **Figura 10**), observándose en la **Figura 10** que solo el cúmulo de  $Cu_3$  y el benceno formaron una interacción tipo  $\eta^6$ . Las distancias de enlace Cu–C observadas para el cúmulo fueron aproximadamente de 2.54 Å. Esto indica que el compuesto orgánico se adsorbe en la superficie del metal, ya que las distancias de enlace coinciden con los resultados previamente informados en la literatura [49]. Además, se observa que la longitud de enlace C=C en el complejo aumenta de 1.40 Å a 1.41 Å, lo que sugiere un alargamiento del enlace químico producto de la

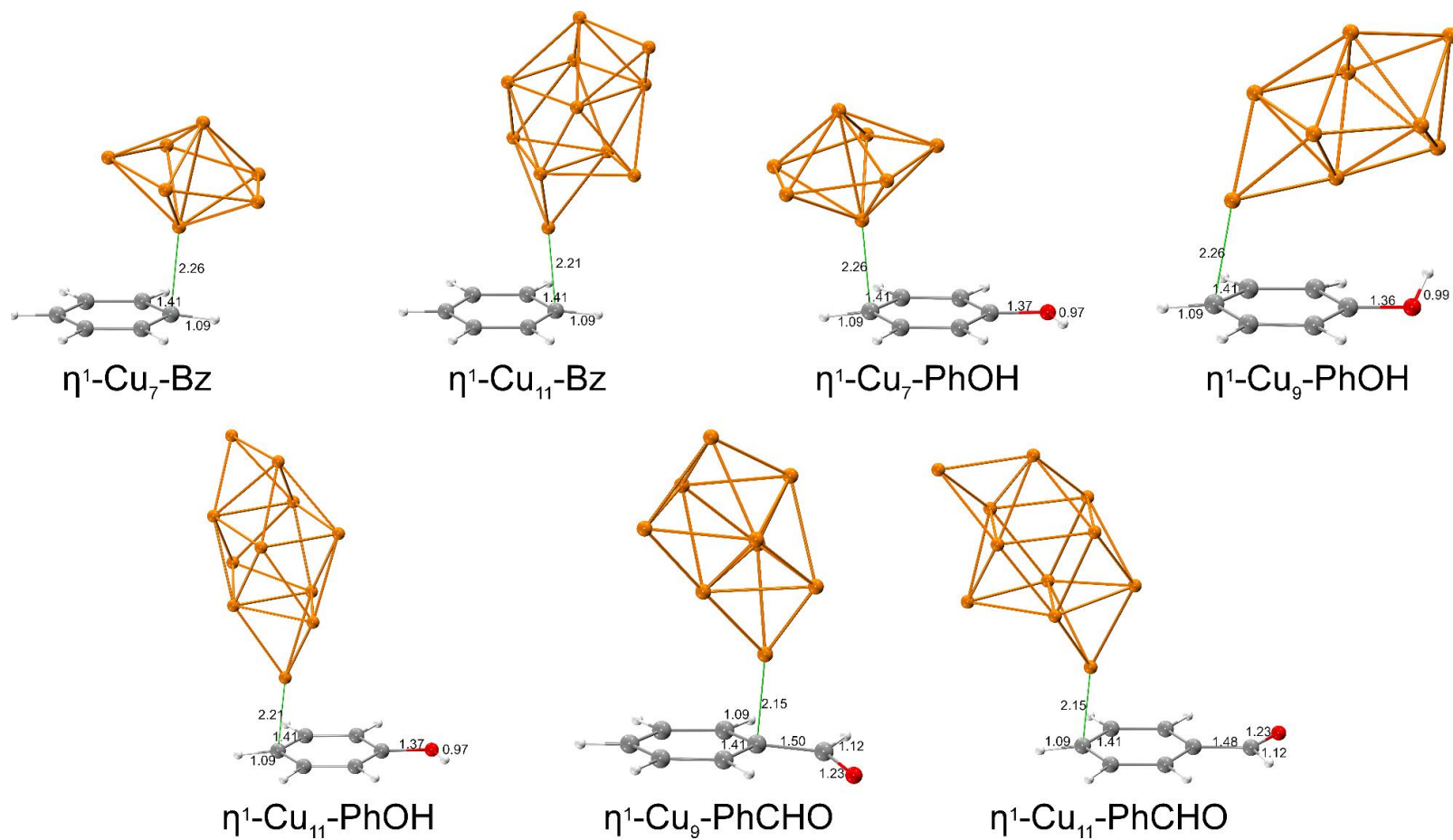
coordinación metálica. Adicionalmente, la distancia Cu–Cu aumenta considerablemente, de 2.1 Å a 2.42 Å, durante la interacción entre el compuesto orgánico y el cúmulo.

Los valores termoquímicos  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta G$  se muestran en la **Tabla 2** para cada complejo. Los valores de energía de adsorción negativos muestran que la adsorción es espontánea a 0 K, mientras que el valor de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), la energía de punto cero, entropía y otras correcciones de temperatura, arrojan valores negativos, lo que muestra que la adsorción del areno en cúmulos de cobre es un fenómeno irreversible. Las estabilidades relativas de las posibles geometrías para un complejo benceno–metal dado son promovidas por la carga de electrones transferidos desde el compuesto orgánico al cúmulo de cobre.

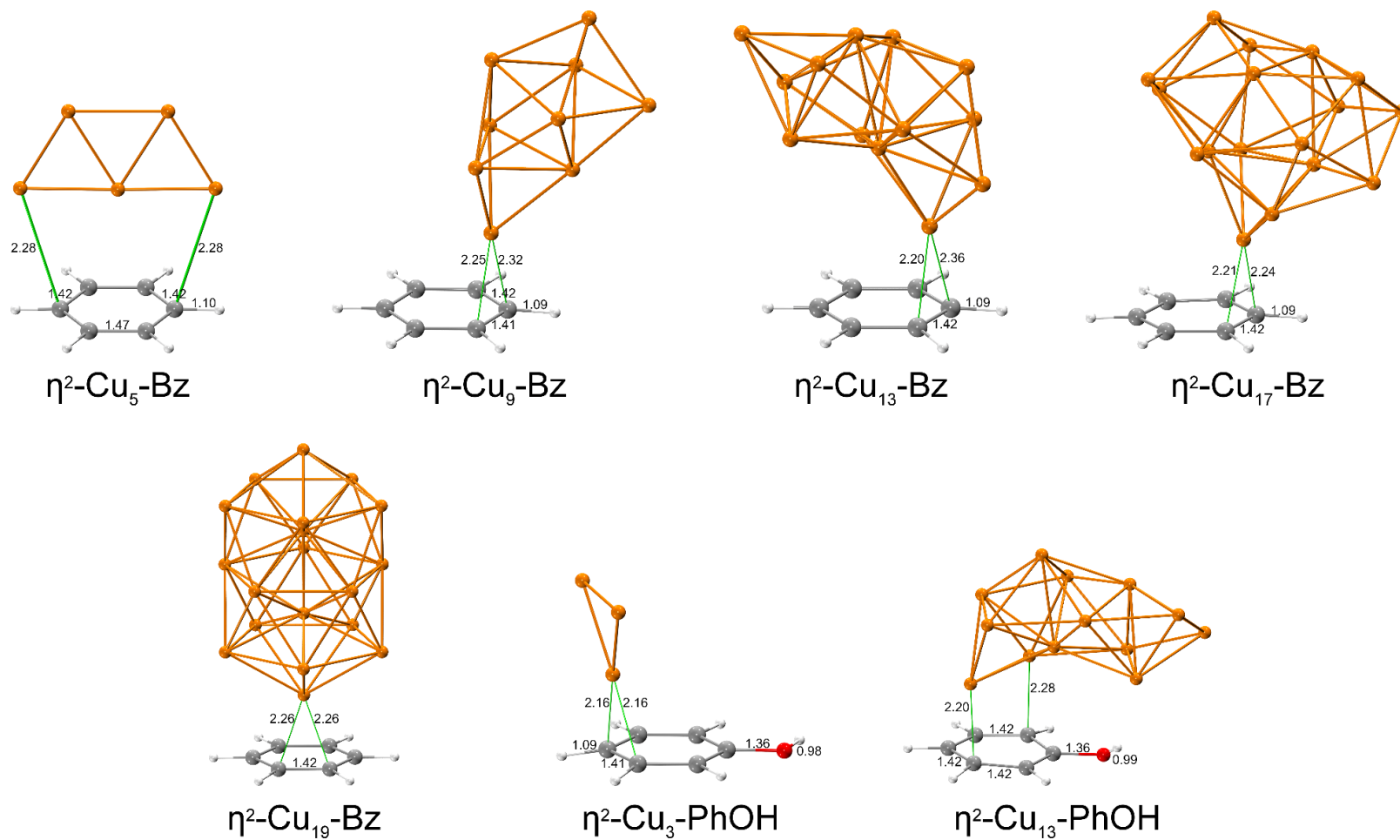
**Tabla 2** Energías de unión del complejo, calculadas con PBE e incluyendo la corrección ZPE (kcal/mol)

Complejo	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
$\eta^1\text{-Cu}_7\text{-Bz}$	–18.195	–18.790	–9.187
$\eta^1\text{-Cu}_{11}\text{-Bz}$	–12.549	–13.143	–3.312
$\eta^1\text{-Cu}_7\text{-PhOH}$	–19.092	–19.687	–8.504
$\eta^1\text{-Cu}_9\text{-PhOH}$	–16.675	–17.270	–6.287
$\eta^1\text{-Cu}_{11}\text{-PhOH}$	–13.293	–13.888	–2.580
$\eta^1\text{-Cu}_9\text{-PhCHO}$	–13.977	–14.572	–1.247
$\eta^1\text{-Cu}_{11}\text{-PhCHO}$	–13.399	–13.994	–2.660
$\eta^2\text{-Cu}_5\text{-Bz}$	–5.567	–6.757	4.896
$\eta^2\text{-Cu}_9\text{-Bz}$	–12.476	–13.071	–4.354
$\eta^2\text{-Cu}_{13}\text{-Bz}$	–15.075	–15.671	–4.312
$\eta^2\text{-Cu}_{17}\text{-Bz}$	–20.878	–21.473	–13.161

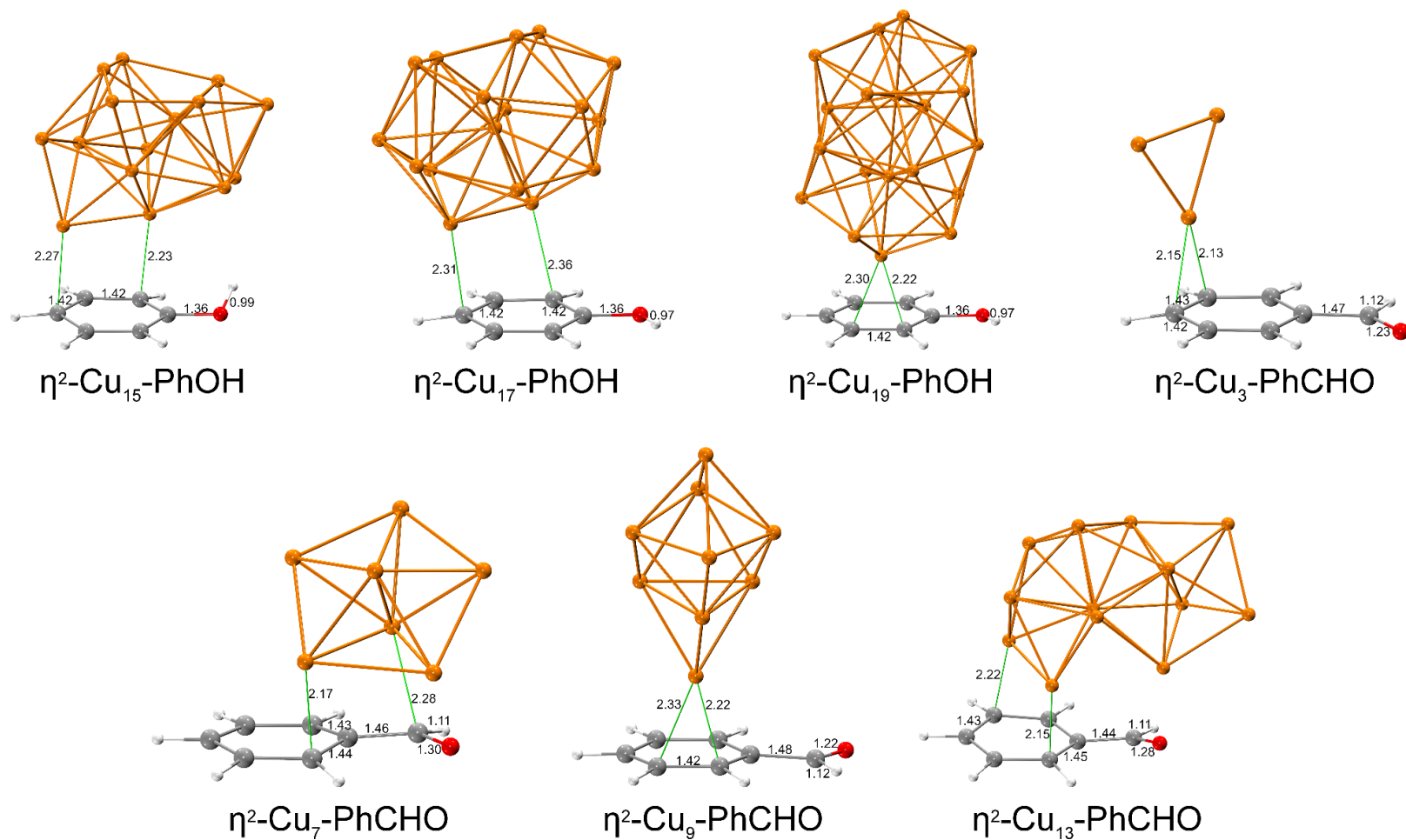
$\eta^2\text{-Cu}_{19}\text{-Bz}$	-23.190	-23.784	-9.852
$\eta^2\text{-Cu}_3\text{-PhOH}$	-25.657	-26.252	-15.366
$\eta^2\text{-Cu}_{13}\text{-PhOH}$	-21.036	-21.632	-8.972
$\eta^2\text{-Cu}_{15}\text{-PhOH}$	-33.337	-33.932	-17.506
$\eta^2\text{-Cu}_{17}\text{-PhOH}$	-26.991	-27.586	-20.011
$\eta^2\text{-Cu}_{19}\text{-PhOH}$	-23.991	-24.585	-12.152
$\eta^2\text{-Cu}_3\text{-PhCHO}$	-25.795	-26.389	-15.751
$\eta^2\text{-Cu}_7\text{-PhCHO}$	-27.317	-27.912	-15.237
$\eta^2\text{-Cu}_9\text{-PhCHO}$	-12.761	-13.356	-1.908
$\eta^2\text{-Cu}_{13}\text{-PhCHO}$	-27.312	-27.908	-14.768
$\eta^2\text{-Cu}_{15}\text{-PhCHO}$	-42.563	-43.158	-27.455
$\eta^3\text{-Cu}_{15}\text{-Bz}$	-27.651	-28.245	-16.373
$\eta^3\text{-Cu}_5\text{-PhOH}$	-17.615	-18.210	-6.449
$\eta^3\text{-Cu}_{15}\text{-PhOH}$	-29.123	-29.718	-15.554
$\eta^3\text{-Cu}_5\text{-PhCHO}$	-12.913	-13.508	-3.857
$\eta^4\text{-Cu}_{15}\text{-PhOH}$	-29.737	-30.331	-17.730
$\eta^6\text{-Cu}_3\text{-Bz}$	-17.808	-18.402	-4.823



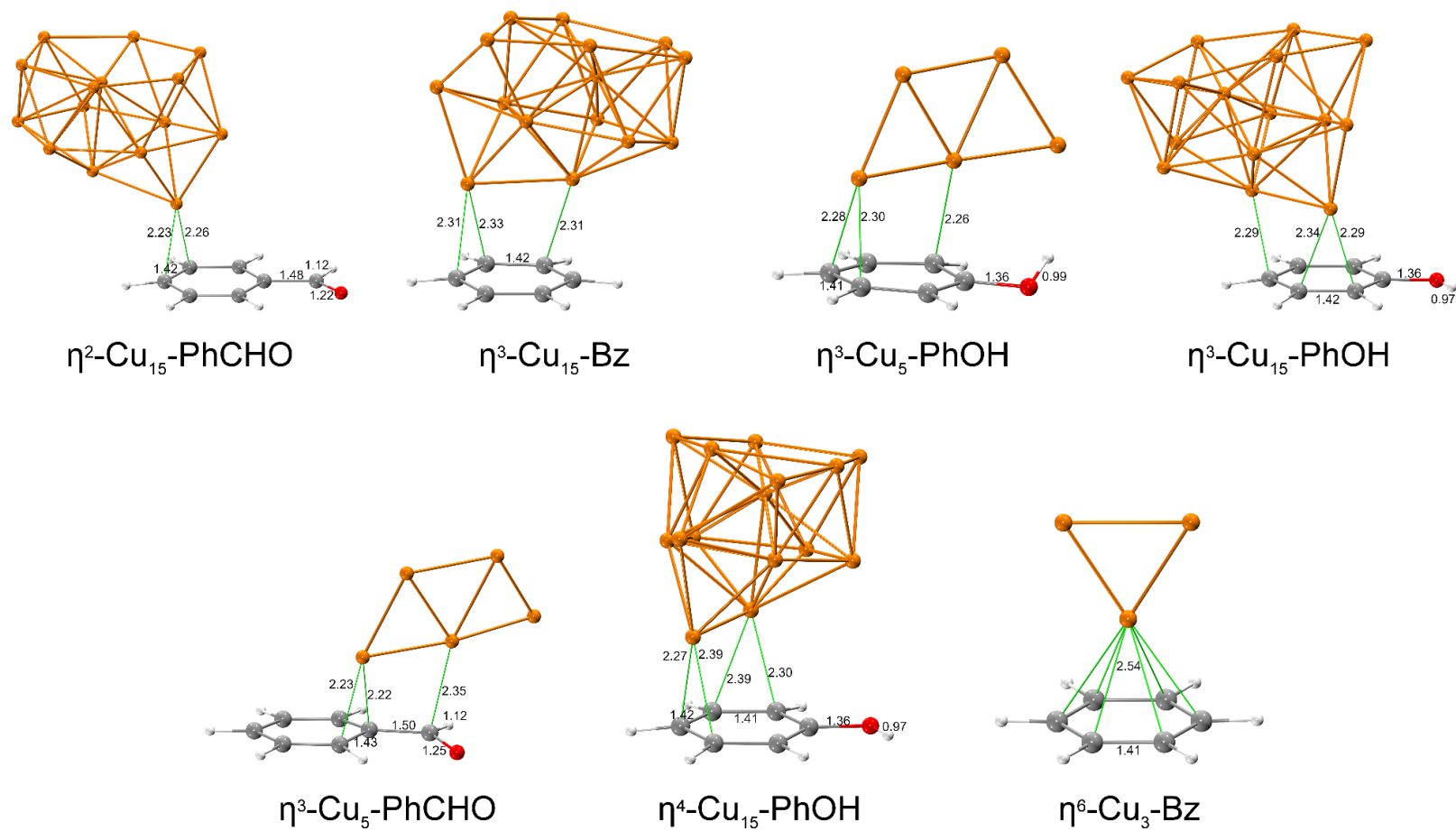
**Figura 7** Adsorción de benceno, fenol y benzaldehído por el enlace Cu<sub>n</sub> a través de interacciones η<sup>1</sup>, obtenidas con PBE/6-311++G\*\*+LANL2DZ.



**Figura 8** Adsorción de benceno, fenol y benzaldehído por el enlace  $\text{Cu}_n$  a través de interacciones  $\eta^2$ , obtenidas con PBE/6-311++G\*\*+LANL2DZ.



**Figura 9** Adsorción de benceno, fenol y benzaldehído por el enlace  $\text{Cu}_n$  a través de interacciones  $\eta^2$ , obtenidas con PBE/6-311++G\*\*+LANL2DZ.



**Figura 10** Adsorción de benceno, fenol y benzaldehído por el enlace  $\text{Cu}_n$  a través de interacciones  $\eta^2$ ,  $\eta^3$ ,  $\eta^4$  y  $\eta^6$  obtenidas con PBE/6–311++G\*\*+LANL2DZ.

La presencia de rutas de enlace entre los átomos de cobre y los ligantes areno, es un indicativo de las interacciones de van der Waals, como se ve en todos los complejos (**Figura 7**). En el caso de benceno y Cu<sub>3</sub>, también se observan seis rutas de enlace entre un anillo aromático y un átomo de cobre, revelando la existencia de interacciones  $\pi \eta^6$ . Los parámetros topológicos de la densidad de electrones calculados para cada punto crítico (BCP) se reportan en **Tabla 3** e incluye la densidad electrónica ( $\rho$ ), el Laplaciano de la densidad electrónica ( $\nabla^2\rho$ ), densidad de energía cinética ( $G$ ), densidad de energía potencial ( $V$ ), densidad de energía total ( $H$ ) y energía de contacto ( $E_c$ ).

Todos los BCP en las interacciones  $\eta^6$ ,  $\eta^4$ ,  $\eta^3$ ,  $\eta^2$  y  $\eta^1$  (**Tabla 3**) exhiben valores de densidad electrónica muy baja,  $\rho \approx 0.06\text{--}0.02$ , y valores positivos para el Laplaciano de la densidad electrónica,  $\nabla^2\rho \approx 0.09\text{--}0.27$ , hallazgos que son característicos de las interacciones de capa cerrada, según la teoría AIM [50]. Se puede obtener más información sobre la naturaleza de la interacción a partir de la relación  $-G/V$ , que se ha propuesto como indicador auxiliar de la naturaleza del enlace en un punto crítico dado [51,52,53]. Valores  $<0.5$  indican interacciones covalentes, mientras que los valores entre 0.5 y 1.0 apuntan hacia un carácter electrostático parcialmente covalente y los valores superiores a 1.0 son indicativos de interacciones electrostáticas. Al respecto, de acuerdo con la **Tabla 4**, todos los complejos presentan relaciones  $-G/V$  más cercanas a 1.0, lo que es consistente con las interacciones débiles esperadas.

**Tabla 3** Parámetros topológicos para los BCP intermoleculares de interacciones areno-Cu, calculadas a un nivel de teoría PBE/6-311++G\*\*.

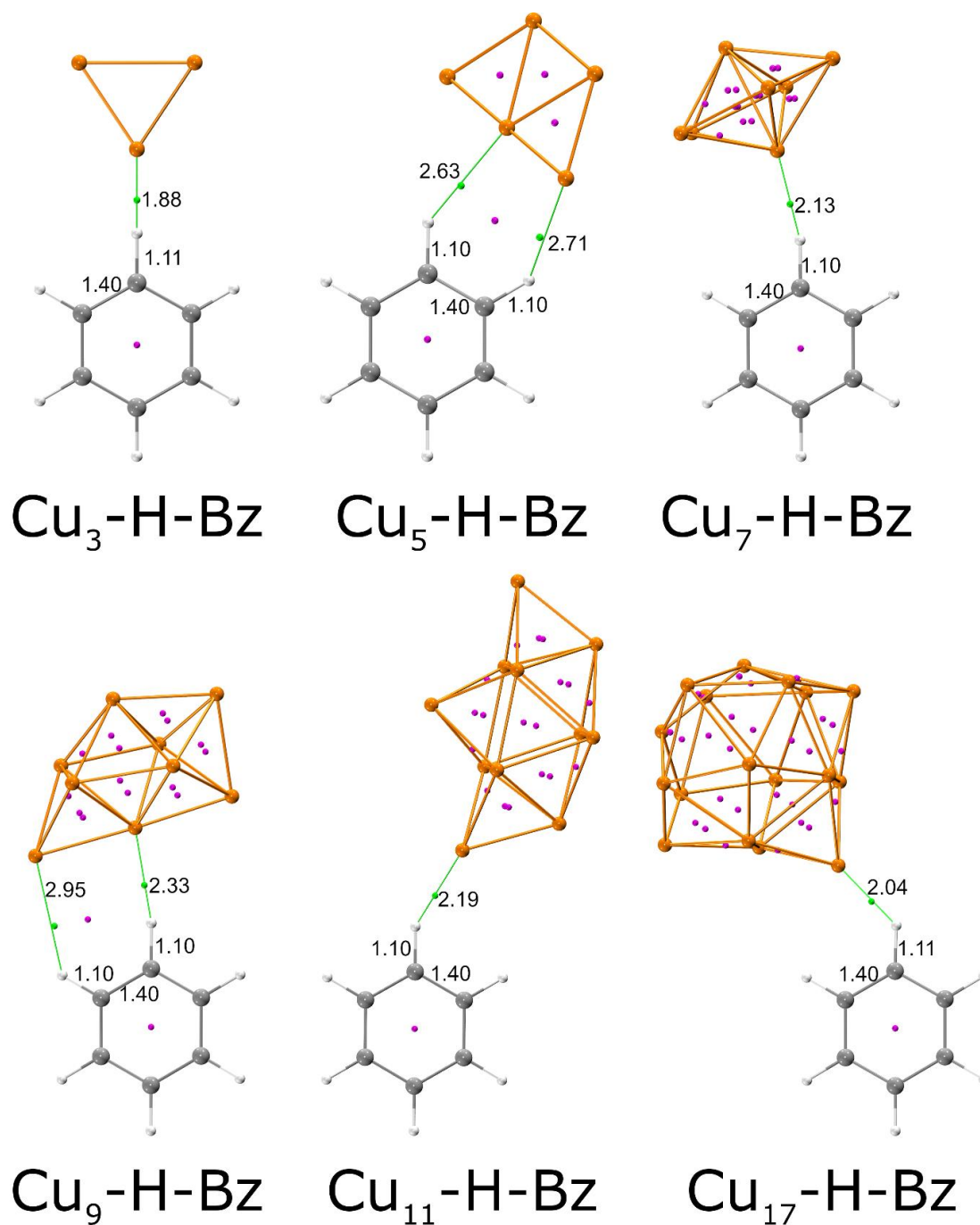
Complejo	$\rho$	$\nabla^2\rho$	G	V	H	Ec	-G/V
$\eta^1\text{-Cu}_7\text{-Bz}$	0.046	0.147	0.039	-0.042	-0.003	-13.208	0.935
$\eta^1\text{-Cu}_{11}\text{-Bz}$	0.053	0.182	0.049	-0.053	-0.004	-16.489	0.932
$\eta^1\text{-Cu}_7\text{-PhOH}$	0.047	0.151	0.041	-0.043	-0.003	-13.635	0.935
$\eta^1\text{-Cu}_9\text{-PhOH}$	0.048	0.172	0.045	-0.048	-0.002	-14.927	0.951
$\eta^1\text{-Cu}_{11}\text{-PhOH}$	0.053	0.184	0.050	-0.053	-0.004	-16.707	0.931
$\eta^1\text{-Cu}_9\text{-PhCHO}$	0.059	0.198	0.055	-0.061	-0.006	-19.136	0.905
$\eta^1\text{-Cu}_{11}\text{-PhCHO}$	0.059	0.195	0.054	-0.060	-0.006	-18.822	0.907
$\eta^2\text{-Cu}_5\text{-Bz}$	0.045	0.142	0.039	-0.041	0.003	-13.014	0.928
$\eta^2\text{-Cu}_9\text{-Bz}$	0.050	0.191	0.049	-0.051	-0.001	-15.918	0.971
$\eta^2\text{-Cu}_{13}\text{-Bz}$	0.054	0.195	0.052	-0.055	-0.003	-17.187	0.944
$\eta^2\text{-Cu}_{17}\text{-Bz}$	0.054	0.225	0.058	-0.059	-0.001	-18.530	0.977
$\eta^2\text{-Cu}_{19}\text{-Bz}$	0.050	0.212	0.053	-0.053	0.000	-16.593	1.001
$\eta^2\text{-Cu}_3\text{-PhOH}$	0.055	0.191	0.052	-0.057	-0.004	-17.766	0.921
$\eta^2\text{-Cu}_{13}\text{-PhOH}$	0.054	0.174	0.048	-0.052	-0.004	-16.248	0.921
$\eta^2\text{-Cu}_{15}\text{-PhOH}$	0.048	0.164	0.044	-0.046	-0.003	-14.564	0.941
$\eta^2\text{-Cu}_{17}\text{-PhOH}$	0.060	0.214	0.059	-0.064	-0.005	-19.933	0.921
$\eta^2\text{-Cu}_{19}\text{-PhOH}$	0.053	0.207	0.054	-0.056	-0.002	-17.589	0.961
$\eta^2\text{-Cu}_3\text{-PhCHO}$	0.064	0.277	0.073	-0.077	-0.004	-24.181	0.950
$\eta^2\text{-Cu}_7\text{-PhCHO}$	0.058	0.196	0.054	-0.059	-0.005	-18.512	0.915
$\eta^2\text{-Cu}_9\text{-PhCHO}$	0.053	0.189	0.050	-0.053	-0.003	-16.647	0.945
$\eta^2\text{-Cu}_{13}\text{-PhCHO}$	0.056	0.182	0.051	-0.056	-0.005	-17.572	0.906
$\eta^2\text{-Cu}_{15}\text{-PhCHO}$	0.052	0.210	0.054	-0.055	-0.001	-17.232	0.979
$\eta^3\text{-Cu}_{15}\text{-Bz}$	0.054	0.220	0.056	-0.058	-0.002	-18.173	0.974
$\eta^3\text{-Cu}_5\text{-PhOH}$	0.049	0.171	0.045	-0.047	-0.002	-14.726	0.954
$\eta^3\text{-Cu}_{15}\text{-PhOH}$	0.046	0.162	0.042	-0.044	-0.002	-13.706	0.965
$\eta^3\text{-Cu}_5\text{-PhCHO}$	0.047	0.159	0.042	-0.045	-0.002	-13.972	0.945
$\eta^4\text{-Cu}_{15}\text{-PhOH}$	0.046	0.170	0.044	-0.045	-0.001	-14.079	0.974
$\eta^6\text{-Cu}_3\text{-Bz}$	0.028	0.097	0.024	-0.024	0.097	-0.037	0.995

## 5.2 $\eta^1$ y $\eta^2$ –benceno, fenol y benzaldehído

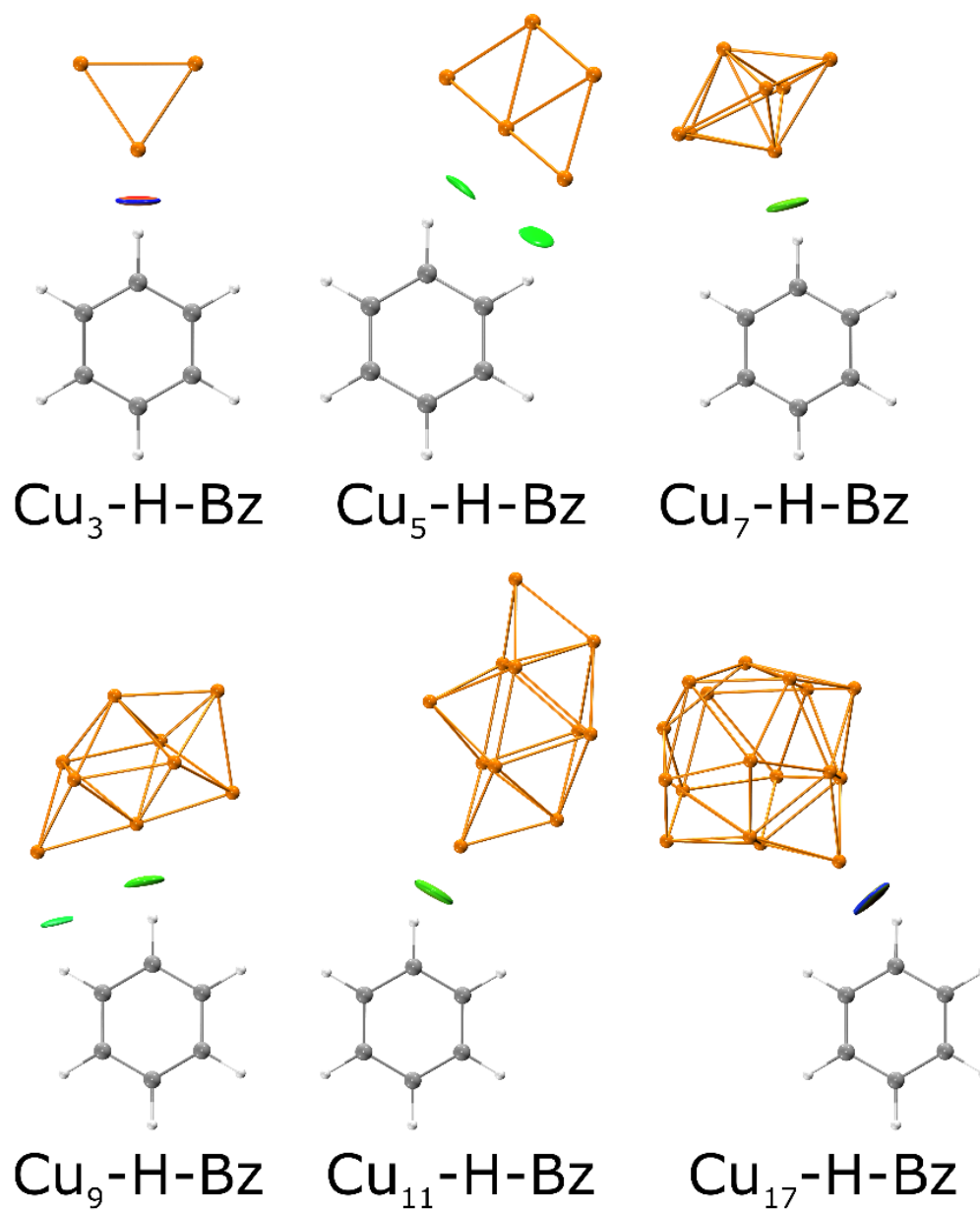
El análisis de la energía de estabilización del benceno, fenol y benzaldehído y las distancias de enlace entre el cúmulo y las moléculas orgánicas revelaron que las interacciones  $\eta^1$  y  $\eta^2$  estabilizaron los complejos de manera más efectiva que las otras interacciones (**Figura 7**). Las distancias de enlace resultantes entre los átomos de carbono y cobre (2.1–2.48 Å) fueron comparables a la suma de radios covalentes [ $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Cu-C}) = 2.1 \text{ Å}$ ] [54], lo que demuestra que los compuestos orgánicos se adsorben en estos cúmulos. Las gráficas moleculares de los complejos muestran tanto la existencia de la distancia Cu•••C como el BCP (3, -1) en la interacción química (**Tabla 3**). Los valores promedios de la densidad ( $\rho$ ) y Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ) fueron 0.057 e/a.u.<sup>3</sup> y 0.230 e/a.u.<sup>5</sup>, respectivamente, resultados que confirman la formación del enlace Cu–C. De acuerdo con la teoría AIM, las interacciones Cu–C pueden clasificarse, por tanto, como interacciones covalentes. Los valores de estabilidad relativa ( $\Delta E$ ) del complejo areno–metal, que van de -11.76 a -24.34 kcal/mol, muestran que el enlace metal–ligante se produce debido a la formación de un enlace covalente que surge principalmente de los electrones 3d de los átomos de Cu y las nubes  $\pi$  de las moléculas de benceno.

### 5.3 Interacciones C–H...Cu<sub>n</sub>

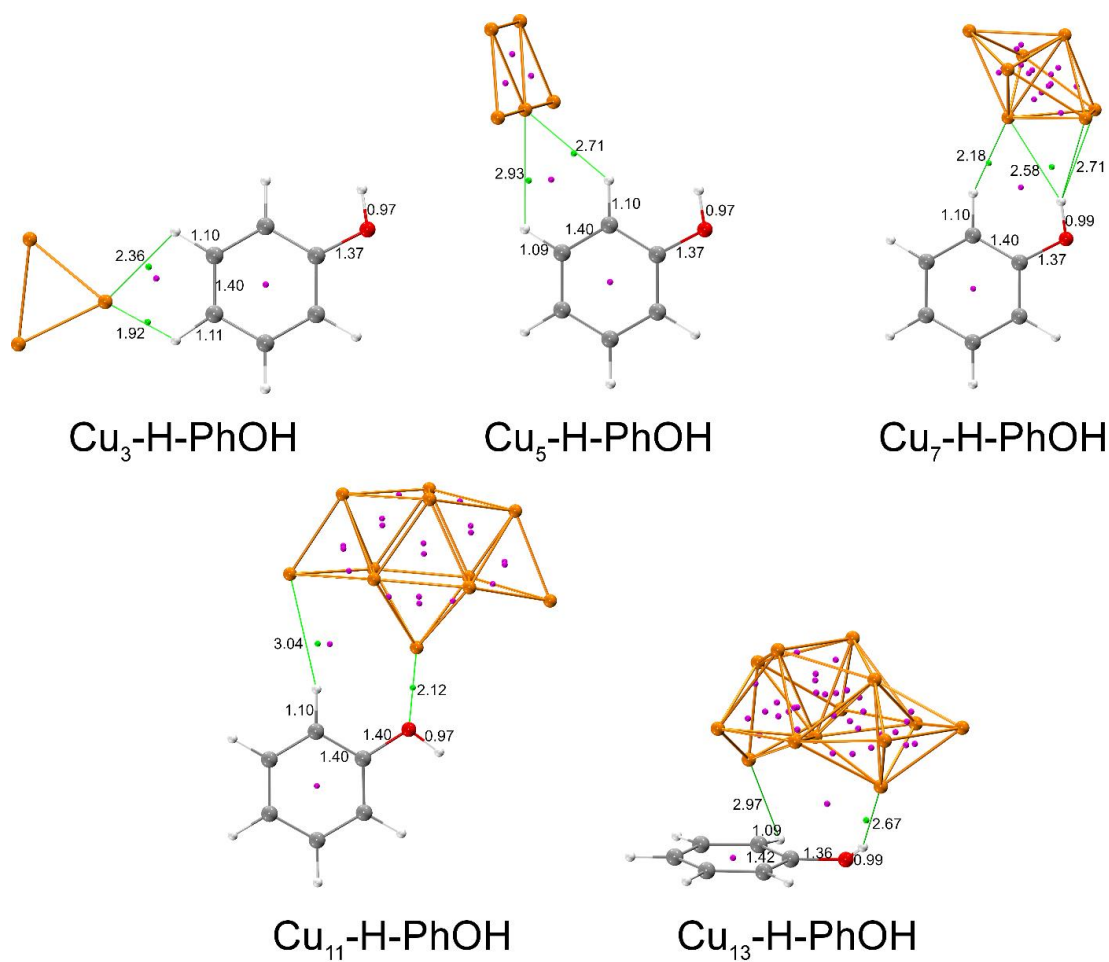
La estructura optimizada de los complejos muestra que los compuestos orgánicos se han coordinado con el metal mediante una o dos interacciones C–H...Cu (**Figura 11**, **Figura 13** y **Figura 15**), a la vez que los valores posteriores son los siguientes:  $d_{(H...Cu)} = 1.87 - 2.35 \text{ \AA}$ ;  $d_{(C...Cu)} = 2.98 - 3.42 \text{ \AA}$ ; y  $\angle_{(C-H...Cu)} = 134.54 - 180.00^\circ$ . El enlace C–H se alarga a  $1.152 \text{ \AA}$ , mientras que el ligante libre mide  $1.081 \text{ \AA}$ , que es una característica bien definida de los enlaces CH. Además, los contactos entre el Cu<sub>n</sub> ( $n = 2, 3$  y  $4$ ) y el CH del benceno mostraron la presencia de interacciones C...M con una distancia  $< 3 \text{ \AA}$ , resultado que concuerda con los hallazgos observados en estudios previos [55,56]. Las interacciones Cu–H–C de 3 centros y 2 electrones (**3c–2e**) se consideran generalmente atractivas y responsables de la estructura adoptada por el complejo.



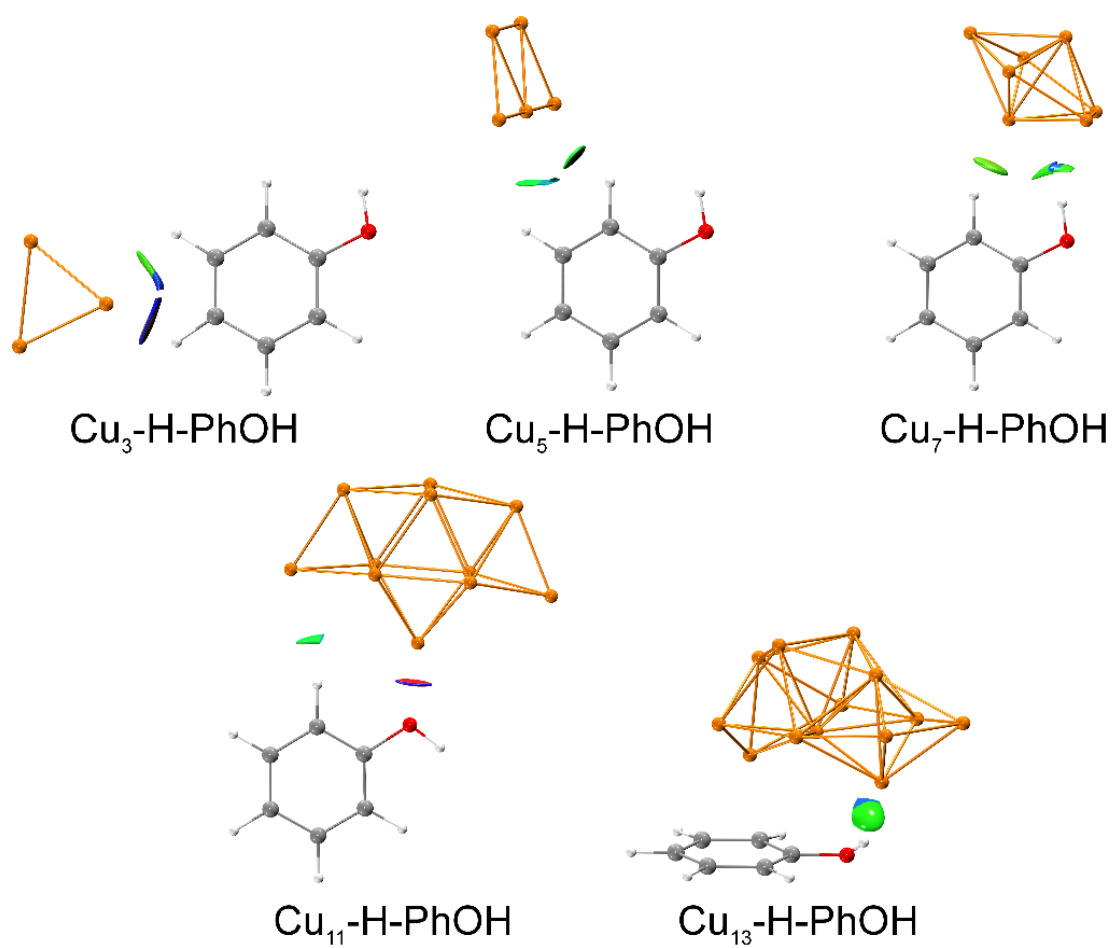
**Figura 11** Gráficos moleculares (BCPs) de las interacciones C-H...Cu, entre benceno y cúmulos de cobre obtenidos usando PBE/6-311++G\*\*+LANL2DZ.



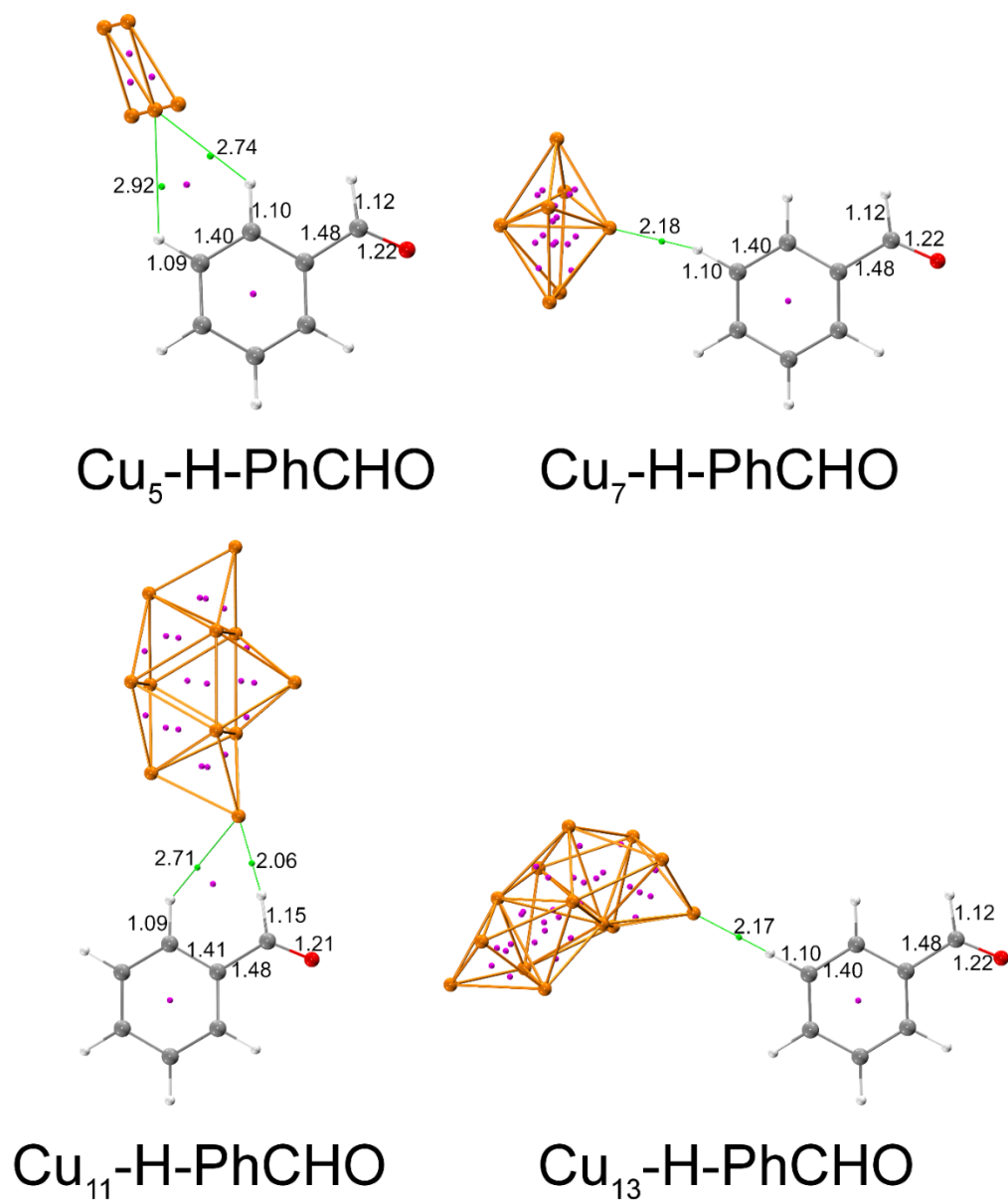
**Figura 12** Gradiente de densidad reducida (RDG) de las interacciones C–H...Cu entre benceno y cúmulos de cobre obtenidos usando PBE/6–311++G\*\*+LANL2DZ.



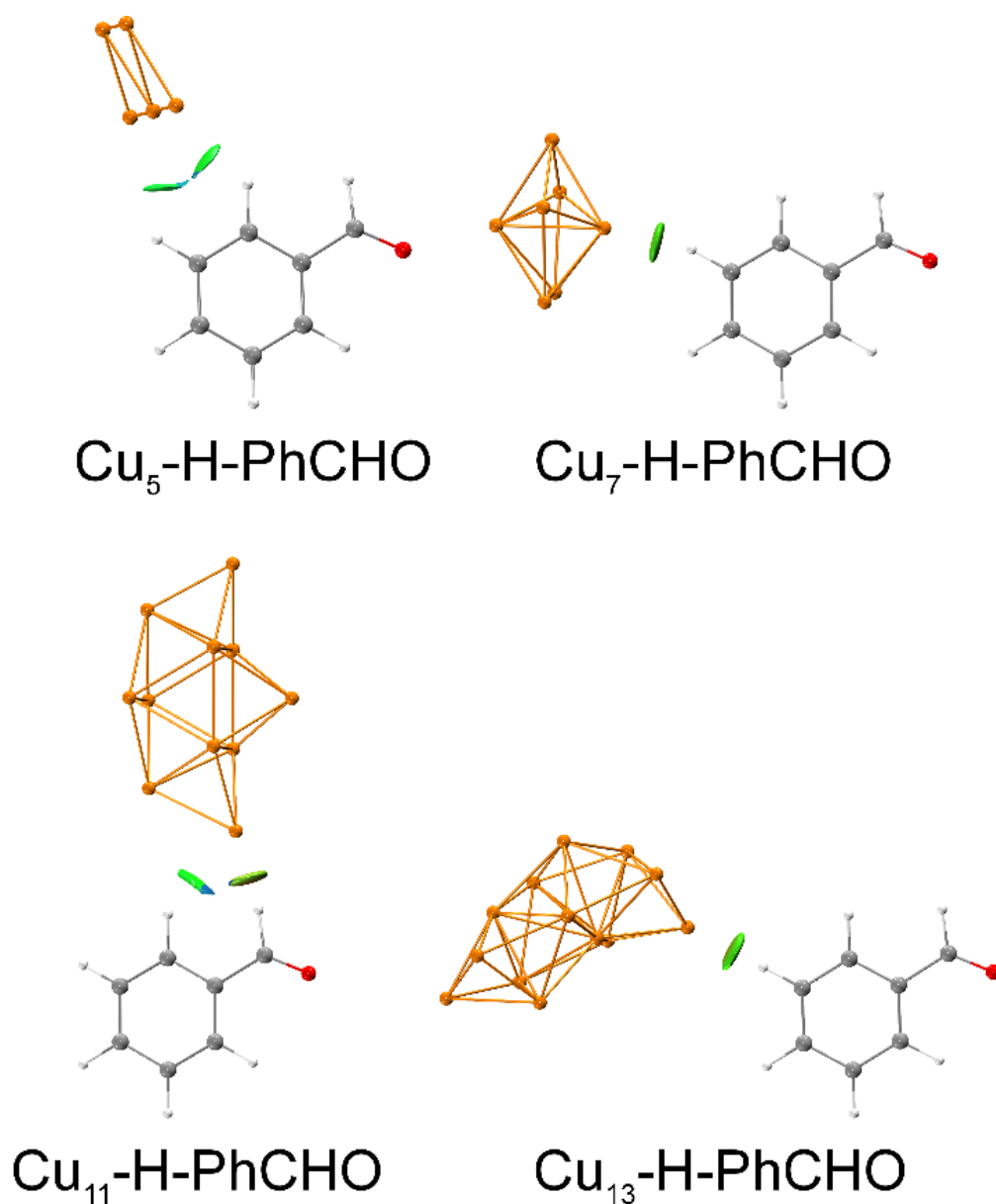
**Figura 13** Gráficos moleculares (BCPs) para las interacciones C–H...Cu entre fenol y cúmulos de cobre obtenidos usando PBE/6–311++G\*\*+LANL2DZ.



**Figura 14** RDG de las interacciones  $\text{C-H}\cdots\text{Cu}$  entre fenol y cúmulos de cobre obtenidos usando PBE/6-311++G\*\*+LANL2DZ.



**Figura 15** Gráficos moleculares (BCPs) y RDG de las interacciones C–H...Cu entre benzaldehído y cúmulos de cobre usando PBE/6–311++G\*\*+LANL2DZ.



**Figura 16** Gráficos moleculares (BCPs) y RDG de las interacciones C-H...Cu entre benzaldehído y cúmulos de cobre usando PBE/6-311++G\*\*+LANL2DZ.

Para caracterizar las interacciones no covalentes [57], la densidad de electrónica, Laplaciano de la densidad electrónica, densidad de energía cinética, densidad de energía potencial y la densidad de energía total, se calcularon los BCP. La **Tabla 4** y **Tabla 5** muestran los parámetros para el

enlace Cu•••H–C en las estructuras calculadas, estructuras que corresponden a los BCPs observados cerca del átomo de Cu de ambos complejos, como se muestra en la **Figura 11** y **Figura 12**. Los gráficos moleculares del complejo muestran la distancia C–H•••Cu y los BCPs (3, –1) involucrados en la interacción química. La densidad promedio  $\rho$  fue de 0.027 e/a.u<sup>3</sup>, mientras que el Laplaciano promedio  $\nabla^2\rho$  fue 0.077 e/a.u<sup>5</sup>, resultados que confirman la formación del enlace C–H•••Cu. De acuerdo con la teoría AIM, esta interacción puede, por lo tanto, clasificarse como una interacción no covalente. Las estabilidades relativas ( $\Delta E$ ) del complejo benceno–metal presentan valores que van desde –3.38 a –10.66 kcal/mol, lo que indica que el enlace metal–hidrógeno comprende interacciones electrostáticas consistentes con interacciones débiles.

**Tabla 4** Valores termoquímicos calculados para los complejos. Todos los valores están dados en kcal/mol.

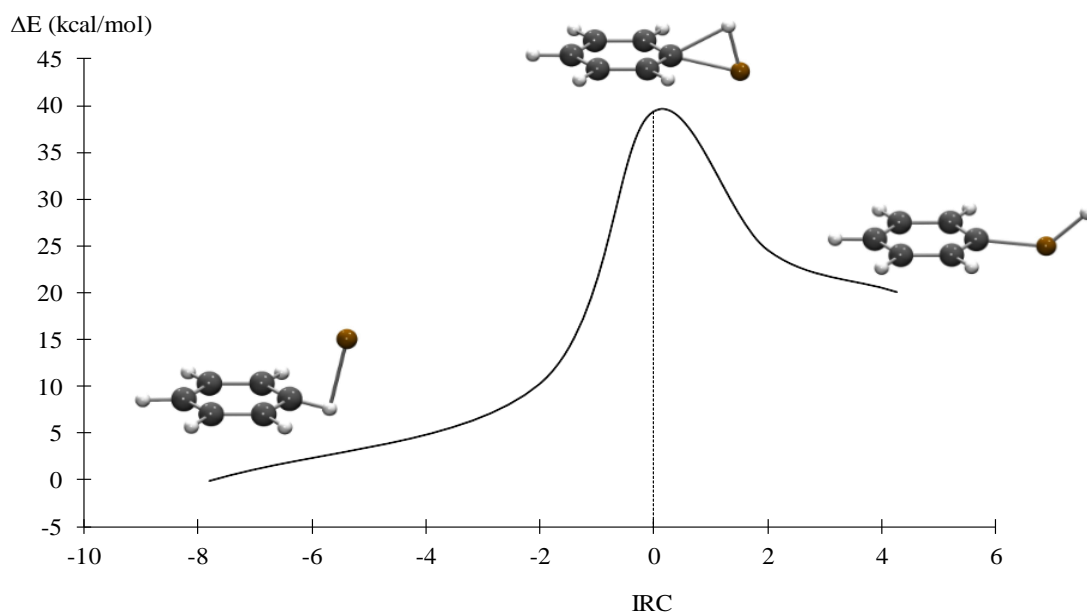
Complejo	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
<b>Cu<sub>3</sub>–H–Bz</b>	–7.750	–8.344	7.987
<b>Cu<sub>5</sub>–H–Bz</b>	–3.420	–4.014	2.879
<b>Cu<sub>7</sub>–H–Bz</b>	–11.520	–12.115	–4.488
<b>Cu<sub>9</sub>–H–Bz</b>	–3.485	–4.080	2.363
<b>Cu<sub>11</sub>–H–Bz</b>	–3.631	–4.225	6.894
<b>Cu<sub>17</sub>–H–Bz</b>	13.082	12.488	17.116
<b>Cu<sub>3</sub>–H–PhOH</b>	–6.614	–7.208	2.478
<b>Cu<sub>5</sub>–H–PhOH</b>	–4.261	–4.855	1.561
<b>Cu<sub>7</sub>–H–PhOH</b>	–15.468	–16.063	–6.817
<b>Cu<sub>11</sub>–H–PhOH</b>	–13.502	–14.096	–1.685
<b>Cu<sub>13</sub>–H–PhOH</b>	–18.887	–19.483	–5.056

<b>Cu<sub>5</sub>-H-PhCHO</b>	-4.454	-5.048	3.556
<b>Cu<sub>7</sub>-H-PhCHO</b>	-11.864	-12.458	-3.780
<b>Cu<sub>11</sub>-H-PhCHO</b>	-5.321	-5.916	1.727
<b>Cu<sub>13</sub>-H-PhCHO</b>	-3.401	-3.996	5.275

**Tabla 5** Parámetros topológicos de los BCP intermoleculares para las interacciones C-H...Cu calculadas a un nivel de teoría PBE/6-311++G\*\*+LANL2DZ.

<b>Complejo</b>	<b><math>\rho</math></b>	<b><math>\nabla^2\rho</math></b>	<b>G</b>	<b>V</b>	<b>H</b>	<b>Ec</b>	<b>-G/V</b>
<b>Cu<sub>3</sub>-H-Bz</b>	0.036	0.132	0.033	-0.033	0.000	-10.342	0.999
<b>Cu<sub>5</sub>-H-Bz</b>	0.010	0.017	0.005	-0.006	-0.001	-1.969	0.841
<b>Cu<sub>7</sub>-H-Bz</b>	0.023	0.048	0.014	-0.017	-0.002	-5.278	0.856
<b>Cu<sub>9</sub>-H-Bz</b>	0.011	0.019	0.006	-0.007	-0.001	-2.271	0.828
<b>Cu<sub>11</sub>-H-Bz</b>	0.021	0.040	0.013	-0.015	-0.003	-4.831	0.825
<b>Cu<sub>17</sub>-H-Bz</b>	0.041	0.063	0.025	-0.034	-0.009	-10.595	0.732
<b>Cu<sub>3</sub>-H-PhOH</b>	0.027	0.101	0.025	-0.025	0.000	-7.914	1.000
<b>Cu<sub>5</sub>-H-PhOH</b>	0.018	0.047	0.015	-0.019	-0.004	-6.044	0.804
<b>Cu<sub>7</sub>-H-PhOH</b>	0.009	0.017	0.005	-0.005	-0.001	-1.709	0.898
<b>Cu<sub>11</sub>-H-PhOH</b>	0.006	0.011	0.002	-0.002	0.000	-0.648	1.175
<b>Cu<sub>13</sub>-H-PhOH</b>	0.011	0.015	0.004	-0.005	0.000	-1.426	0.912
<b>Cu<sub>5</sub>-H-PhCHO</b>	0.008	0.016	0.004	-0.004	0.000	-1.373	0.953
<b>Cu<sub>7</sub>-H-PhCHO</b>	0.021	0.040	0.013	-0.015	-0.003	-4.834	0.824
<b>Cu<sub>11</sub>-H-PhCHO</b>	0.003	0.025	0.007	-0.007	0.000	-2.214	0.948
<b>Cu<sub>13</sub>-H-PhCHO</b>	0.021	0.040	0.013	-0.016	-0.003	-4.891	0.822

Finalmente, es importante destacar la aplicación futura de este tipo de interacciones por lo que aplicando el método de cálculo de Coordenada de Reacción Intrínseca (IRC), se comprueba que la interacción entre el cobre y el enlace C–H juega un papel importante en la energía de activación involucrada en un paso posterior de ruptura del enlace C–H que implica la formación de un enlace C–M covalente, como se observa en la **Figura 17**, y corresponde a una interacción atractiva.



**Figura 17** Coordenada de reacción de benceno y cobre calculada con PBE/6-311++G\*\*+LANL2DZ.

# Conclusiones

Al realizar la determinación del mínimo global es factible concluir que la metodología DFTB+ se considera adecuada y confiable, ya que al comparar los resultados obtenidos con datos experimentales presentaron desviaciones mínimas. Siendo el nivel de teoría PBE/LANL2DZ el más adecuado para la determinación de parámetros geométricos y de reactividad de los cúmulos de cobre  $\text{Cu}_n$  ( $n = 3 - 20$ ).

Del análisis de las geometrías, así como de los parámetros de reactividad de los cúmulos de  $\text{Cu}_n$  ( $n = 3 - 20$ ) se concluye que los cúmulos pares presentan una mayor estabilidad respecto de los cúmulos impares, por lo que estos últimos podrían interactuar con las moléculas orgánicas.

Las estabilidades relativas ( $\Delta E$ ) del complejo areno-metal presentan valores que van desde  $-11.76$  a  $-24.34$  kcal/mol, lo que indica que el enlace metal-ligante resulta de una formación de enlace covalente que surge de los electrones  $3d$  de los átomos de Cu y las nubes  $\pi$  de las moléculas de benceno, lo cual indica que el cúmulo de Cu juega un papel importante en las interacciones con arenos.

Los análisis de átomos en moléculas (AIM) y el gradiente de densidad reducida (RDG) sugirieron la posible existencia de interacciones  $\text{C-H}\cdots\text{Cu}$  entre el átomo de cobre e hidrógeno en un compuesto aromático, lo que indica que el enlace metal-hidrógeno comprende interacciones electrostáticas consistentes con interacciones débiles, también conocidas como interacciones agósticas.

Del análisis de IRC se comprueba que la interacción entre el cobre y el enlace C–H juega un papel importante en la energía de activación involucrada en un paso posterior de ruptura del enlace C–H para la formación de un enlace C–M del tipo covalente.

# Bibliografía

- 
- 1 Soulier, M., Glöser-Chahoud, S., Goldmann, D. & Tercero Espinoza, L. A. Dynamic analysis of European copper flows. *Resources, Conservation and Recycling* 129, 143–152 (2018).
  - 2 Liu, X. & Astruc, D. Atomically precise copper nanoclusters and their applications. *Coordination Chemistry Reviews* 359, 112–126 (2018).
  - 3 Karl Jug, Bernd Zimmermann, Patrizia Calaminici, Andreas M. Köster. Structure and stability of small copper clusters. *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 4497–4507.
  - 4 Rajendra S. Dhayal, Werner E. van Zyl, C. W. Liu. Polyhydrido Copper Clusters: Synthetic Advances, Structural Diversity, and Nanocluster-to-Nanoparticle Conversion. *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 86–95.
  - 5 Bing Yang, Cong Liu, Avik Halder, Eric C. Tyo, Alex B. F. Martinson, Sönke Seifert, Peter Zapol, Larry A. Curtiss, Stefan Vajda. Copper Cluster Size Effect in Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 10406–10412.
  - 6 Mark Pinsky, David Danovich, David Avnir. Continuous Symmetry Measures of Density Maps. *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 20342–20349.
  - 7 W. Liu, Y. H. Zhao, E. J. Lavernia, Q. Jiang. Size-Dependent Deformation and Adsorption Behavior of Carbon Monoxide, Hydrogen, and Carbon on Pyramidal Copper Clusters. *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 7672–7677.
  - 8 Alper Tolga Colak, Okan Zafer Yeşilel, Orhan Büyükgüngör. A novel anagostic C-H...Cu interaction and clustered water molecules in copper(II)–pyridine-2,5-dicarboxylate complex. *J. Mol. Struct.* 991 (2011) 68–72.
  - 9 Alessia Colombo, Rachele Ossola, Mirko Magni, Dominique Roberto, Denis Jacquemin,

---

Carlo Castellano, Francesco Demartina, Claudia Dragonetti. Intriguing C–H...Cu interactions in bis-(phenanthroline) Cu (I) redox mediators for dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans.* 47 (2018) 1018–1022.

10 Miao-Miao Huang, Ya-Meng Guo, Ying Shi, Ling Zhao, Yan-Wen Niu, Yanhui Shi, Xiu-Ling Li, Luminescent agostic Cu (I) complexes containing both trigonal planar and tetrahedral coordination modes. *Inorg. Chim. Acta.* 457 (2017): 107-115.

11 Hou-Ji Cao, Qianyi Zhao, Qian-Fan Zhang, Ewan J. M. Hamilton, Jie Zhang, Lai-Sheng Wang, Xuenian Chen. Catalyst design based on agostic interactions: synthesis, characterization, and catalytic activity of bis (pyrazolyl) borate copper complexes. *Dalton Trans.* 45 (2016) 10194-10199.

12 Scherer Wolfgang, G. Sean McGrady. Agostic Interactions in d0 Metal Alkyl Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 1782–1806.

13 Maurice Brookhart, Malcolm L.H. Green. Carbon–hydrogen-transition metal bonds. *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395-408.

14 Maurice Brookhart, Malcolm L.H. Green, Gerard Parkin. Agostic interactions in transition metal compounds. *PNAS.* 104 (2007) 6908–6914.

15 Kamran T.Mahmudov, Atash V.Gurbanov, Firudin I.Guseinov, M. Fátima C. Guedes da Silva. Noncovalent interactions in metal complex catalysis. *Coord. Chem. Rev.* 387 (2019) 32-46.

16 Lionel Perrin, Laurent Maron, Odile Eisenstein, Michael. F. Lappert.  $\gamma$  Agostic C–H or  $\beta$  agostic Si–C bonds in La {CH (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>? A DFT study of the role of the ligand. *New J. Chem.* 27 (2003) 121-127.

17 Çolak, Alper Tolga, Okan Zafer Yesilel, and Orhan Büyükgüngör. A novel anagostic C–H... Cu interaction and clustered water molecules in copper (II)-pyridine-2, 5-dicarboxylate complex. *J. Mol. Struct.* 991 (2011): 68-72.

---

18 Charles W. Spicer, Charity Flener Lovitt, Gregory S. Girolami. Nonagostic M...H-C Interactions. Synthesis, Characterization, and DFT Study of the Titanium Amide  $\text{Ti}_2\text{Cl}_6[\text{N}(\text{t-Bu})_2]_2$ . *Organometallics*. 31 (2012) 4894-4903.

19 Christopher P. Gordon, Damien B. Culver, Matthew P. Conley, Odile Eisenstein, Richard A. Andersen, Christophe Copéret.  $\pi$ -Bond Character in Metal-Alkyl Compounds for C-H Activation: How, When, and Why?. *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2018) 648-656.

20 Gui-Yu Ruan, Ye Zhang, Zheng-Hang Qi, Dong-Xia Ai, Wei Liu, Yong Wang. The mechanism of Cu-catalyzed C-N cyclization from N-phenylbenzamidine to 2-phenylbenzimidazole: A DFT study. *Comput. Theor. Chem.* 1054 (2015) 16-21.

21 Xianghao Liu, Roberto Pattacini, Peter Deglmann, Pierre Braunstein. Do Short C-H-M (M= Cu (I), Ag (I)) Distances Represent Agostic Interactions in Pincer-Type Complexes? Unusual NHC Transmetalation from Cu (I) to Ag (I). *Organometallics* 30 (2011) 3302-3310.

22 TulioChávez-Gil, David L. Cedeño, Christopher G. Hamaker, Maria Vega, Jessica Rodriguez. Synthesis, characterization, and crystal structure of  $[\text{Cu} \{(3, 5\text{-Ph}_2\text{Pz})_2\text{BH}_2\} 2] 0$ : Evidence of a B-H-Cu agostic interaction. *J. Mol. Struct.* 888 (2008) 168-172.

23 Ashley M. Wright, Benjamin J. Irving. Guang Wu, Anthony J. H. M. Meijer, Trevor W. Hayton. A Copper(I)-Arene Complex With an Unsupported  $\eta^6$  Interaction. *Angew. Chem. Int Ed.* 54 (2015) 3088-3091.

24 Nasrina Parvin, Javed Hossain, Anjana George, Pattiyil Parameswaran, Shabana Khan. N-heterocyclic silylene stabilized monocoordinated copper(I)-arene cationic complexes and their application in click chemistry. *Chem. Commun.* 56 (2020) 273-276.

25 María Álvarez, Juan Urbano, Manuel R. Frutos, Eleuterio Álvarez, Pedro J. Pérez. Copper(I)-Arene Complexes with a Sterically Hindered Tris(pyrazolyl)borate Ligand. *Eur. J. Inor. Chem.* (2018) 2026-2030.

- 
- 26 W. Foulkes, C. Matthew, Roger Haydock. Tight-binding models and density-functional theory. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 39 (1989) 12520–1253.
- 27 M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox Gaussian 09 Revision E.01 Gaussian Inc., Wallingford CT (2016)
- 28 John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- 29 Axel D. Becke. Becke's three parameter hybrid method using the LYP correlation functional. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652.
- 30 Chengteh Lee, Weitao Yang, Robert G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* 37 (1998) 785-789.
- 31 Yan Zhao, Donald G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215-241.
- 32 Jeng-Da Chai, Martin Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6615-6620.

- 
- 33 P. Jeffrey Hay, Willard R Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. J. Chem. Phys. 82 (1985) 270-283.
- 34 Willard R. Wadt, P. Jeffrey Hay. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. J. Chem. Phys. 82 (1985) 284-298.
- 35 P. Jeffrey Hay, Willard R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. J.Chem. Phys. 82 (1985) 299-310.
- 36 D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. Theor. Chem. Acc. 77 (1990) 123-141.
- 37 Richard F W. Bader. Atoms in molecules: a quantum theory (international series of monographs on chemistry 22). Clarendon. (1994).
- 38 Richard F W, Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. Chem. Rev. 91 (1991) 893-928.
- 39 Jiang, W., DeYonker, N. J., Determan, J. J. & Wilson, A. K. Toward Accurate Theoretical Thermochemistry of First Row Transition Metal Complexes. J. Phys. Chem. A 116, 870–885 (2012).
- 40 Tian Lu, Feiwu Chen. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. J. Comp. Chem., 33 (2012) 580-592
- 41 Humphrey William, Andrew Dalke, Klaus Schulten. VMD - visual molecular dynamics J. Mol. Graph. 14 (1996) 33-38
- 42 R.S. Ram, C.N. Jarman, P.F. Bernath. Fourier transform emission spectroscopy of the copper dimer. J. Mol. Spectrosc. 156 (1992) 468-486.

- 
- 43 Eric A. Rohlfing, James J. Valentini. UV laser excited fluorescence spectroscopy of the jet-cooled copper dimer. *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 6560-6566.
- 44 Wen-Dung Hsu, Masahiko Ichihashi, Tamotsu Kondow, Susan B. Ab Initio Molecular Dynamics Study of Methanol Adsorption on Copper Clusters. *J. Phys. Chem. A.*, 111 (2007) 441-449.
- 45 Shuang Zhao, YunLai Ren, JianJi Wang, WeiPing Yin. Density Functional Study of the Interaction of NCO with Small Copper Clusters. *J. Phys. Chem. A.* 113 (2009) 1075–1085.
- 46 Pablo Jaque, Alejandro Toro-Labbé. Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors. *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 3208-3218.
- 47 Robert G. Parr. Density functional theory of atoms and molecules. In *Horizons of Quantum Chemistry*. Springer, Dordrecht. (1980) 5-15.
- 48 ConQuest. Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC).
- 49 Zhiqiang Wang, Xiaojuan Sun, Chen Xu, Baoming Ji. Synthesis, structures and photophysical properties of novel four-coordinate Cu (I) complexes supported by chelating N-heterocyclic carbene ligands. *Frontiers in chemistry*. 7 (2019) 422-432.
- 50 Richard F. W, Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.* 91 (1991) 893–928.
- 51 Sławomir Janusz Grabowski. Ab Initio Calculations on Conventional and Unconventional Hydrogen Bonds Study of the Hydrogen Bond Strength. *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 6514–6521.
- 52 Afshan Mohajeri, Mojtaba Alipour, Mahboubeh Mousaee. Halogen–Hydride Interaction between Z–X (Z = CN, NC; X = F, Cl, Br) and H–Mg–Y (Y = H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>). *J. Phys. Chem. A.* 115 (2011) 4457–4466.

---

53 Abhishek Shahi, Elangannan Arunan. Hydrogen bonding, halogen bonding and lithium bonding: an atoms in molecules and natural bond orbital perspective towards conservation of total bond order, inter- and intra-molecular bonding. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 22935–22952.

54 Beatriz Cordero, Veronica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragan, Santiago Alvarez. Covalent radii revisited. *Dalton Trans.* 21 (2008) 2832–2838.

55 Miguel Castro, Julián Cruz, Horacio López-Sandoval, Norah Barba-Behrens, On the CH...Cu agostic interaction: chiral copper(II) compounds with ephedrine and pseudoephedrine derivatives. *Chem. Commun.* 30 (2005) 3779-3781.

56 Thakur Tejender S, Gautam R. Desiraju. Misassigned C-H...Cu agostic interaction in a copper(II) ephedrine derivative is actually a weak, multicentred hydrogen bond. *Chem Commun.* 5 (2006) 553–554.

57 Arkalekha Mandal, Subhendu Ghosh, Bhaskar Nath, Bhisma Kumar Patel. Role of non-covalent interactions to dictate chiral selective self-assembly in Ni(II), Cu(II) and Cd(II) complexes of a racemic 1,2-dihydroquinazolinone ligand. *Inorg. Chim. Acta.* 503 (2020) 119399-119407.

# Anexo

Journal of Cluster Science  
<https://doi.org/10.1007/s10876-020-01873-w>

ORIGINAL PAPER



## Nonconventional C–H...Cu Interaction Between Copper Cu<sub>n</sub> Clusters (*n* = 3–20) and Aromatic Compounds

Uriel J. Rangel-Peña<sup>1</sup> · Rosa L. Camacho-Mendoza<sup>1</sup> · Simplicio González-Montiel<sup>1</sup> · Leticia Feria<sup>1</sup> · Julián Cruz-Borbolla<sup>1</sup>

Received: 16 May 2020  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

### Abstract

The present study examines bonding patterns between copper Cu<sub>n</sub> clusters (*n* = 3–20) and aromatic compounds (benzene, phenol, and benzaldehyde) using a density-functional theory (DFT) approach. Hirshfeld population, natural bond orbital (NBO), molecular orbitals, and quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) analyses suggested the formation of two types of interactions Cu–arene and C–H...Cu, in the complexation of copper clusters by an aromatic compound.

**Keywords** Copper clusters · DFT studies · C–H...Cu interactions · Cu–arene interactions · Aromatic compounds

### Introduction

The study of copper clusters with variable nuclearities has become an increasingly interesting topic in recent years, mainly due to electronic and catalytic properties [1–5]. Several Cu(I) and Cu(II) complexes have shown the presence nonconventional intra- or intermolecular agostic or anagostic C–H...Cu interactions [6–9]. Agostic or anagostic C–H...M contacts may occur as a 3-center 2-electron (3c–2e) bond [10]. Agostic C–H...M interactions are generally formed between an unoccupied orbital of a transition metal center and a C–H σ bond. In addition, anagostic interactions also show close C–H...M proximity, but with a longer H...M distance [11, 12]. Over recent years, the relevance of agostic and anagostic interactions has been recognized as a key factor in the modification or enhancement of chemical reactivity [13]. For example, it is well known that agostic interactions can control the

tacticity of polymers [14], while anagostic interactions are generally observed in various catalytic processes [6, 15]. Agostic interactions are strength, nonpolar nature, and low polarizability of C–H...M interactions make them generally considered as chemically inert. However, this type of interaction between C–H bonds of σ-bound alkyl groups and metal atoms can occur, several computational studies suggesting that short H...Cu distances can be a result from conformational constraints [16–19].

On the other hand, copper–arene complexes are sought after due to the fact that they provide a versatile platform for the design and synthesis of novel compounds with potential applications in catalysis and supramolecular chemistry [20–22].

The present study sought to identify the presence of nonconventional C–H...Cu and copper–arene interactions promoted by copper clusters and an aromatic compound. To achieve this, DFT calculations were performed to determine the geometric parameters according to the nuclearity of the copper cluster [Cu<sub>n</sub> (*n* = 3–20)], both with and without the presence of an aromatic compound such as benzene, phenol, and benzaldehyde. The QTAIM analyses were then undertaken in order to determine the presence of Cu–arene and C–H...Cu interactions.

**Electronic supplementary material** The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10876-020-01873-w>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Julián Cruz-Borbolla  
jcruz@uaeh.edu.mx

<sup>1</sup> Área Académica de Química, Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Km. 14.5 Carretera Pachuca-Tulancingo, Ciudad del Conocimiento, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, Mexico

Published online: 09 September 2020

Springer