



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL ESTADO DE HIDALGO**



INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**Análisis de la interacción del cúmulo Fe_6
con piridina, quinolina y sus derivados
mediante DFT, QTAIM y NCI**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
LICENCIADO EN QUÍMICA**

Presenta:

Juan Emanuel López Cervantes

Director: Dr. Julián Cruz Borbolla

Codirectora: Dra. Rosa Luz Camacho Mendoza

Mineral de la Reforma, Hidalgo

Agosto 2023

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mis padres por apoyarme y brindarme lo necesario para concluir mis estudios universitarios, así como las comodidades que recibí gracias a ellos; sé que puedo contar con su apoyo en mis decisiones. Gracias a su ayuda es como presento esta tesis.

Mis maestros, por servirme de guía en el transcurso de mi aprendizaje. Su tiempo y enseñanza lo valoro mucho, ahora quedo con parte de sus conocimientos.

Al personal académico en general, quienes me facilitaron la solución de mis necesidades escolares, son pieza clave para hacer funcionar a la universidad.

Mis compañeros, por formar parte de mi entorno de estudio y hacerlo agradable, gracias por darme su atención cuando lo necesitaba y por el tiempo de convivencia. Espero se cumpla el éxito que anhelan, con buenas experiencias y salud.

Dra. Rosa Luz, quien no solo fue mi maestra, sino también fue mi codirectora de tesis. Su apoyo para la revisión de la tesis me enseñó a elaborar un trabajo de calidad científica. Agradezco mucho su tiempo y paciencia para señalar mis errores.

Dr. Julián, quien no solo fue mi maestro en cuatro asignaturas, sino también mi director de tesis. Me brindó atención y apoyo en la realización de mi proyecto de las optativas experimentales, mismo funcionó como trabajo base para producir la presente tesis. Gracias por compartirme sus experiencias y conocimientos de su área de estudio, y por la oportunidad que me brindó con la beca del CONAHCyT.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por el apoyo otorgado de la beca de ayudante de investigador SNI III expediente 1175454.

Estoy muy agradecido con las personas que formaron parte de mi trayectoria académica, aquellas que compartieron tiempo conmigo, ayudándome a formar experiencias y conocimiento que me servirá en el presente, les deseo lo mejor.

Resumen

En el presente estudio, se investigaron de manera sistemática las propiedades estructurales y electrónicas del cúmulo de Fe₆ y de compuestos N–heterocíclicos, incluyendo piridina, quinolina y sus derivados, tanto de forma aislada como su interacción. Utilizando el funcional de intercambio y correlación PBE, la base orbital 6–311++G** para los átomos de los compuestos orgánicos, y el potencial de core efectivo (ECP) LanL2DZ para el átomo de Fe.

La reactividad química del cúmulo y de los compuestos orgánicos fue evaluada mediante el análisis de diversas propiedades, tales como los orbitales de frontera, las funciones de Fukui, el descriptor dual, la dureza, la diferencia de energía LUMO–HOMO, el potencial de ionización, la afinidad electrónica, el poder electroceptor y el poder electrodonador, los cuales permitieron identificar factores que influyen en la interacción del ligante con el cúmulo, en función al tipo de sustituyente presente.

Se aplicó la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés) para estudiar la naturaleza de la unión en la interacción metal–ligante. Para caracterizar los enlaces químicos, se realizó un análisis topológico de la densidad electrónica ($\rho(\mathbf{r})$) y de su función laplaciano ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$). Además, se empleó el gradiente de densidad reducida (RDG, por sus siglas en inglés) para confirmar las interacciones no covalentes en la interacción metal–ligante.

Finalmente, se realizó el análisis de los orbitales moleculares del cúmulo de Fe₆, de los compuestos orgánicos aislados y de los complejos metal–ligante, así como las interacciones débiles encontradas a través del RDG. Esto permitió comprender la reactividad química de los N–heterociclos estudiados frente al cúmulo de Fe₆.

Índice

Abreviaturas y símbolos.....	1
Introducción	3
Objetivo General	5
Objetivos Específicos.....	5
Capítulo 1. Antecedentes	6
Capítulo 2. Metodología computacional.....	14
Capítulo 3. Estudio del cúmulo (Fe_6) y de los derivados de piridina y quinolina	24
3.1 Cúmulo de Fe_6	24
3.2 Derivados de piridina y quinolina.....	27
3.2.1 Derivados de piridina	29
3.2.2 Derivados de quinolina	43
Capítulo 4. Interacción de Fe_6 con derivados de piridina y quinolina	52
4.1 Interacción de Fe_6 con piridina y sus derivados.....	55
4.2 Interacción de Fe_6 con quinolina y sus derivados	64
Conclusiones	71
Bibliografía	72

Abreviaturas y símbolos

BCP	Punto Crítico de Enlace (por sus siglas en inglés “Bond Critical Point”)
bcc	Estructura Cúbica Centrada en el Cuerpo (por sus siglas en inglés “Body–Centered Cubic Structure”)
CP	Punto Crítico (por sus siglas “Critical Point”)
DFT	Teoría de los Funcionales de la Densidad (por sus siglas en inglés “Density–Functional Theory”)
fcc	Estructura Cúbica Centrada en las Caras (por sus siglas en inglés “Face–Centered Cubic Structure”)
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía (por sus siglas en inglés “Highest Occupied Molecular Orbital”)
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía (por sus siglas en inglés “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”)
LanL2DZ	Funcional del Laboratorio Nacional de los Álamos 2–doble- ζ
MC	Cúmulo Metálico (por sus siglas en inglés “Metal Cluster”)
MEP	Potencial Electrostático Molecular (por sus siglas en inglés “Molecular Electrostatic Potential”)
NCI	Interacción No Covalente (por sus siglas “Non–Covalent Interaction”)
RDG	Gradiente de Densidad Reducida (por sus siglas en inglés “Reduced Density Gradient”)
RCP	Punto Crítico de Anillo (por sus siglas en inglés “Ring Critical Point”)
PBE	Funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof
QTAIM	Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (por sus siglas en inglés “Quantum Theory of Atoms in Molecules”)
$\rho(\mathbf{r})$	Densidad electrónica
$G(\mathbf{r})$	Lagrangiano de energía cinética
$H(\mathbf{r})$	Densidad de energía total

$V(\mathbf{r})$	Densidad de energía potencial
E_{ads}	Energía de adsorción
E_{HOMO}	Energía del HOMO
E_{LUMO}	Energía del LUMO
f^-	Función de Fukui nucleofílica
f^+	Función de Fukui electrofílica
Δf	Descriptor dual
$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	Laplaciano de la densidad electrónica
λ_2	Segundo valor propio más grande de la matriz hessiana de la densidad de electrones
ω^-	Poder electrodonador
ω^+	Poder electroaceptor
ΔE	Diferencia de energía $E_{LUMO} - E_{HOMO}$
Å	Angstrom
eV	Electronvolts
η	Dureza química
EA	Afinidad Electrónica (por sus siglas en inglés “Electron Affinity”)
IP	Potencial de Ionización (por sus siglas “Ionization Potential”)
HOMA	Oscilador Armónico Modelo de Aromaticidad (por sus siglas en inglés “Harmonic Oscillator Model of Aromaticity”)
ΔN	Fracción de electrones transferidos del compuesto al cúmulo

Introducción

Los cúmulos metálicos son partículas que se componen de un número definido de átomos, comenzando por la molécula diatómica hasta estructuras que pueden contener cientos de miles de átomos. Estos cúmulos tienen un tamaño del orden de los nanómetros. La composición química de los cúmulos define sus propiedades geométricas y electrónicas, incluyendo su reactividad [1]. Los cúmulos formados de metales de transición han sido de interés debido a sus aplicaciones catalíticas, por ejemplo, en reacciones de deshidrogenación y oxidaciones orgánicas [2]. En 1985, Whetten y colaboradores propusieron establecer una correlación entre la energía de unión en la quimisorción de hidrógeno en cúmulos de hierro y el potencial de ionización de estos cúmulos. Este estudio se basó en un modelo de transferencia de carga para comprender la activación de la molécula de hidrógeno en cúmulos de hierro de distinto número de átomos [3], posteriormente Siegbahn y colaboradores explicaron que la correlación entre la energía de ionización del cúmulo y la reactividad se deriva de la estructura electrónica del cúmulo. Esto lo explican con la transición de los estados electrónicos del orbital *d* al orbital *s*, lo que conlleva una disminución en la reactividad debido a la capa cerrada de electrones en el orbital *s*. Al mismo tiempo esto ocasiona un incremento en el potencial de ionización del cúmulo como resultado del aumento de carga nuclear efectiva sobre los electrones de valencia [4].

Recientemente, los estudios teóricos de cúmulos metálicos se han enfocado en explicar la relación entre su estructura electrónica y su reactividad. Estos estudios se dividen en dos etapas: la primera consiste en determinar las propiedades electrónicas y estructurales del cúmulo aislado, mientras que la segunda se enfoca en estudiar la interacción del cúmulo con diversos compuestos orgánicos e inorgánicos, evaluando los sitios reactivos en los puntos de unión metal–ligante mediante el uso de parámetros de reactividad química.

En el presente estudio se examina la naturaleza de la unión del cúmulo de Fe₆ y los N–heterociclos derivados de piridina y quinolina empleando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) y la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) para discernir el tipo de interacciones presentes metal–ligante mediante el cálculo de diversos

parámetros topológicos en regiones que poseen puntos críticos de enlace (BCPs) y el mapeo del gradiente de densidad reducida (RDG). Así mismo, se analiza el efecto de los sustituyentes en la adsorción al cúmulo con la ayuda del cálculo de sus propiedades electrónicas, observando la correlación que tienen con la energía y sitios de interacción. En el **Capítulo 1**, se da a conocer brevemente hallazgos sobre la reactividad química de los cúmulos de hierro y la manera en cómo se analiza su interacción con compuestos orgánicos.

En el **Capítulo 2**, se describe la metodología computacional utilizada durante la elaboración de este trabajo.

En el **Capítulo 3**, se discute la geometría y reactividad del cúmulo de Fe_6 , así como el efecto de los sustituyentes en piridina, quinolina y sus derivados mediante el cálculo y análisis de sus propiedades estructurales y electrónicas.

Finalmente, en el **Capítulo 4**, se estudia la interacción del Fe_6 con derivados de piridina y quinolina, se analizan los tipos de interacciones presentes metal–ligante y se discute el efecto de los sustituyentes en la adsorción.

Objetivo General

Estudiar la reactividad química del cúmulo Fe_6 con la piridina, la quinolina y sus derivados empleando la teoría de funcionales de la densidad y la teoría cuántica de átomos en moléculas a fin de analizar cómo se modifica la reactividad química y la naturaleza de la interacción metal–ligante en función de los sustituyentes en las moléculas orgánicas.

Objetivos Específicos

- Analizar la reactividad química de los compuestos N–heterociclos mediante parámetros de reactividad química globales y locales obtenidos con DFT, lo cual permitirá explicar los sitios nucleofílicos y electrofílicos de las moléculas aisladas.
- Estudiar la reactividad química del cúmulo de hierro Fe_6 para determinar los sitios de adsorción en la interacción Fe_6 –ligante.
- Analizar las interacciones metal–ligante mediante la teoría cuántica de átomos en moléculas.
- Explicar cómo influyen los sustituyentes en la adsorción por medio del uso de descriptores y parámetros de reactividad que se relacionen con el fenómeno de la adsorción.

Capítulo 1. Antecedentes

El estudio de la naturaleza de enlace metal–ligante es relevante para distintas subdisciplinas de la química, por ejemplo, concierne a la química de superficies, la electroquímica y la catálisis heterogénea por las reacciones químicas que ocurren en la interfase sólido–líquido (o gas) de la interacción entre el metal y la matriz del medio, siendo el primer paso de la reacción la adsorción de las especies químicas en la superficie metálica, ya que es el único sitio donde procede la reacción [5].

Se conocen dos tipos de interacciones responsables del fenómeno de adsorción; (1) la adsorción física (fisisorción), debida a las fuerzas electrostáticas entre iones o dipolos de las especies involucradas y las cargas del metal, y (2) la adsorción química (quimisorción), donde existe transferencia de densidad electrónica entre los ligantes y la superficie del metal para formar interacciones atractivas. De estas dos la adsorción química es la más fuerte y estable a mayores temperaturas en comparación a la adsorción física [6].

Para comprender las interacciones presentes entre el cúmulo de Fe_6 como modelo simple de superficie y los N–heterociclos derivados de piridina y quinolina primero es necesario contextualizar brevemente algunos antecedentes que involucran al metal y los ligantes.

1.1 Metales de Transición

Los metales de transición son aquellos elementos que se incluyen en el bloque *d* de la tabla periódica (grupos del 3 al 12), cuya principal característica es que poseen orbitales *d* parcialmente llenos y su reactividad química es transitoria entre los metales alcalinos, que tienden a formar compuestos iónicos, y los elementos del grupo *p*, que forman preferentemente enlaces covalentes [7,8].

Por otra parte, a diferencia de los elementos del bloque *p*, los metales de transición pueden tener varios estados de oxidación estables, lo que origina un comportamiento químico disímil. También entre las propiedades principales de estos elementos podemos destacar que presentan valores altos de densidad, puntos de ebullición y

fusión elevados, suelen formar iones paramagnéticos y compuestos coloridos a consecuencia de los diversos estados de oxidación, mientras que, los potenciales de ionización presentan valores intermedios entre los elementos del bloque *s* y *p* [7,8].

Además de estas propiedades, hace más de un siglo Alfred Werner analizó la reactividad química de los metales de transición estableciendo importantes teorías en las que se fundamentan los conceptos de la interacción metal–ligante, los cuales constituyen las bases de la química de coordinación [9], la cual se enfoca en estudiar compuestos formados por un átomo central (suele ser un catión metálico) rodeado por entidades moleculares llamados ligantes.

Posteriormente, surgen estudios más específicos hacia compuestos que presentan al menos un enlace entre un átomo de carbono y un metal dando pauta a la química organometálica. Es evidente que ambas ramas de la química estudian el comportamiento del metal frente a otro compuesto, sin embargo, existe una característica que las diferencia, esto es, en la química de coordinación los compuestos presentan enlaces de carácter covalente coordinado metal–X donde X es una molécula o ion rico en electrones, mientras que los organometálicos son parcialmente covalentes en el enlace metal–carbono [10].

Claramente, estas dos ramas desde su surgimiento hasta la actualidad son vigentes debido al amplio campo de investigación al que dieron pauta, pero también es un hecho que uno de los objetivos implícitos en cualquier investigación es indagar acerca de las posibles aplicaciones de los compuestos estudiados, por lo que en este contexto, en 1884 el trabajo de Ludwig Mond resulta trascendente al descubrir el primer carbonilo metálico $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ y relevante al proponer la descomposición y purificación de este complejo metálico en lo que hoy se conoce en la industria como “Proceso Mond”, y que permite recuperar el níquel metálico [10].

Posteriormente trabajos relevantes como el de Víctor Grignard al descubrir en 1900 un compuesto organomagnesiano, $(\text{R}-\text{MgX} \text{ [X=halógeno]})$, identificado actualmente como reactivo de Grignard, provocó un impacto en aplicaciones de síntesis orgánica [10] debido a la capacidad del carbono en $\text{C}-\text{Mg}$ de actuar como un nucleófilo fuerte y formar enlaces $\text{C}-\text{C}$ en reacciones con aldehídos y cetonas que finalmente se convierten en alcoholes posterior a un paso de hidratación [11].

En el caso del hierro, los compuestos que contienen enlaces Fe–C se derivan de precursores con ligantes carbonil como el $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$. Estos son usados para preparar complejos que contengan enlaces C–Fe con grupos alquenos, alilo, anillos aromáticos, entre otros. Según la cantidad de átomos que en el ligante se coordinan al metal es como se denota el número de hapticidad η^c donde c es el número de átomos que se coordinan al hierro. Esta peculiaridad de hapticidad hace que existan muchos complejos de hierro, por ejemplo, el ferroceno, cuya estructura se compone de dos ciclopentadienilos unidos a un átomo de hierro, análogo a una estructura tipo “sándwich”, en el cual cada ligante tiene una hapticidad η^5 . Estos compuestos son muy útiles en catálisis homogénea, síntesis orgánica asimétrica y ciencia de los materiales [12].

En el contexto del comportamiento químico de los metales de transición, éste es similar entre los que tienen la misma configuración electrónica d^n , debido a que los orbitales d parcialmente llenos son los responsables principales del enlace con los ligantes, además, del hecho de la repercusión de la configuración electrónica d^n en la geometría que presente el compuesto [10]; es en este contexto que estos metales se suelen estudiar por grupos.

Por ejemplo, el hierro, el cual se considera uno de los metales de transición más estudiados debido a su abundancia, puesto que representa hasta el 34.6% del peso total de la Tierra [13], se caracteriza por ser un elemento con elevado valor de dureza, así como puntos de fusión y ebullición, por lo que es utilizado como materia prima en la industria. En el área de la química se usa como catalizador en reacciones orgánicas, inorgánicas y bioquímicas [14,15,16], además, el hierro es encontrado en los seres vivos en forma iónica y en cúmulos dopados de azufre que forman parte de la cadena de transporte de electrones en la respiración celular [17], por lo que es relevante entender las propiedades químicas de los compuestos en los que este metal se encuentra presente, ya sea en una interacción metal–ligante, metal–carbono o formando enlaces con otros metales en la formación de cúmulos y superficies.

1.2 Cúmulos metálicos

El interés creciente por la miniaturización de dispositivos electrónicos ha despertado a su vez la necesidad de entender las propiedades físicas y químicas de las estructuras metálicas de tamaños en el orden de nanómetros. Las estructuras compuestas por un número contable de átomos metálicos son denominadas cúmulos metálicos (MCs), su tamaño puede ir desde unos cuantos a miles de átomos que forman entre ellos enlaces metal-metal, y sus propiedades difieren a los del elemento macroscópico [1].

Las distintas propiedades de los cúmulos dependen de factores como su relación volumen/superficie, geometría y estructura electrónica [18]. Por lo que del estudio de estos factores y estudios experimentales como por ejemplo técnicas de vaporización láser y agregaciones en fase gas ha sido factible sintetizar algunos MCs [19], encontrando que poseen propiedades electrónicas y magnéticas únicas a comparación con el elemento macroscópico [20]. Actualmente las investigaciones al respecto consideran la relevancia de entender y explicar; cómo y por qué varían las propiedades químicas en función del aumento del número de átomos y la geometría que adopta el cúmulo.

En este contexto, algunos de los cúmulos metálicos que involucran metales de transición y que ha sido objeto de interés desde el punto de vista teórico y experimental son los que incluyen hierro (Fe_n) [21,22,23,24,25] y al respecto se cuenta con una contribución basta de diversos investigadores, por ejemplo;

- En 1984, Kaldor y colaboradores sintetizaron cúmulos de Fe_n $2 \leq n \leq 25$ por medio de una técnica de vaporización láser. Examinaron las energías de ionización (IP) de los cúmulos para correlacionarla con el número de átomos de hierro n . Concluyendo que la energía IP aumenta proporcionalmente con el tamaño del cúmulo [26].
- En 1985, Kaldor y colaboradores evaluaron la reactividad química de los cúmulos de Fe_n con $n \leq 45$ observando la transferencia electrónica en la adsorción con deuterio. Mostraron que existe una fuerte correlación entre la energía de ionización en función del tamaño del cúmulo y su reactividad, esto es, los Fe_n con menor IP fueron más reactivos en la adsorción del deuterio [3].

- En 1987, Parks y colaboradores presentaron evidencias acerca del cambio de las propiedades reactivas de Fe_n $13 \leq n \leq 23$ en función de la modificación del tamaño y estructura. La reactividad fue evaluada por medio de reacciones con hidrógeno, amoníaco y agua, observando modificaciones en la energía de adsorción al evaluar distintas moléculas [21].
- En 1989, Pastor y colaboradores examinaron la relación existente entre las propiedades magnéticas en función del tamaño y estructura de los cúmulos de Fe_n $2 \leq n \leq 51$. Observaron que la estabilidad del cúmulo está relacionada con la estructura cristalina, esto es, los que presentaban una estructura cúbica centrado en el cuerpo para $n = 13 - 19$ son más estables que los de estructura cúbica centrada en las caras [24].
- En 1994, el estudio teórico de la estabilidad de estructuras de cúmulos de hierro de hasta 671 átomos fue realizado por Besley y colaboradores. Mostraron que la energía de enlace promedio de los cúmulos aumenta proporcionalmente con el incremento de átomos de hierro, tendiendo al valor del elemento macroscópico. Por ejemplo, al optimizar una estructura bcc, de 671 átomos la energía de enlace es aproximadamente el 87% de la macroscópica. Por otro lado, el orden de estabilidad del rango de átomos estudiados en este trabajo fue: icosaedro > bcc > decaedro > fcc [23], corroborando el trabajo de Pastor en el que una estructura bcc es más estable que una fcc.
- En 2000, la estructura electrónica de cúmulos de Fe_n $3 \leq n \leq 34$ fue analizada experimentalmente por Wang y colaboradores por medio de espectroscopía de fotoelectrones. Observaron que las energías de afinidad electrónica incrementan conforme aumenta el número de átomos de hierro y que a partir de 24 átomos de hierro las propiedades electrónicas empiezan a ser parecidas a las macroscópicas [22].
- En 2003, Gustev y colaboradores estudiaron computacionalmente cúmulos pequeños de Fe_n $2 \leq n \leq 6$ utilizando la teoría de los funcionales de la densidad usando diferentes funcionales, esto para determinar energías de ionización, afinidad electrónica y de fragmentación, demostrando una cercanía con los datos experimentales. En sus hallazgos mencionan que es eficiente el uso de los

funcionales de intercambio PBE y que es mejor evitar el uso de LSDA, B3LYP y BLYP [27].

- En 2012, los sistemas de Fe_n con $7 \leq n \leq 20$ fueron estudiados teóricamente por Gustev y colaboradores utilizando el funcional de correlación de intercambio de Becke–Perdew–Wang (BPW91) [28] con la base orbital 6–311+G*, demostrando que se obtienen resultados confiables en las propiedades electrónicas y magnéticas [29].
- En 2020, un estudio centrado en el análisis de la reactividad local para cada átomo de hierro que forma parte del cúmulo fue realizado por Berwanger y colaboradores aplicando DFT. Reportaron que la reactividad química de cada átomo en el cúmulo está ligada a su número de coordinación y que la fuerza de enlace decrece conforme este aumenta [30].
- En 2022, Zárate y colaboradores estudiaron cúmulos de Fe_n con $3 \leq n \leq 40$ aplicando Tight–Binding basado en los funcionales de la densidad con los parámetros de Slater–Koster trans3d, resulta de interés el trabajo debido a que se optimiza un cúmulo de Fe_6 , con una estructura de simetría octaédrica, y un número de electrones desapareados $2S$ igual a 20 [31], a diferencia de literatura antes mencionada en la cual se reporta como un octaedro distorsionado con multiplicidad de **21** [25,27].
- En general, las propiedades reactivas de los Fe_n varían en función del tamaño del cúmulo debido a que dependen de su estructura electrónica, la cual se modifica simultáneamente con la geometría, que a su vez está en función del incremento del número de átomos de Fe (n) [32].

Todos los trabajos citados hasta este punto evidencian la relevancia y vigencia del estudio de los cúmulos, pero también es cierto que a la par de estas investigaciones se planteó el análisis de la reactividad frente a otros compuestos, mediante el análisis de las interacciones con moléculas orgánicas e inorgánicas pequeñas, siendo objeto de interés los sitios y energías de unión [33], debido a las posibles aplicaciones como por ejemplo en catálisis [15].

1.3 Interacción metal–ligante

A lo largo de los años se han estudiado computacionalmente diversas moléculas, fragmentos moleculares y átomos capaces de adsorberse químicamente en superficies metálicas y que podrían estar involucrados en reacciones catalíticas o en la pasivación del metal [34].

Particularmente en el estudio de la interacción metal–ligante se han utilizado diversas técnicas electroquímicas y computacionales químico–cuánticas [35,36,37] que permiten conocer las propiedades estructurales y electrónicas de las moléculas orgánicas y de los cúmulos metálicos, por lo que actualmente el método más utilizado para los estudios teóricos de moléculas orgánicas es la teoría de los funcionales de la densidad (DFT).

La vigencia de esta metodología reside en que permite realizar un análisis de parámetros energéticos de los orbitales moleculares, así como dureza y blandura, densidad electrónica, entre otros, los cuales están relacionados con la reactividad química global y local [38]. Además, dicha teoría también permite determinar los sitios óptimos en los que puede interactuar la molécula con el metal, y calcular la energía de adsorción [39], permitiendo describir la interacción metal–ligante, mediante el cálculo y análisis de transferencia de carga y otros parámetros de reactividad global y local para correlacionarlos con la adsorción [40].

Además de lo descrito en los párrafos previos, el estudio de la naturaleza de las interacciones metal–ligante se complementa con la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) de Bader, la cual permite conocer las propiedades topológicas de la densidad electrónica en los puntos críticos de la molécula, debido a que es factible identificar zonas donde la densidad se concentra y toma valores grandes en el espacio entre dos átomos o direcciones perpendiculares a la trayectoria del enlace.

Al caracterizar los puntos críticos se puede identificar interacciones de carácter covalente. Por otro lado, las interacciones más débiles se observan por medio del gradiente de densidad reducida (RDG), en cuyo gráfico se aprecian isosuperficies en forma de hojuelas que cubre la zona alrededor de los puntos críticos, su presencia es

indicativo de las interacciones no covalentes y al usar de forma auxiliar a los valores de la densidad electrónica y el segundo valor propio de la matriz Hessiana de electrones es posible identificar la interacción no covalente (van der Waals, repulsiones estéricas o de anillo, puentes de hidrógeno o halógeno) [41].

1.4 Compuestos N–heterocíclicos aromáticos

La selección del ligante representa un reto en cualquier estudio ya sea experimental o teórico, uno de los aspectos a considerar es la presencia y variedad de grupos funcionales los cuales pueden favorecer o no el proceso de adsorción. A este respecto se ha identificado que aquellos que poseen grupos capaces de donar electrones suelen ser los que mejor se adsorben, como es el caso de los compuestos aromáticos.

Este efecto se atribuye a que la densidad electrónica en los enlaces π origina un efecto de compartición de electrones a las superficies metálicas dando lugar a la adsorción química, con fundamento en esto se considera que la aromaticidad del compuesto juega un papel importante en el proceso de adsorción [36].

También se sabe que los pares de electrones libres de los átomos en los compuestos pueden donar estos electrones, ya que normalmente actúan como nucleófilos en las reacciones químicas.

Estos hechos han evidenciado que la eficiencia de interacción metal–ligante dependerá de las propiedades del ligante, tales como su polaridad, enlaces π , heteroátomos con pares de electrones libres y aromaticidad, así como de los orbitales d vacantes del metal [37].

Estas características se han identificado en compuestos como la piridina, quinolina y sus derivados, por lo que en trabajos previos se han analizado las maneras en que se adsorben algunos de estos compuestos frente a una superficie o cúmulo metálico, fundamentalmente se distinguieron dos modos de adsorción; en el primero se analizan las posibles interacciones entre las nubes electrónicas π y los orbitales d del metal, mientras que el segundo se presenta de manera apical a la superficie y se analiza el par de electrones libre del átomo de nitrógeno los cuales interactúan con los orbitales d del metal. [42,43].

Capítulo 2. Metodología computacional

Inicialmente se realizó la optimización total de las estructuras de los compuestos N–heterocíclicos y del cúmulo de Fe₆ utilizando el funcional PBE [44] con la base orbital 6–311++G** para los átomos de C, N, H y para Fe se ocupó el potencial de core efectivo con un conjunto de base LanL2DZ [45] empleando el programa Gaussian 09 [46]. Adicionalmente para todas las estructuras se realizó el análisis de frecuencias mediante el cálculo de la segunda derivada, corroborando que todos los puntos de convergencia correspondan a un mínimo en la superficie de energía potencial.

Se determinó la multiplicidad de espín ($\mu = 2S + 1$, donde S es el espín total) para el cúmulo de Fe₆, el cual permitió obtener las estructuras de menor energía para el cúmulo y de las interacciones con los N–heterociclos considerando el número de electrones desapareados ($2S$).

Posteriormente, para el estudio de adsorción se realizaron dinámicas moleculares de Born–Oppenheimer [47], entre los compuestos orgánicos y el cúmulo de Fe₆, situando a los N–heterociclos sobre el ápice del cúmulo como punto de partida. La dinámica se realizó con simulaciones de 10000 pasos a 300 K con el programa deMon2k [48].

La optimización de los complejos metal–ligante se realizó en fase gas, empleando el funcional de intercambio y correlación PBE con la base orbital 6–311++G** para los átomos C, H y N y para el cúmulo de hierro se empleó el pseudopotencial de core efectivo LanL2DZ.

En la siguiente etapa se obtuvieron los parámetros de reactividad química que podrían estar correlacionados con la eficiencia de adsorción de los ligantes [35,43], tales como:

- » Energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO y su diferencia de energía gap ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$)
- » Potencial de ionización
- » Afinidad electrónica
- » Dureza global
- » Poder electrodonador y electroaceptor
- » Índice de aromaticidad, particularmente el HOMA

» Transferencia de electrones entre el cúmulo de hierro y el ligante ΔN

A continuación, se describen las ecuaciones de manera sucinta:

a) Energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO

El orbital molecular ocupado más alto en energía, HOMO, y el orbital molecular desocupado de menor energía, LUMO, permiten describir la reactividad química de los sistemas químicos, en este trabajo es útil para identificar zonas de reactividad en el cúmulo de Fe_6 y los compuestos orgánicos. Además, se utiliza la diferencia energética entre el LUMO y el HOMO (ΔE) como parámetro de reactividad (**Ec. 1**) [49].

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (\text{Ec. 1})$$

La magnitud de ΔE establece la estabilidad de los compuestos y permite describir la reactividad química y la estabilidad termodinámica de una molécula. Por ejemplo, una molécula con un gran gap HOMO–LUMO describe una molécula dura, pequeña y mucho menos polarizable. Los sistemas blandos tienen un gap pequeño y son altamente polarizables. Además, un gap HOMO–LUMO grande describe alta estabilidad molecular, pero baja reactividad en las reacciones químicas de naturaleza covalente, las reacciones de naturaleza blando–blando están relacionadas a los orbitales moleculares mientras que para las reacciones de naturaleza duro–duro son controladas por interacciones de Coulomb (por ejemplo, interacciones electrostáticas).

b) Potencial de ionización (IP)

Es la energía necesaria para ionizar a la molécula y se define como la susceptibilidad a perder electrones [49]. Se calcula como la diferencia de energía entre el catión ($N - 1$) y la molécula neutra (N) (**Ec. 2**).

$$IP = E_{N-1} - E_N \quad (\text{Ec. 2})$$

c) Afinidad electrónica (EA)

Es la energía requerida para remover a un electrón de un anión [49]. Define la susceptibilidad de la molécula a ganar electrones. Se determina como la diferencia de energía entre la molécula neutral (N) y la del anión ($N + 1$) (**Ec. 3**).

$$EA = E_N - E_{N+1} \quad (\text{Ec. 3})$$

Si $EA > 0$, el proceso en la remoción del electrón absorbe energía, de lo contrario, si $EA < 0$ la energía se libera.

d) Dureza global (η)

La teoría de los funcionales de la densidad (DFT) permite usar la densidad de electrones $\rho(\mathbf{r})$ para determinar la energía del sistema $E(\rho(\mathbf{r}))$, la energía a su vez es función del número de electrones, N , y del potencial externo $v(\mathbf{r})$, expresado como $E(N, v(\mathbf{r}))$ [50]. La dureza química es definida como (**Ec. 4**):

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) \quad (\text{Ec. 4})$$

Y mide la resistencia de la molécula a transferir carga [51]. Una aproximación de la ecuación (**Ec. 4**) permite calcular la dureza a partir del potencial de ionización y afinidad electrónica (**Ec. 5**). Un mayor valor de dureza indica deficiencia de la molécula para transferir su carga.

$$\eta = \frac{IP - EA}{2} \quad (\text{Ec. 5})$$

e) Poder electroceptor y poder electrodonador (ω^+ y ω^-)

Miden qué tan propenso es el sistema a aceptar carga (ω^+) y a donar carga (ω^-), respectivamente. Se pueden aproximar con el potencial de ionización y afinidad electrónica [52] (**Ec. 6**) y (**Ec. 7**).

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad (\text{Ec. 6})$$

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad (\text{Ec. 7})$$

f) Índice de aromaticidad HOMA

Como criterio de aromaticidad del sistema se utilizó el modelo de aromaticidad de oscilador armónico (HOMA). Este se determina considerando que la distancia de enlace C–C del benceno es el estándar de aromaticidad perfecta, siendo el valor de 1 la referencia para considerar un compuesto aromático, mientras que los menos aromáticos disminuyen la unidad [53].

g) Transferencia de electrones al cúmulo de hierro

La transferencia electrónica ocurre de una especie de menor electronegatividad a una especie de mayor electronegatividad. La fracción de electrones transferidos (ΔN) al cúmulo de hierro para el sistema metal–ligante se calcula de la siguiente manera (**Ec. 8**):

$$\Delta N = \frac{\mu_{mol} - \mu_{Fe}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{mol})} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde μ_{mol} y μ_{Fe} son los potenciales químicos de la molécula y del cúmulo en que se adsorbe, respectivamente. La transferencia de electrones ocurre del compuesto al cúmulo si $\Delta N > 0$ y viceversa si $\Delta N < 0$ [54].

Para el análisis de reactividad del cúmulo y los compuestos N–heterocíclicos se usaron representaciones gráficas de funciones que dependen de la estructura electrónica, tales como:

- » Orbitales moleculares de frontera
- » Funciones de Fukui
- » Descriptor dual

h) Orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO)

Una manera de analizar la posible reactividad de una molécula es por medio de la teoría de orbitales moleculares de frontera. Esta teoría refiere que la participación de los electrones en las reacciones químicas no es de forma equitativa, sino que los electrones que más participan en una reacción son los que están en el orbital ocupado de mayor energía (HOMO). Por otro lado, el orbital capaz de recibir densidad electrónica es el orbital desocupado de menor energía (LUMO). Entonces, la distribución y forma del orbital HOMO dará una idea de los sitios potencialmente capaces de reaccionar con un aceptor de electrones (ataques electrofílicos) y, por otra parte, el electrófilo habrá de aceptar los electrones en su orbital frontera LUMO. En este contexto, la distribución, forma y tamaño de los lóbulos de los orbitales frontera son relevantes para definir posibles sitios reactivos [55].

i) Funciones de Fukui (f^+ y f^-)

Las propiedades locales son esenciales para la descripción de la reactividad química en moléculas, teniendo mayor relevancia aquellas que señalan los sitios donde es más favorable la adición o remoción de electrones a la molécula. La función de Fukui se define como la variación de la densidad de electrones respecto al cambio del número de electrones a potencial externo constante (**Ec. 9**).

$$f = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (\text{Ec. 9})$$

Esta derivada no es posible de evaluar puesto a que hay números enteros de electrones, por esta razón se reemplaza con diferencias finitas, en la que existen dos posibilidades: de N a $N + 1$ (**Ec. 10**) y de $N - 1$ a N (**Ec. 11**).

$$f^+ = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^+ = \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r}) \quad (\text{Ec. 10})$$

$$f^- = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^- = \rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r}) \quad (\text{Ec. 11})$$

La función f^+ es llamada función de Fukui electrofílica, toma valores grandes en los sitios donde es favorable la aceptación electrónica (sitios susceptibles a ataques nucleofílicos), mientras que f^- es la función de Fukui nucleofílica, toma valores grandes en los sitios donde se favorece la donación electrónica (sitios susceptibles a ataques electrofílicos) [38]. Estas funciones se relacionan estrechamente con los orbitales frontera, esto se puede notar al reescribir las ecuaciones (Ec. 10) y (Ec. 11) en términos de los orbitales de Kohn–Sham [56], llegando a la siguiente expresión (Ec. 12) y (Ec. 13):

$$f^+ = |\psi_{LUMO}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{i \geq LUMO} \left(\frac{\partial |\psi_i(\mathbf{r})|^2}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (\text{Ec. 12})$$

$$f^- = |\psi_{HOMO}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{i \leq HOMO} \left(\frac{\partial |\psi_i(\mathbf{r})|^2}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (\text{Ec. 13})$$

El primer término es la contribución de los orbitales frontera, mientras que la segunda toma en cuenta los efectos de relajación orbital [57]. Significa que, en caso de que los efectos de relajación orbital sean importantes, la descripción de reactividad mediante los orbitales frontera HOMO y LUMO podrán no ser precisas, pero la función de Fukui aún brindará una descripción confiable para la reactividad y estructura electrónica.

j) Descriptor dual (Δf)

El descriptor dual fue propuesto inicialmente por Morrell y colaboradores [58] como un nuevo descriptor de reactividad química, Se define como la derivada parcial del descriptor dual respecto al

número de electrones a potencial constante, lo que se traduce como la segunda derivada parcial de la densidad de electrones respecto al número de electrones (**Ec. 14**).

$$\Delta f = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (\text{Ec. 14})$$

Las funciones de Fukui f^+ y f^- son la primera derivada en el intervalo de $N - 1$, N y $N + 1$ de electrones, por lo que la segunda derivada se puede expresar como la diferencia entre f^+ y f^- (**Ec. 15**):

$$\Delta f = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}) = \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - 2\rho_N(\mathbf{r}) + \rho_{N-1}(\mathbf{r}) \quad (\text{Ec. 15})$$

En este descriptor, el signo de la función es un criterio importante que definirá a la reactividad. Los sitios donde $\Delta f > 0$ tendrán comportamiento electrofílico (es propenso a ataques nucleofílicos), mientras que los $\Delta f < 0$ tienden a ser nucleofílicos (es propenso a ataques electrofílicos). De esta manera, el descriptor dual refuerza las observaciones realizadas en los orbitales frontera y funciones de Fukui como descriptores de reactividad, revelando en un mismo gráfico los sitios electrofílicos y nucleofílicos. Para evitar ambigüedades, también se debe considerar la distribución, forma y tamaño de los lóbulos de Δf si se quiere caracterizar adecuadamente un sitio reactivo de la molécula.

Finalmente, se empleó el análisis topológico QTAIM de Bader [59] para investigar la variación de algunas características electrónicas de las interacciones $\text{Fe}_6\text{-X}$ [$\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{H}$] de los complejos empleando el programa Multiwfn [60]. En este sentido, se determinó la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, el laplaciano de la densidad, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, la densidad de energía cinética electrónica, $G(\mathbf{r})$, la densidad de energía potencial electrónica, $V(\mathbf{r})$, la densidad de energía, $H(\mathbf{r})$, los puntos críticos de enlace (BCP) y el gradiente de densidad reducida (RDG) para analizar las características electrónicas de los complejos [44]. Estas propiedades son indicadores útiles para la descripción cuantitativa de las interacciones $\text{Fe}_6\text{-ligante}$.

La teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) asume que las propiedades de una molécula es resultado de la suma de las propiedades de los átomos que la componen. QTAIM define la estructura molecular y los enlaces químicos basándose en la topología de la densidad electrónica. La estructura se determina calculando los caminos de gradiente que surgen y terminan en los puntos máximos de $\rho(\mathbf{r})$, los cuales corresponden en las posiciones atómicas, mientras que los valores de $\rho(\mathbf{r})$ y su topología a lo largo del espacio interatómico define las características del enlace químico. El gradiente de la densidad electrónica se calcula como (**Ec. 16**):

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial z}\hat{k} \quad (\text{Ec. 16})$$

Un camino o trayectoria de gradiente debe empezar en un mínimo de $\rho(\mathbf{r})$ o punto silla (mínimo en al menos una dirección) y terminar en un máximo o punto silla. Las trayectorias que terminan en un máximo corresponden a un átomo en la molécula. Los extremos de la trayectoria de gradiente son llamados puntos críticos (CP) y se clasifican según en cómo se desvanece el gradiente a su alrededor [61]. Esto se puede conocer con el cálculo de la segunda derivada, la matriz Hessiana en su forma diagonalizada, cuyos valores propios en x , y y z se representan como λ_1 , λ_2 y λ_3 respectivamente (**Ec. 17**).

$$\text{Hess}(\rho(\mathbf{r})) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \quad (\text{Ec. 17})$$

Los puntos críticos se clasifican por el número de valores propios λ distintos de cero (m) y la cantidad de ellos que poseen el mismo signo algebraico que el valor propio λ_2 de la matriz Hessiana (n); se escriben como CP ($m, \pm n$), en donde el signo que se adjunta a n depende del signo de λ_2 . En las posiciones nucleares todos los valores propios son negativos y forman un punto crítico del tipo $(3, -3)$, también llamado posición atómica (AP) que corresponde a un máximo local en $\rho(\mathbf{r})$.

El eigenvalor λ_3 representa la variación de la densidad a lo largo de la dirección internuclear, mientras que λ_1 y λ_2 presentan la variación de la densidad en el plano normal (direcciones perpendiculares a la internuclear). El signo de λ_2 determina el tipo de interacción; cuando es positivo con λ_1 y λ_3 negativos significa que se encuentra en una zona de efecto estérico, como en los centros de los anillos aromáticos, este CP es del tipo $(3, +1)$ y se le conoce como punto crítico de anillo (RCP), es donde la densidad de electrones toma un máximo en una dirección y mínimo en dos direcciones.

Cuando λ_2 es negativo junto a λ_1 y λ_3 positivos, este punto es una zona de atracción, la cual puede ser de carácter covalente. Este tipo de punto crítico es $(3, -1)$ y se le conoce como punto crítico de enlace (BCP) o punto crítico de línea (LCP) [62].

Entonces, el laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ (Ec. 18) sirve como indicador cuando el flujo de densidad entra (se acumula) ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$) o sale (se dispersa) ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$) de un espacio infinitesimal.

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (\text{Ec. 18})$$

Las interacciones covalentes tienen valores grandes de $\rho(\mathbf{r})$ y valores negativos para $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, mientras que las interacciones de capa cerrada tienen bajos valores de $\rho(\mathbf{r})$ y su laplaciano positivo.

Los enlaces covalentes son formados cuando se comparten dos electrones entre dos átomos, mientras que el enlace iónico se forma cuando se transfiere un electrón de un átomo a otro, estabilizado por atracciones electrostáticas [63]. Por otro lado, las interacciones más débiles son las no covalentes (NCI), como las de van der Waals, puentes de halógeno o hidrógeno. El análisis de NCI se realiza mediante el cálculo del gradiente de densidad reducida (RDG), basado en el gradiente de $\rho(\mathbf{r})$, se determina mediante (Ec. 19):

$$RDG = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (\text{Ec. 19})$$

Al graficar el RDG en el espacio se podrá observar una superficie alrededor de los puntos críticos densos, cuya presencia indica la interacción no covalente, y en ella aparece tanto las atractivas como las repulsivas. Para saber qué tipo de NCI se trata, se

evalúa la fuerza de interacción mediante la magnitud de $\rho(\mathbf{r})$ y el segundo valor propio de la matriz Hessiana de electrones (λ_2) cuyo signo diferencia entre BCPs y RCPs.

Las superficies del RDG con $\rho(\mathbf{r}) > 0$ y $\lambda_2 < 0$ indican interacciones atractivas (como puentes de hidrógeno/halógeno), las que tienen $\rho(\mathbf{r}) \approx 0$ y $\lambda_2 \approx 0$ indican interacciones de van der Waals y las de $\rho(\mathbf{r}) > 0$ y $\lambda_2 > 0$ son de repulsión (efectos estéricos).

Capítulo 3. Estudio del cúmulo (Fe_6) y de los derivados de piridina y quinolina

3.1 Cúmulo de Fe_6

Inicialmente se efectúa la optimización total del cúmulo de hierro utilizando el funcional de intercambio y correlación PBE [44], así como la base orbital LanL2DZ [45], para obtener las propiedades estructurales y electrónicas. Para ello, se determinó el número de electrones desapareados del sistema mediante un barrido de multiplicidades, como se observa en la **Figura 1** en el cual se puede apreciar que la multiplicidad de menor energía es de **21** ($2S + 1 = 21$), por lo que existen 20 electrones desapareados en el cúmulo ($2S = 20$), con este dato se pudo determinar la energía del estado basal.

Además, su arreglo geométrico es octaédrico (O_h), con una distancia promedio de enlace Fe–Fe de 2.435 Å, cercana al valor de estructura cristalina cúbica centrado en el cuerpo (bcc) la cual previamente se reportó en 2.46 Å [64], y la frecuencia vibracional de mayor absorción en infrarrojo es de 238 cm^{-1} , la cual es acorde con los resultados que se reportan en la literatura [23,25,32].

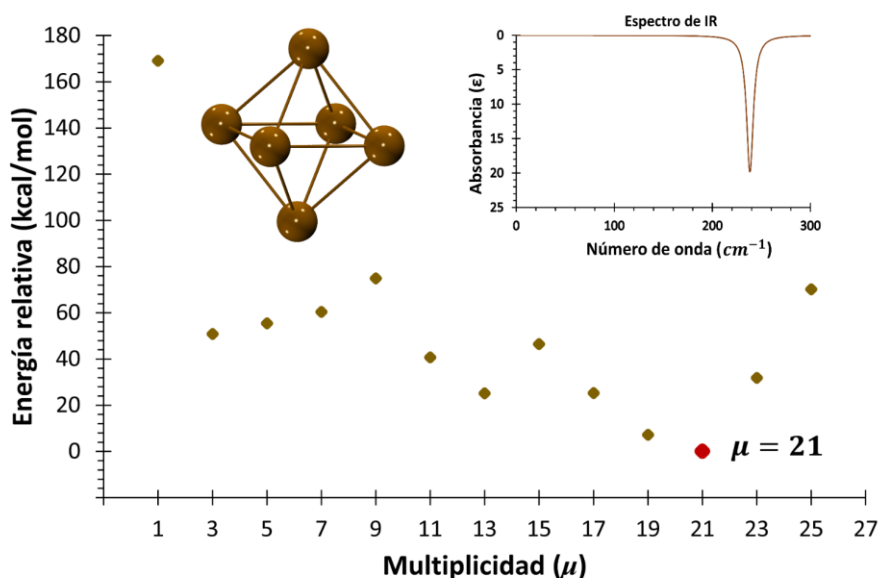


Figura 1. Barrido de multiplicidades y espectro de infrarrojo para el Fe_6 optimizados con PBE/LanL2DZ.

Posterior a la optimización total del cúmulo se calcularon las propiedades electrónicas del Fe_6 como se observa en la **Figura 2**, en la cual se muestra el gráfico de: la estructura optimizada, el mapeo de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO (tanto orbitales α como β), las funciones de Fukui nucleofílica (f^+) y electrofílica (f^-), el descriptor dual (Δf) y el mapeo de potencial electrostático (MEP).

En la figura se puede apreciar que la diferencia energética ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) fue de 2.32 eV para los α -orbitales, indicando una menor reactividad con respecto a los β -orbitales. Además, el HOMO β mostró orbitales de enlace σ Fe-Fe los cuales son consecuencia principalmente de los dz^2 , también se identifica que el número de coordinación máximo para el Fe en esta estructura es igual a 4.

Por otra parte, el potencial de ionización (IP) calculado fue de 6.55 eV y la afinidad electrónica (EA) de 0.476 eV; el valor de IP es cercano al reportado experimentalmente 6.26 eV, mientras que el de EA , reportado experimentalmente es de 1.51 eV [25,32]. Esta diferencia en los valores de EA se puede atribuir a que se realizaron cálculos verticales, en donde se toma las energías de las moléculas en un solo punto, el estado anión y el neutro, y se hace la diferencia entre ellas, mientras que la experimental se obtiene adiabáticamente. En el gráfico del descriptor dual y MEP se puede observar que los átomos de Fe presentan una reactividad equivalente (cosa que podemos atribuir a la simetría de su estructura), por lo que es indistinto sobre qué átomo del cúmulo se comience la interacción con los N-heterociclos. Por otro lado, se puede apreciar que la función de Fukui nucleofílica f^- es similar al descriptor dual indicando una reactividad equivalente para todos los átomos en el cúmulo.

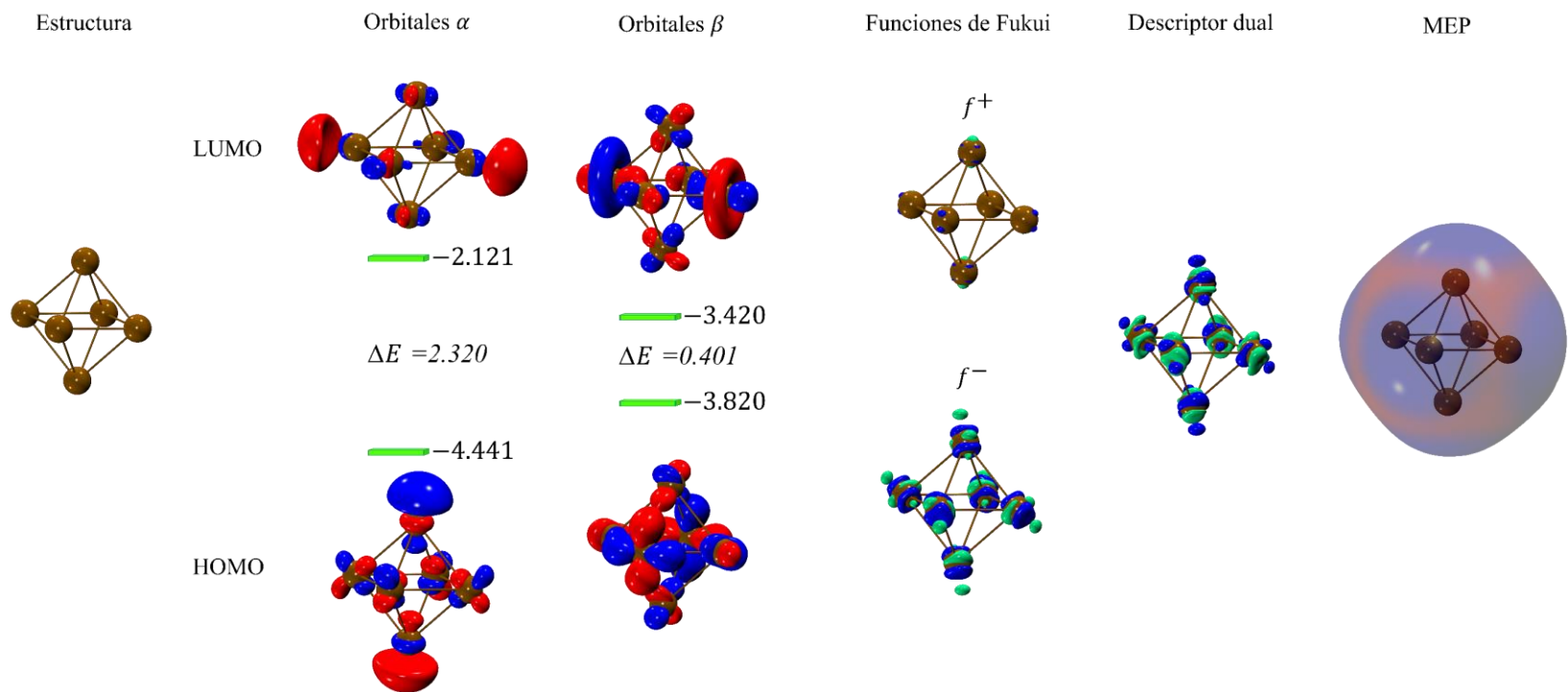


Figura 2. Estructura química, gráfico de orbitales frontera HOMO y LUMO, funciones de Fukui (función nucleofílica f^- y función electrofílica f^+), descriptor dual (Δf) y mapeo de potencial electrostático (MEP) para el cúmulo de Fe_6 calculados con PBE/LanL2DZ, con un isovalor de 0.05 para los orbitales frontera, -0.004 a 0.004 para las funciones de Fukui y descriptor dual, y -0.02 a 0.02 para el MEP.

3.2 Derivados de piridina y quinolina

Posteriormente se realizó el estudio de compuestos derivados de piridina y quinolina, primero se selecciona un conjunto de 28 moléculas (ver *Tabla 1*), las cuales han sido objeto de interés en trabajos previos debido a su actividad anticorrosiva en hierro [65], además de que estas estructuras tienen actividades farmacológicas, teniendo la base piridínica presencia en más de 7000 compuestos de importancia medicinal [66,67], y recientemente hay un interés creciente en sus aplicaciones en organocatálisis que involucran reacciones de reducción de cetonas y azo-compuestos, transferencia de grupos acilo, entre otros [68].

En la *Tabla 1* se observa que todos los sistemas aromáticos comparten similitudes estructurales, lo que permite un análisis general. La numeración de los carbonos en el anillo corresponde al orden de los sustituyentes R_n indicados como se muestra en la *Figura 3*.

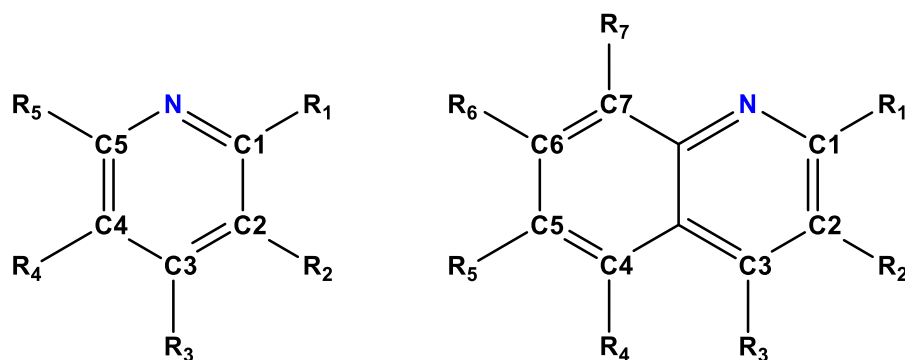
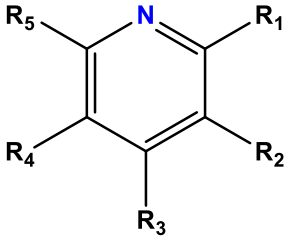
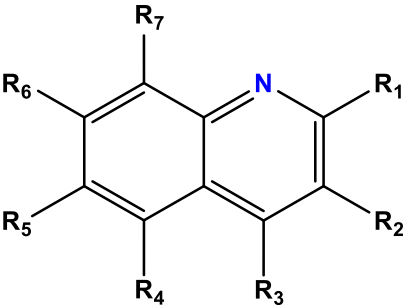


Figura 3. Numeración de las posiciones de los carbonos en los anillos de piridina, quinolina y sus derivados.

La reactividad química de los compuestos se va a centrar en el análisis de los átomos del anillo piridínico y se discutirá el efecto de los sustituyentes en la reactividad.

Tabla 1. Compuestos derivados de piridina y quinolina utilizados en el presente estudio, se omiten los hidrógenos con los símbolos “-”.

Estructura	ID	Molécula	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
	1	piridina	-	-	-	-	-	-	-
	2	2-metilpiridina	CH ₃	-	-	-	-	-	-
	3	3-metilpiridina	-	CH ₃	-	-	-	-	-
	4	4-metilpiridina	-	-	CH ₃	-	-	-	-
	5	2,6-dimetilpiridina	CH ₃	-	-	-	CH ₃	-	-
	6	2,4,6-trimetilpiridina	CH ₃	-	CH ₃	-	CH ₃	-	-
	7	2-hidroxipiridina	OH	-	-	-	-	-	-
	8	3-hidroxipiridina	-	OH	-	-	-	-	-
	9	4-metoxipiridina	-	-	O-CH ₃	-	-	-	-
	10	N,N-dimetilpiridin-4-amina	-	-	N(CH ₃) ₂	-	-	-	-
	11	2-cloropiridina	Cl	-	-	-	-	-	-
	12	2-bromopiridina	Br	-	-	-	-	-	-
	13	piridin-3-carbaldehído	-	COH	-	-	-	-	-
	14	piridin-4-carbaldehído	-	-	COH	-	-	-	-
	15	2-bencilpiridina	CH ₂ -Ph	-	-	-	-	-	-
	16	3-bencilpiridina	-	CH ₂ -Ph	-	-	-	-	-
	17	4-bencilpiridina	-	-	CH ₂ -Ph	-	-	-	-
	18	quinolina	-	-	-	-	-	-	-
	19	2-metilquinolina	CH ₃	-	-	-	-	-	-
	20	4-metilquinolina	-	-	CH ₃	-	-	-	-
	21	6-metilquinolina	-	-	-	-	CH ₃	-	-
	22	8-metilquinolina	-	-	-	-	-	-	CH ₃
	23	8-hidroxiquinolina	-	-	-	-	-	-	OH
	24	8-metoxiquinolina	-	-	-	-	-	-	O-CH ₃
	25	3-aminoquinolina	-	NH ₂	-	-	-	-	-
	26	3-cloroquinolina	-	Cl	-	-	-	-	-
	27	6-cloroquinolina	-	-	-	-	Cl	-	-
	28	3-bromoquinolina	-	Br	-	-	-	-	-

3.2.1 Derivados de piridina

Una vez seleccionado el conjunto de moléculas, se realizó la optimización total de estas estructuras con el nivel de teoría PBE/6-311++G** [44]. En la **Figura 4** se muestran las geometrías optimizadas y el mapeo de los orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO), y de los HOMO-1 y HOMO-2 para la piridina y sus derivados (moléculas 1 a 17), donde HOMO- n significa el n th orbital molecular bajo el HOMO. El análisis de estos orbitales moleculares se centra en que se observen los sitios capaces de recibir o donar densidad electrónica en una interacción metal-ligante. Hay estudios que demuestran que los orbitales HOMO-1, HOMO-2 e incluso otros HOMO- n deben considerarse para analizar detalladamente la reactividad de estos sistemas, siendo que son capaces de participar en reacciones de donación electrónica cuando sus energías son cercanas al orbital HOMO [69]. En los orbitales moleculares, la fase positiva y negativa se representa en color rojo y azul respectivamente; para la mayoría de los derivados de piridina observamos que la densidad del LUMO es de tipo π y está deslocalizada en los átomos de carbono del anillo aromático, mientras que el orbital molecular HOMO es tipo σ y está localizado entre enlaces del anillo dirigiéndose principalmente sobre el átomo de nitrógeno destacando su par libre de electrones, a excepción de las moléculas 7, 8, 10, 11 y 12, en donde el orbital es tipo π y se dirige predominantemente hacia las posiciones del anillo opuesto al sustituyente (OH, Cl, Br y N(CH₃)₂) y a sus carbonos laterales, siendo estos los sitios preferidos para un ataque electrofílico. Por otro lado, se aprecia que en los compuestos 1 a 6 los orbitales HOMO-1 y HOMO-2 son de tipo π , mientras que los restantes contienen tipo σ y/o π . Es importante destacar que los orbitales de tipo π en los derivados aromáticos podrían donar su densidad electrónica al cúmulo metálico. Por otra parte, para las moléculas 15, 16 y 17 los orbitales HOMO-1 y HOMO-2 no presentan densidad electrónica de tipo π sobre el anillo aromático, estos orbitales se localizan a menor energía. En efecto, la diferencia de energía entre HOMO-1 a HOMO fue de 0.005 a 0.750 eV y la diferencia HOMO-2 y HOMO-1 fue de 0.132 a 1.242 eV, estos valores nos permiten sugerir una participación en la donación de electrones en la interacción metal ligante.

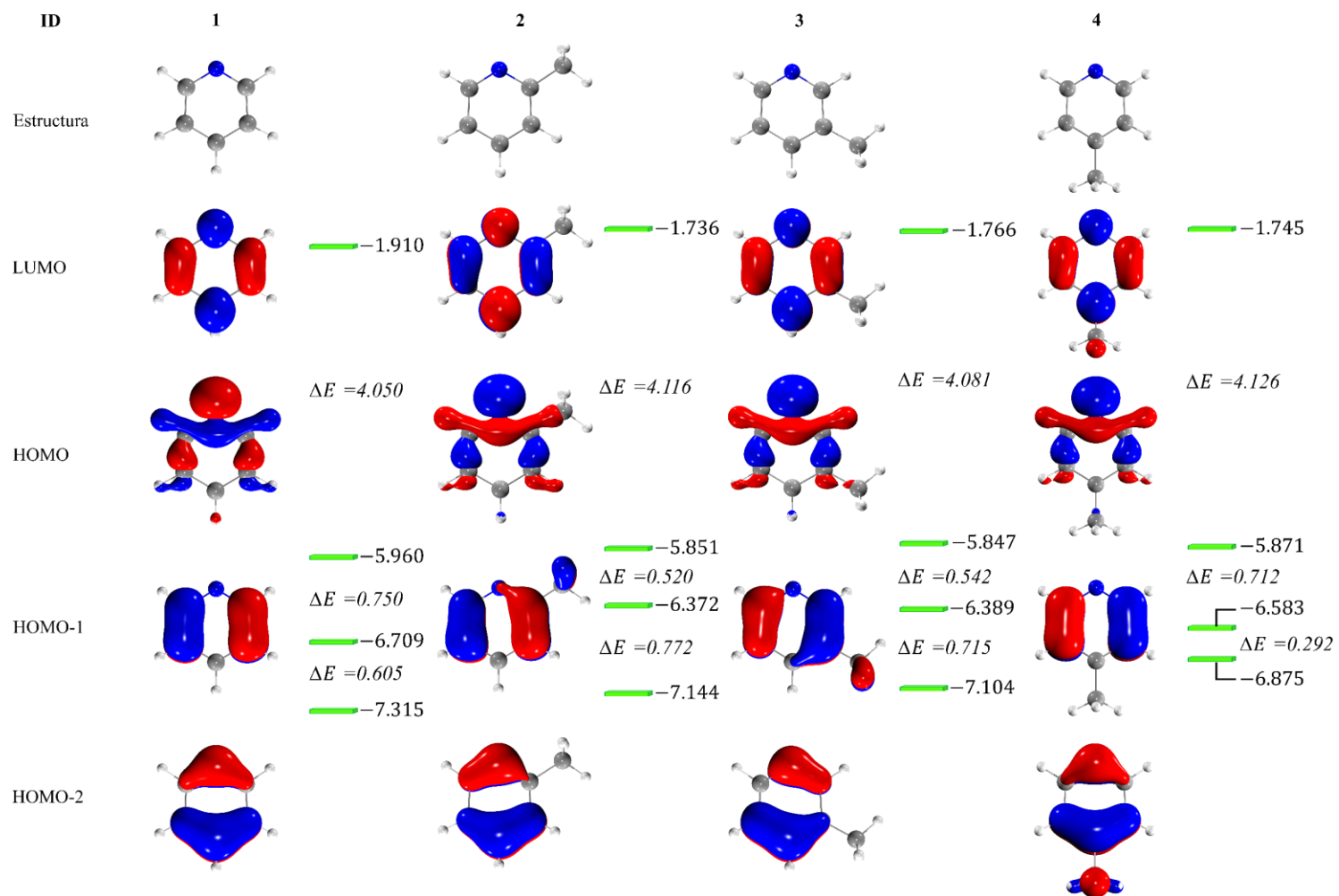


Figura 4. Estructura química, orbitales moleculares frontera, HOMO-1 y HOMO-2 para los derivados de piridina calculados con PBE/6-311++G**, con un isovalor de 0.05. La energía de cada orbital y sus diferencias ΔE se encuentran a su derecha en orden ascendente y en unidades de eV.

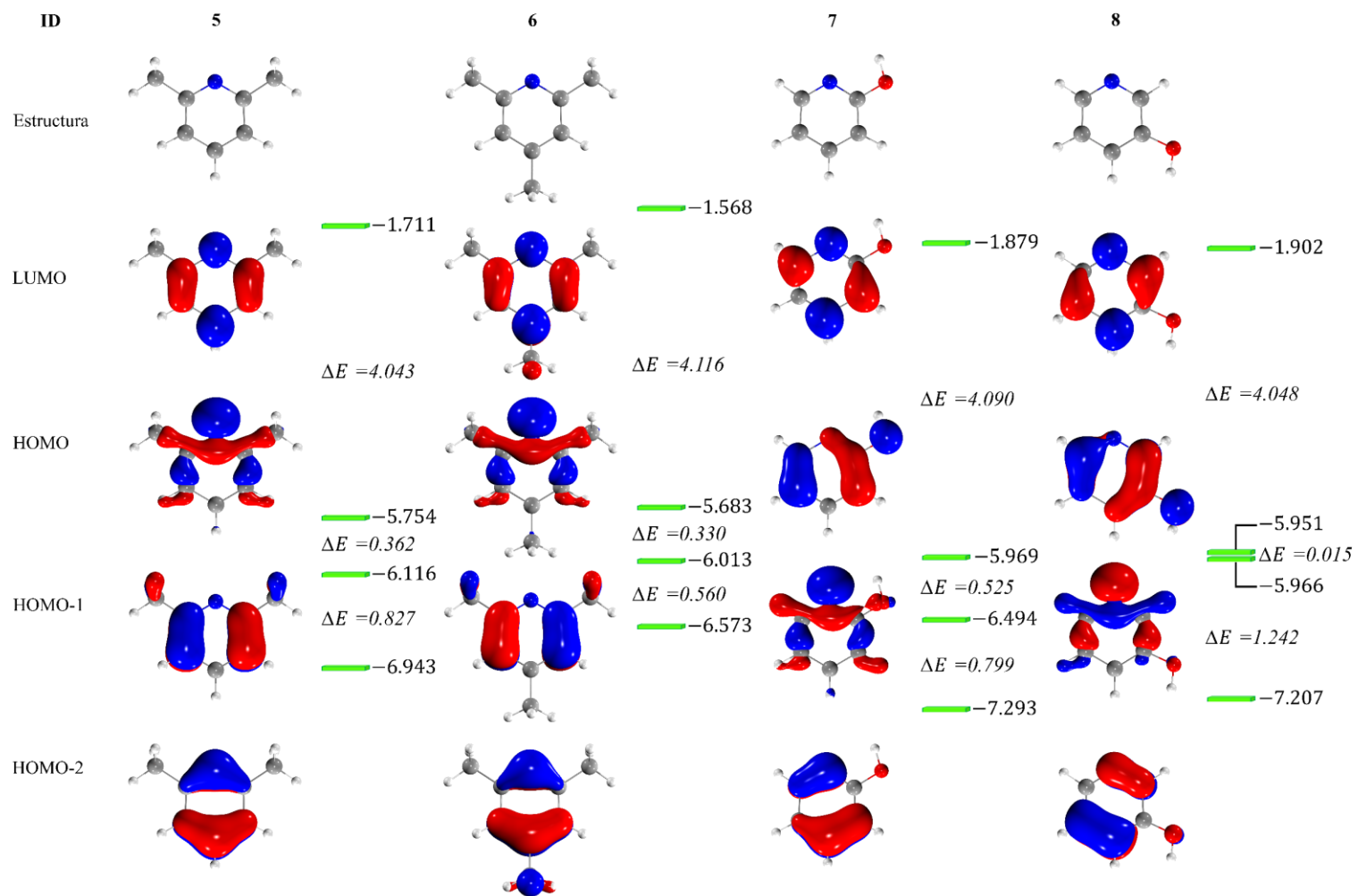


Figura 4. (continuación)

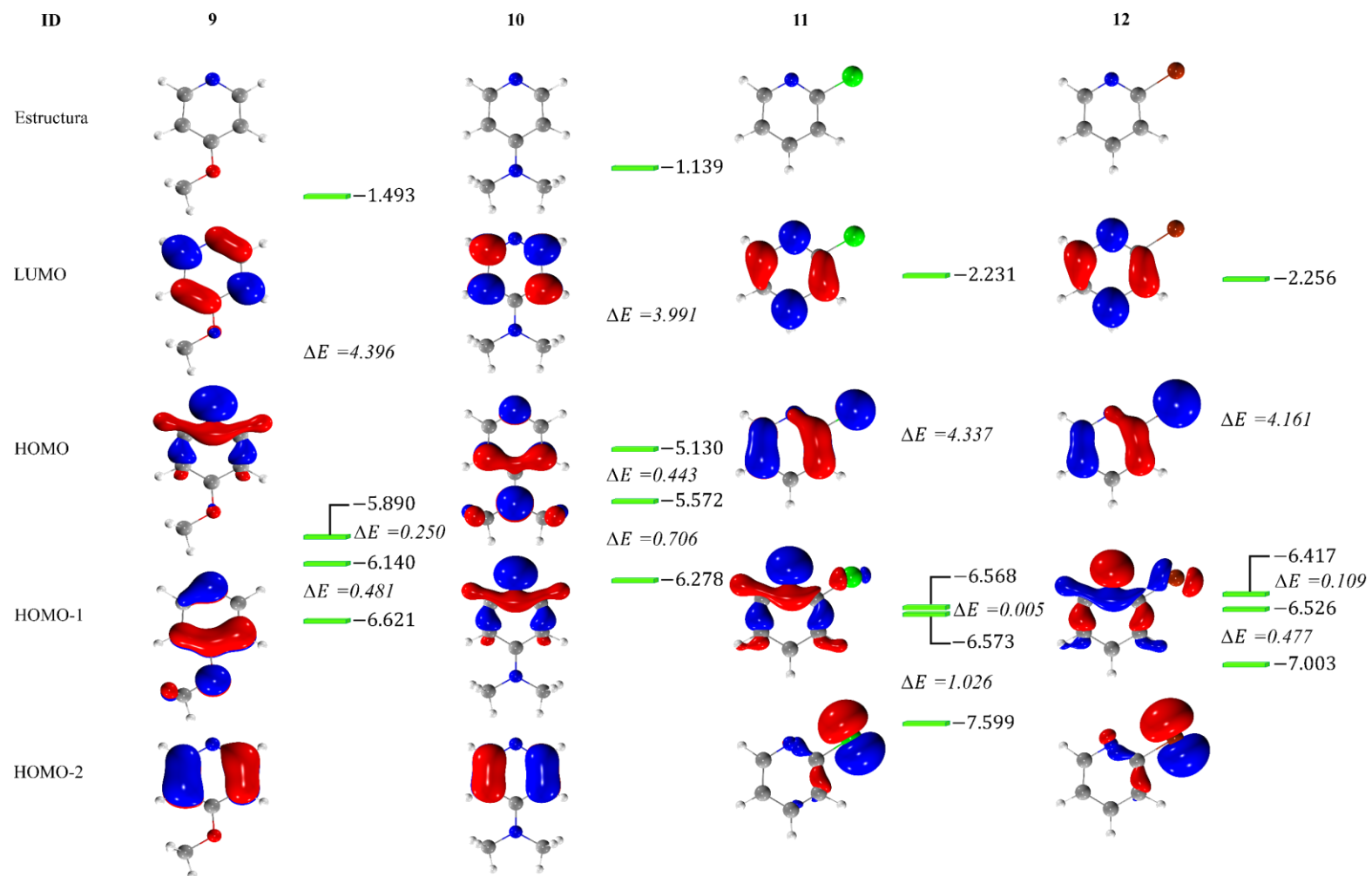


Figura 4. (continuación)

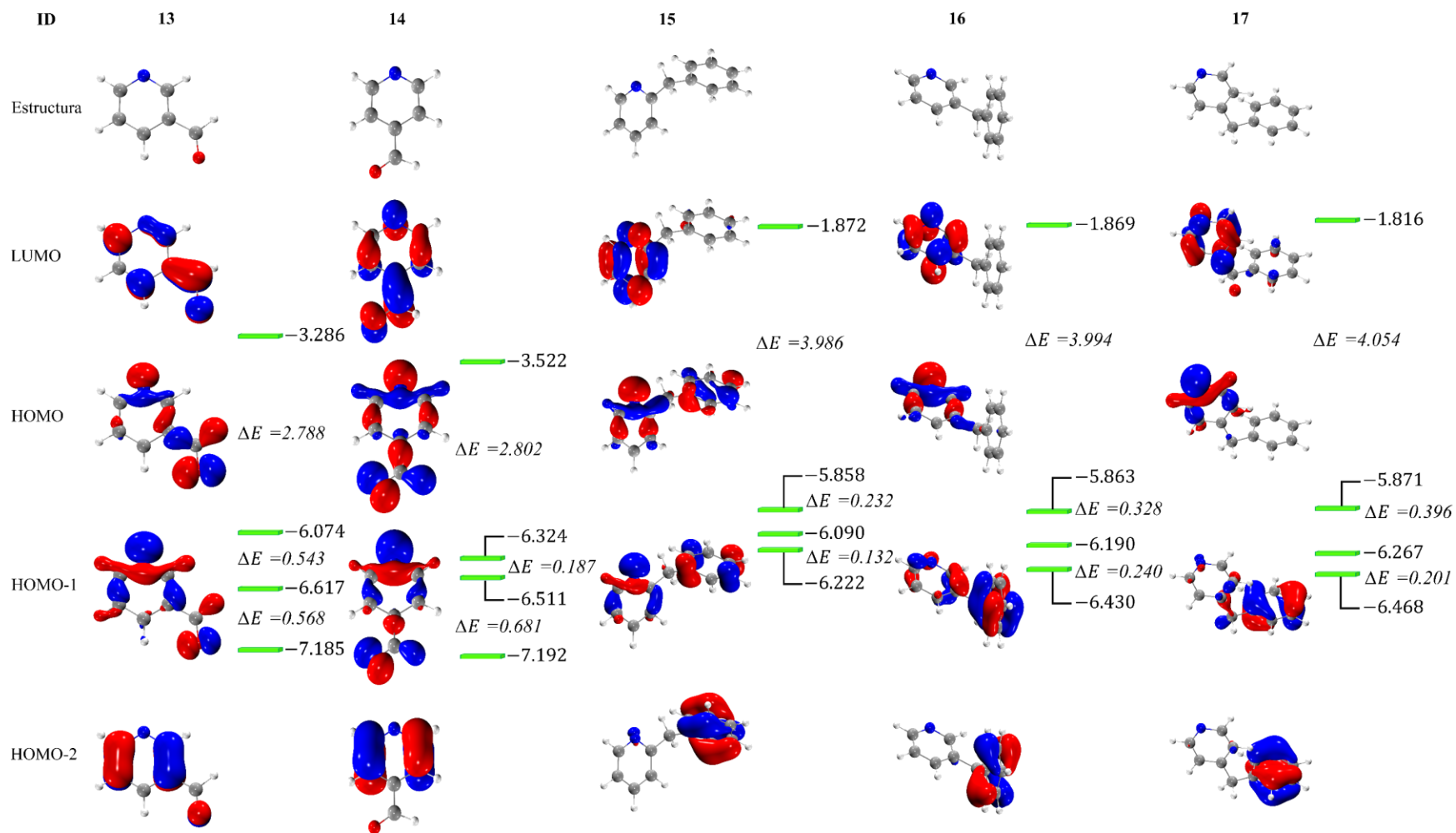


Figura 4. (continuación)

Para un análisis completo en la predicción de la reactividad química, en la **Figura 5** se examinan las funciones de Fukui y descriptor dual, a fin de elucidar los sitios que son susceptibles a ataques nucleofílicos (mostrado por f^+) y electrofílicos (mostrado por f^-). Por ejemplo, en los derivados de piridina la función de Fukui nucleofílica f^- se distribuye principalmente sobre el átomo de nitrógeno sugiriendo una buena capacidad del sistema para donar densidad carga negativa. Por otro lado, la función de Fukui electrofílica f^+ la densidad electrónica se localiza sobre algunos átomos en el anillo aromático y sobre los átomos del sustituyente, sugiriendo una reactividad diferente en estos sistemas. Por ejemplo, las moléculas 11, 13 y 14 poseen sustituyentes electroattractores y muestran mayor densidad de f^+ en el anillo aromático y en el sustituyente, lo que le propicia a la molécula mayor capacidad de estabilizar carga y sugiere un sitio alternativo para actuar como electrófilo en este tipo de sistemas. Adicionalmente, el gráfico del descriptor dual permite corroborar ambos sitios nucleofílicos y electrofílicos de una molécula. En este estudio, en el descriptor dual (Δf) se muestran en color verde los sitios electrofílicos ($\Delta f > 0$) y en color azul los sitios nucleofílicos ($\Delta f < 0$) [38].

En el mapeo del descriptor dual se observa la resultante de ambas tendencias nucleofílicas y electrofílicas, en donde se distingue la fase positiva de Δf en los carbonos del anillo, predominantemente en C₃ (el carbono opuesto al nitrógeno del anillo) de la mayoría de los compuestos ya que posee un lóbulo verde céntrico en este carbono, indicando un sitio electrófilo, mientras que la fase negativa de Δf predomina en el nitrógeno y el anillo aromático, señalando los sitios nucleófilos de los derivados de piridina.

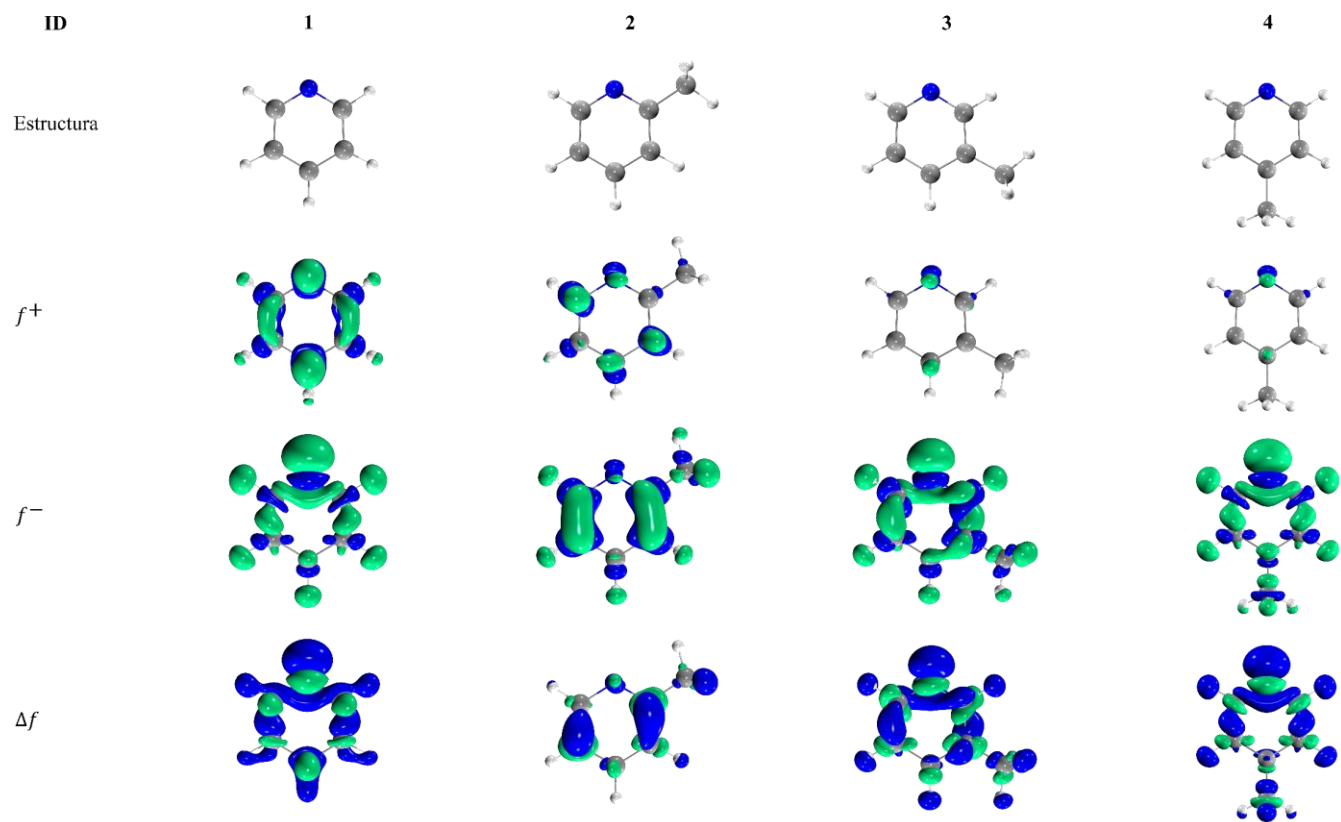


Figura 5. Estructura química y gráficos de las funciones de Fukui y descriptor dual para los derivados de piridina calculados con PBE/6-311++G**, con isovalor de 0.004. La fase positiva y negativa de las funciones se muestran en verde y azul respectivamente.

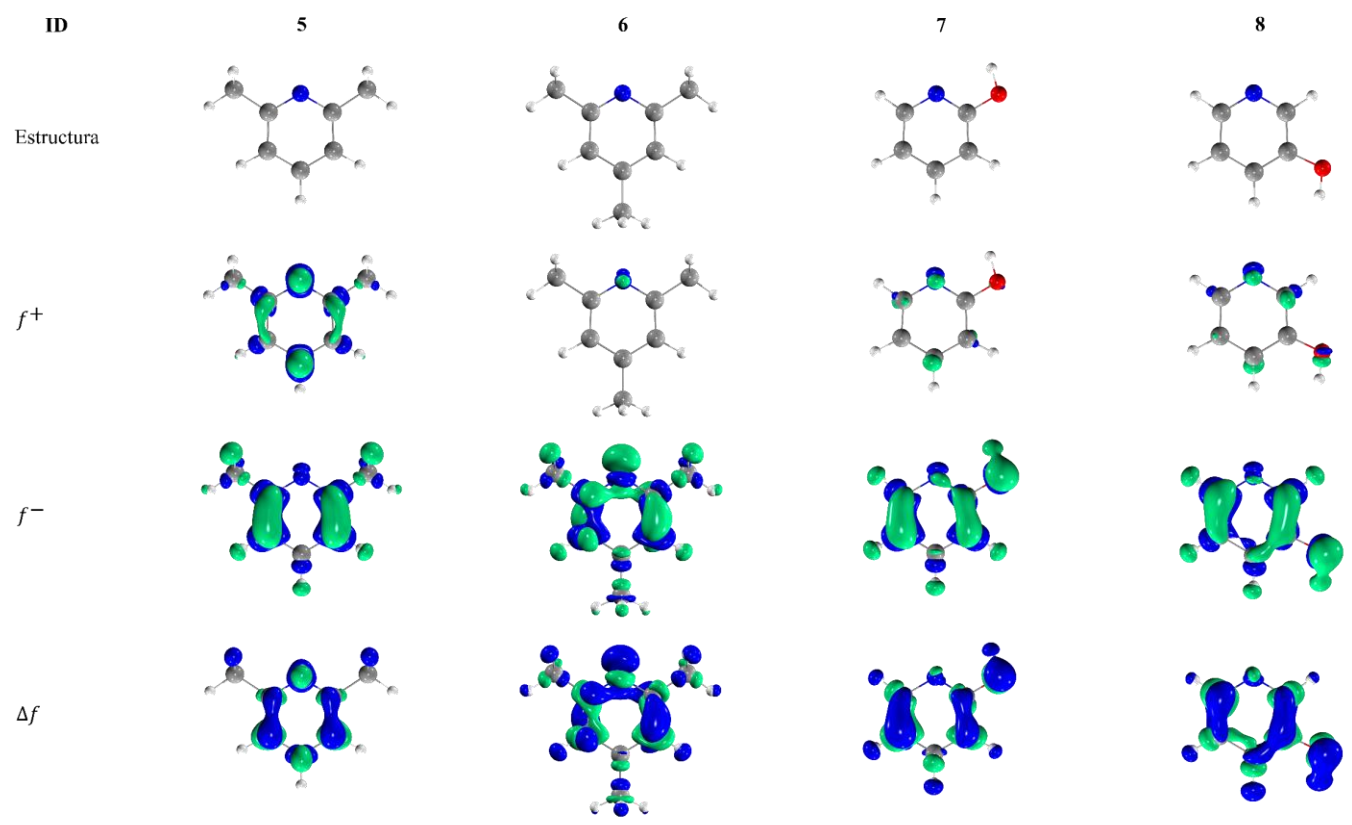


Figura 5. (continuación)

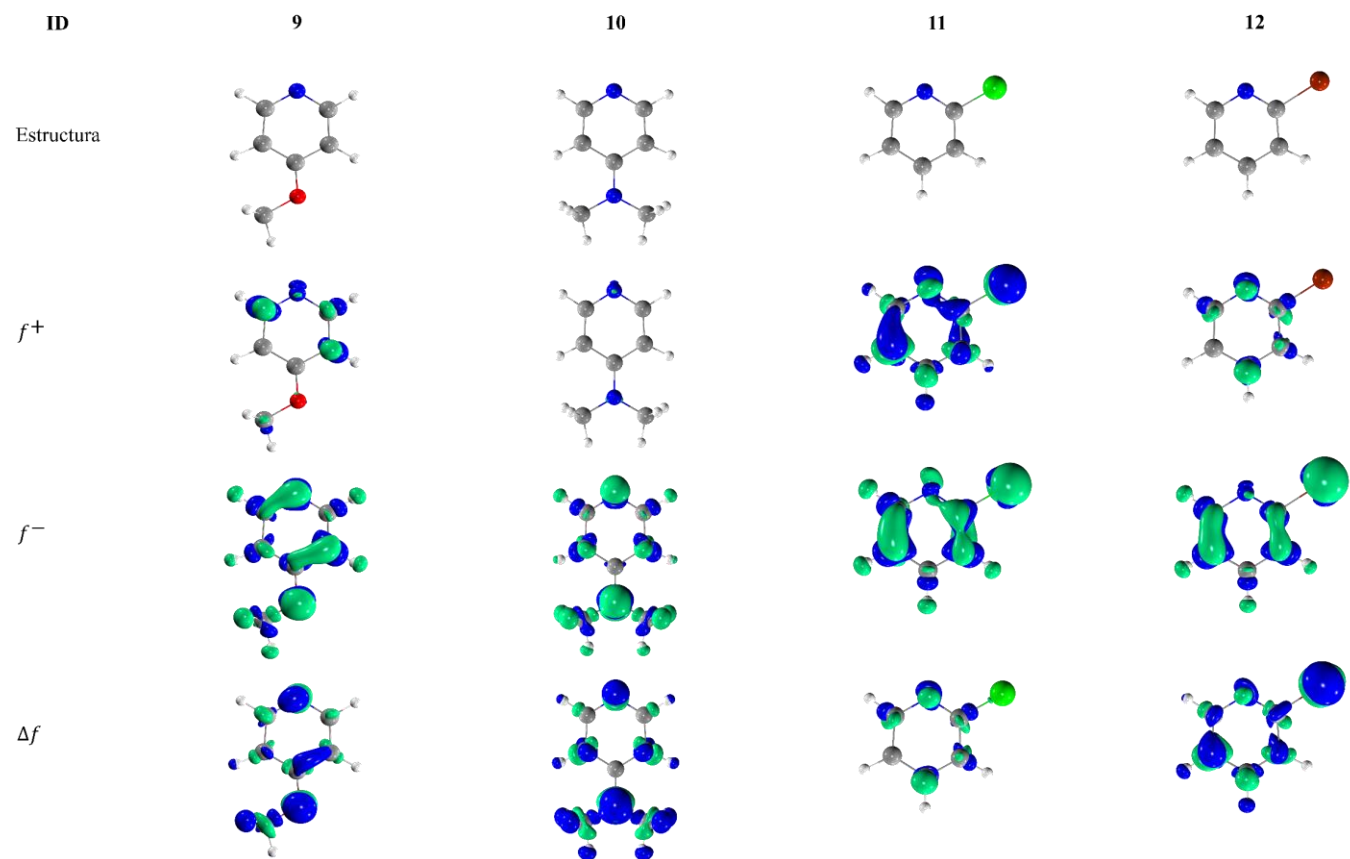


Figura 5. (continuación)

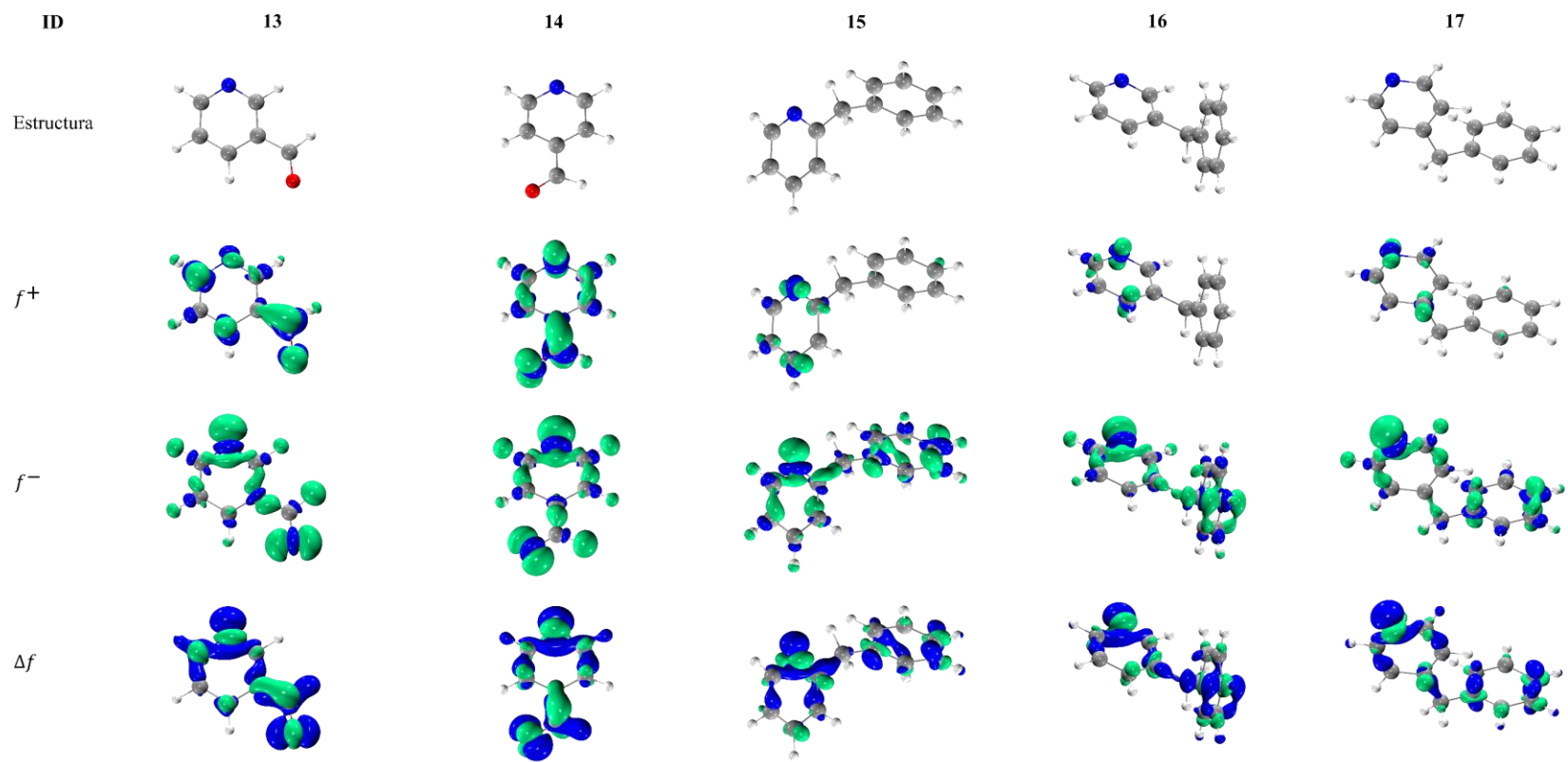


Figura 5. (continuación)

Para completar el estudio de la reactividad química de las moléculas analizadas, en la **Tabla 2** se presenta los valores del descriptor dual (Δf) para las moléculas 4, 6, 8, 9 y 10 para cada carbono del anillo con el fin de compensar la falta de visibilidad de los sitios más electrofílicos de los carbonos en el anillo que se discutieron anteriormente en el gráfico de Δf .

Tabla 2. Valores del descriptor dual (Δf) para los carbonos del anillo aromático en los derivados de piridina calculados con PBE/6-311++G**. Los valores menos negativos se indican en negritas. Las unidades son en carga elemental (e).

CARBONO	MOLÉCULAS				
	4	6	8	9	10
C1	-0.037	-0.057	-0.097	-0.0009	-0.0345
C2	-0.035	-0.072	-0.046	-0.0151	-0.0575
C3	-0.027	-0.022	-0.020	-0.0433	-0.0307
C4	-0.035	-0.071	-0.074	-0.0429	-0.0576
C5	-0.037	-0.057	-0.071	-0.0046	-0.0345

En la **Tabla 2** se puede observar que todos los valores son negativos, sin embargo, los sitios que poseen los valores menos negativos (señalado en negritas) son los sitios susceptibles para un ataque electrofílico. El sitio más electrofílico de la molécula 4, 6 y 8 es el carbono opuesto al nitrógeno en el anillo aromático (C3), mientras que para la molécula 9 son los carbonos adyacentes al nitrógeno (C1 y C5) y para la molécula 10 son los carbonos C1, C3 y C5.

En la **Figura 5** podemos notar que la densidad electrónica indica que el carácter nucleofílico y electrofílico varía según se trata del tipo de sustituyente. La forma en cómo afectan los sustituyentes a la reactividad del anillo aromático se basa en el efecto que tiene sobre la aromaticidad, es decir, su naturaleza electroaceptora o electrodonadora que ocasiona la deformación de la nube electrónica del anillo, provocando un cambio en la distribución de los orbitales frontera y, por consiguiente, la forma del gráfico de las funciones de Fukui y descriptor dual. Significa que existen efectos de deslocalización de carga que tienen los grupos funcionales donadores de electrones hacia el anillo aromático, repercutiendo en el carácter reactivo de las posiciones de los carbonos, de forma análoga a la reactividad de los bencenos

monosustituídos con grupos activantes o desactivantes *-orto* y *-para* directores (ver **Figura 6**). Este efecto se aprecia en los derivados de piridina 7, 8, 10, 11 y 12, donde se observa la modificación del orbital HOMO, debido a que los sustituyentes poseen pares de electrones libres capaces de donar parcialmente su densidad al anillo, ocasionando que las principales contribuciones al HOMO sean las posiciones adyacentes y opuestas respecto al sustituyente en el anillo. En el compuesto 9 también cuenta con un sustituyente donador de densidad y no se observa un gran cambio en el orbital HOMO, pero la función de Fukui f^- y el descriptor dual revelan que los sitios más nucleofílicos son los *-orto* y *-para* respecto al sustituyente.

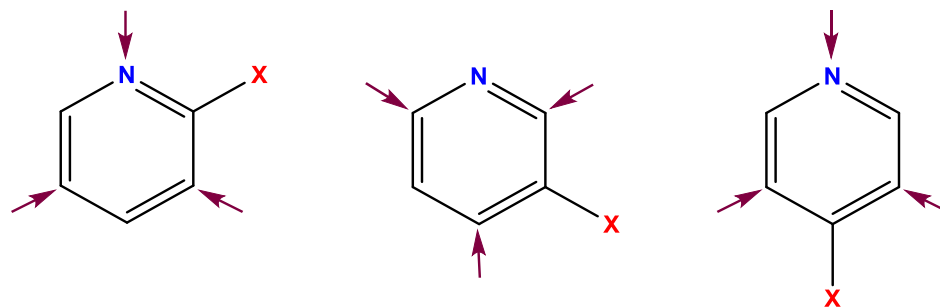


Figura 6. Sitios del anillo pirídínico donde dirigen su densidad electrónica, por efecto de resonancia, donde X representa al sustituyente donador de electrones.

En principio, las funciones de Fukui f^- y f^+ deben parecerse a los orbitales HOMO y LUMO respectivamente, pero en los derivados que no se parecen (como los compuestos 2, 3, 5, 9) es indicativo de que la relajación orbital toma importancia para la reactividad, es decir, se puede atribuir este cambio principalmente a las cercanías energéticas entre HOMO y HOMO-1.

Los compuestos 13 y 14 tienen sustituyentes electroattractores (grupos aldehído) en donde se pudo apreciar que los orbitales LUMO son distorsionados siendo atraídos en dirección al sustituyente, por otro lado, en su mapeo del descriptor dual se sigue señalando a la posición del C3 al nitrógeno como el sitio más electrófilo. Con esto se puede decir que estos sustituyentes electroaceptores no cambian significativamente las preferencias de comportamiento electrófilo o nucleófilo del anillo a comparación con la piridina. Por otra parte, los compuestos con sustituyentes electrodonadores

(compuestos 7, 8, 9, 10, 11 y 12) si cambian la tendencia reactiva, viéndose reflejado en los orbitales HOMO (en HOMO-1 para el caso del compuesto 9), en las funciones de Fukui y descriptor dual, de forma que el sustituyente dirige su densidad electrónica principalmente a las posiciones adyacentes y opuestas respecto al sustituyente en el anillo.

Para relacionar parámetros químicos con la adsorción, se determinaron algunos índices de reactividad que se presentan en la **Tabla 3**, como son; la diferencia de energía entre orbitales frontera (ΔE), afinidad electrónica (EA), potencial de ionización (IP), dureza global (η), poder electrodonador (ω^-) y electroaceptor (ω^+) y aromaticidad HOMA. Los derivados con grupos electroaceptores (compuestos 13 y 14) obtuvieron los menores valores en ΔE y dureza, valores mayores en ω^+ y ω^- , así como los más positivos de EA , sugiriendo una mayor reactividad y capacidad de estabilizar carga negativa en una transferencia de electrones metal-ligante.

Tabla 3. Energía de orbitales frontera (E_{HOMO} y E_{LUMO}), diferencia energética (ΔE), afinidad electrónica (EA), potencial de ionización (IP), dureza global (η), poder electrodonador (ω^-), poder electroaceptor (ω^+) y modelo de aromaticidad de oscilador armónico (HOMA) para los derivados de piridina calculados con PBE/6-311++G**. Las unidades son en eV y las de HOMA son adimensionales.

ID	ΔE	EA	IP	η	ω^-	ω^+	HOMA
1	4.050	-0.440	9.379	9.819	4.883	0.414	0.975
2	4.116	-0.769	9.195	9.963	4.511	0.298	0.965
3	4.081	-0.626	9.224	9.849	4.641	0.342	0.962
4	4.126	-0.404	9.188	9.592	4.806	0.414	0.965
5	4.043	-0.726	8.804	9.531	4.327	0.288	0.962
6	4.116	-0.392	8.574	8.965	4.473	0.382	0.956
7	4.090	-0.458	8.883	9.341	4.590	0.377	0.969
8	4.048	-0.254	8.879	9.133	4.763	0.451	0.967
9	4.396	-0.838	8.945	9.783	4.318	0.264	0.962
10	3.991	-0.239	7.722	7.961	4.127	0.385	0.911
11	4.337	-0.231	9.343	9.574	5.044	0.488	0.975
12	4.161	-0.193	9.134	9.327	4.960	0.490	0.974
13	2.788	0.658	8.957	8.300	5.707	0.900	0.957
14	2.802	0.867	9.139	8.272	6.044	1.041	0.967
15	3.986	-0.157	8.102	8.260	4.413	0.441	0.969
16	3.994	-0.112	8.190	8.302	4.504	0.465	0.965
17	4.054	-0.102	8.270	8.373	4.558	0.473	0.966

Por otra parte, los índices de aromaticidad cercanos a la unidad corroboran que son heterociclos aromáticos, y esta no fue modificada drásticamente por los sustituyentes en comparación al valor de la piridina. El compuesto 10 es el que obtuvo el menor valor de aromaticidad, potencial de ionización y dureza, indicando que es un compuesto menos estable y que dona con mayor facilidad su densidad electrónica. Los compuestos con menor afinidad electrónica son los 2, 5 y 9, sugiriendo una pobre capacidad para retener una carga negativa.

Los valores de dureza, potencial de ionización y afinidad electrónica son variados para los compuestos N-heterocíclicos y dependen en gran medida de la naturaleza de sus sustituyentes y al mismo tiempo de su posición en el anillo. Podemos destacar que los compuestos con sustituyentes electrodonadores fuertes (compuestos 7, 8, 9 y 10) tienden a tener menores valores de IP y ω^+ , así como EA negativos, lo que es congruente con los efectos de resonancia que pueden tener al introducir densidad electrónica al anillo aromático, puesto a que, en caso de perder un electrón, la carga se estabiliza por la donación de sus pares de electrones. Los compuestos 15, 16 y 17 tienen los menores valores de η e IP debido a que posee dos anillos aromáticos capaces de establecer una transferencia de electrones metal-ligante.

Si la eficiencia de adsorción se viera beneficiada por la transferencia de electrones del N-heterociclo hacia el cúmulo, entonces los compuestos con sustituyentes electrodonadores fuertes (como los compuestos 7, 8, 9 y 10) serán los que mejor adsorción tengan; en caso contrario, donde la donación de densidad se beneficie del cúmulo hacia el N-heterociclo, serán los compuestos con mayor EA (hacia valores positivos) los que mejor se adsorban, como son en los derivados 13 y 14 que tienen sustituyentes con grupos funcionales electroattractores, induciendo propiedades estabilizadoras en caso de recibir densidad electrónica.

3.2.2 Derivados de quinolina

Posteriormente de manera análoga a las piridinas se realiza el estudio y análisis de las quinolinas y sus derivados, esto es, las moléculas de 18 a 28 como se observa en la *Figura 7* en la cual se muestran las geometrías optimizadas, los orbitales frontera, los HOMO-1 y HOMO-2.

Con respecto a las quinolinas, se puede apreciar que el orbital HOMO no está muy presente en el átomo de nitrógeno en comparación con la piridina, sin embargo, se muestra con un comportamiento de orbital tipo π y se deslocalizado en ambos anillos. El HOMO-1 es de tipo σ y revela una reactividad en similitud a la piridina, ya que es similar a su HOMO. De la misma manera, el orbital HOMO-2 sobre el anillo piridínico es similar al HOMO-1 de la piridina, por lo que podríamos esperar que tengan sitios reactivos similares.

Los orbitales LUMO son de tipo π y se distribuye simétricamente por ambos anillos, y nuevamente tienen un gran parecido al LUMO de la piridina. Por otra parte, se nota que las diferencias de energías entre los HOMO- n son menores a comparación con las piridinas, indicando que es más probable la participación de estos orbitales en una transferencia de densidad electrónica.

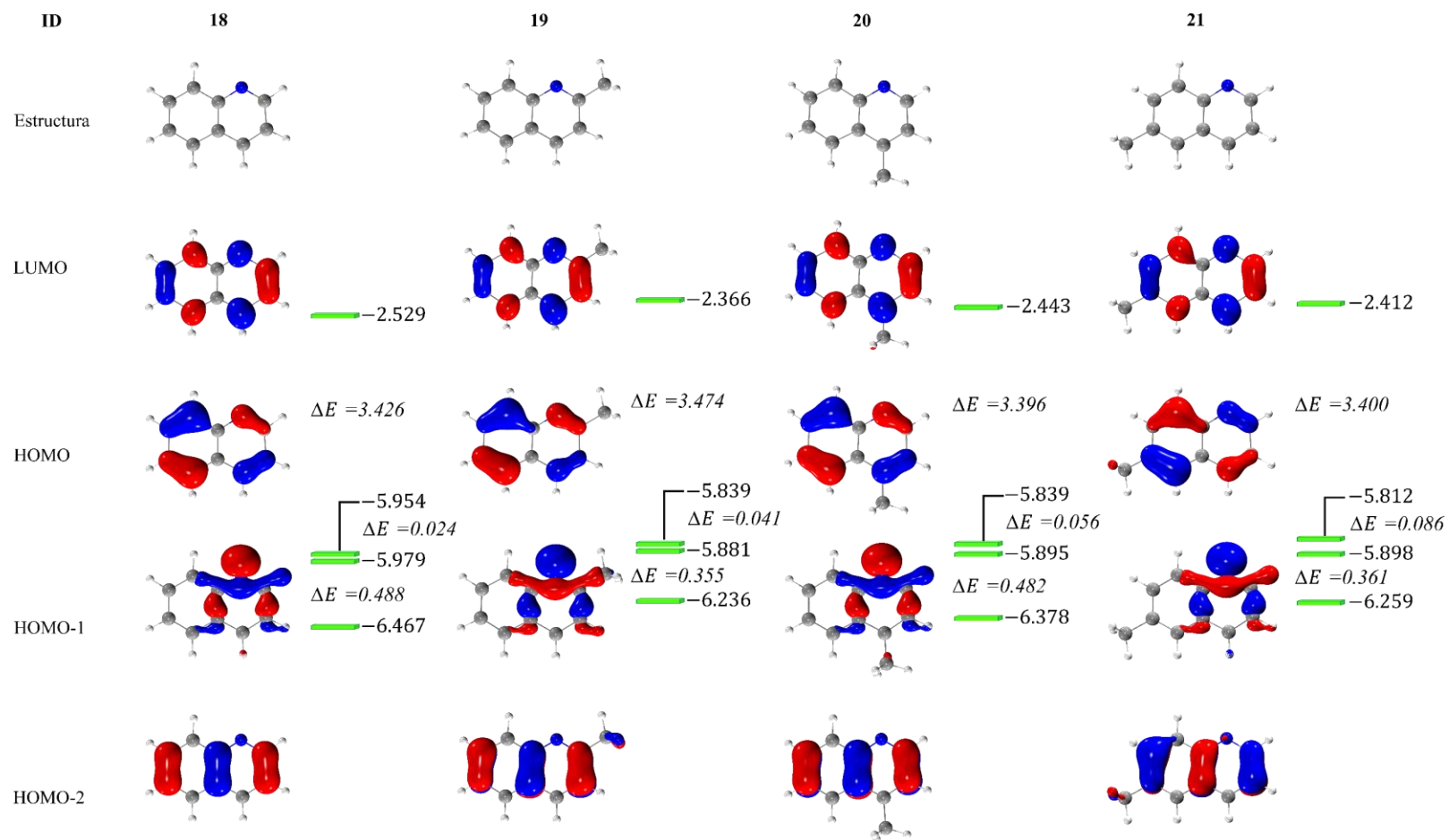


Figura 7. Estructura química, orbitales moleculares frontera, HOMO-1 y HOMO-2 para los derivados de quinolina calculados con PBE/6-311++G**, con un isovalor de 0.05. La energía de cada orbital y sus diferencias ΔE se encuentran a su derecha en orden ascendente y en unidades de eV.

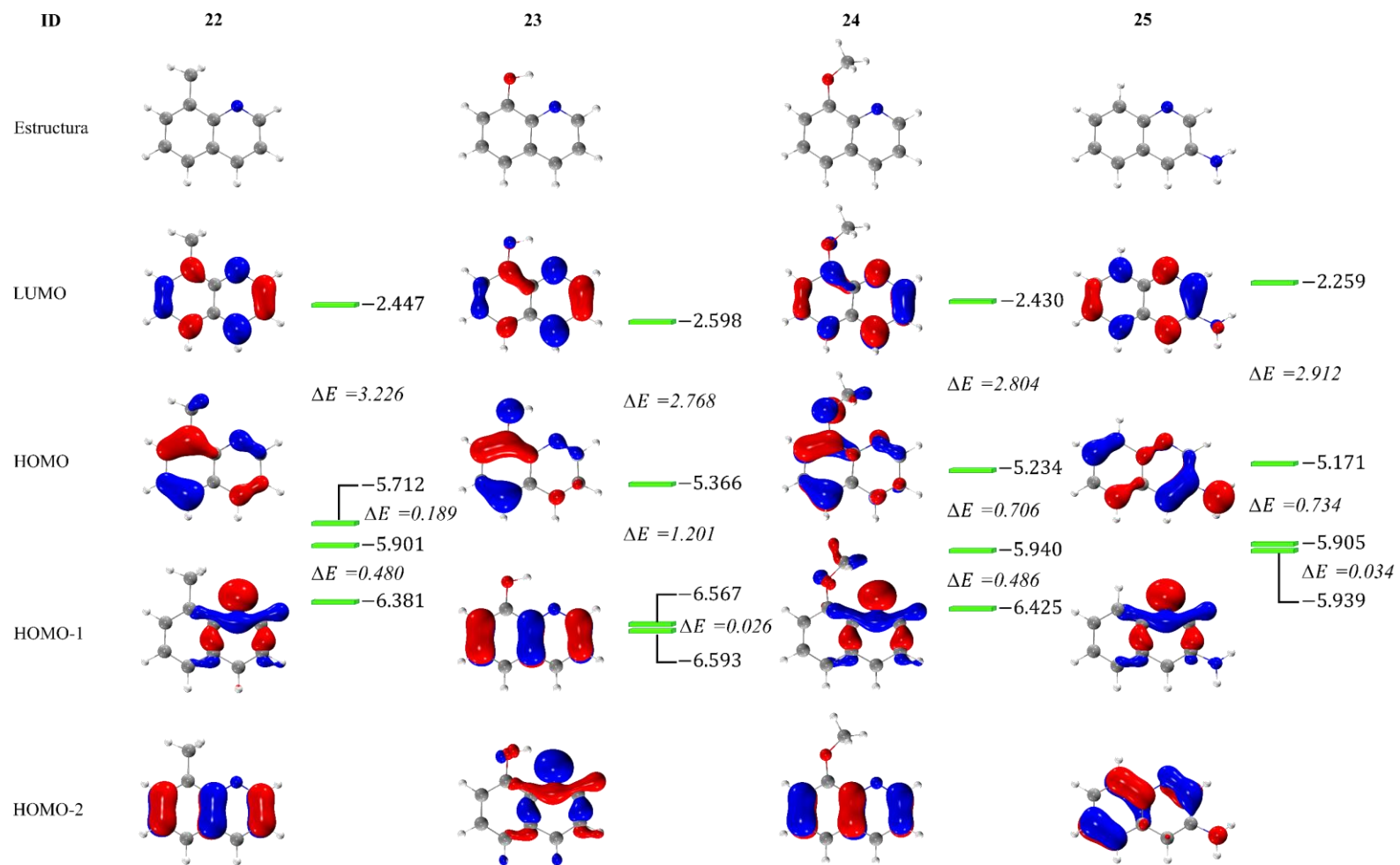


Figura 7. (continuación)

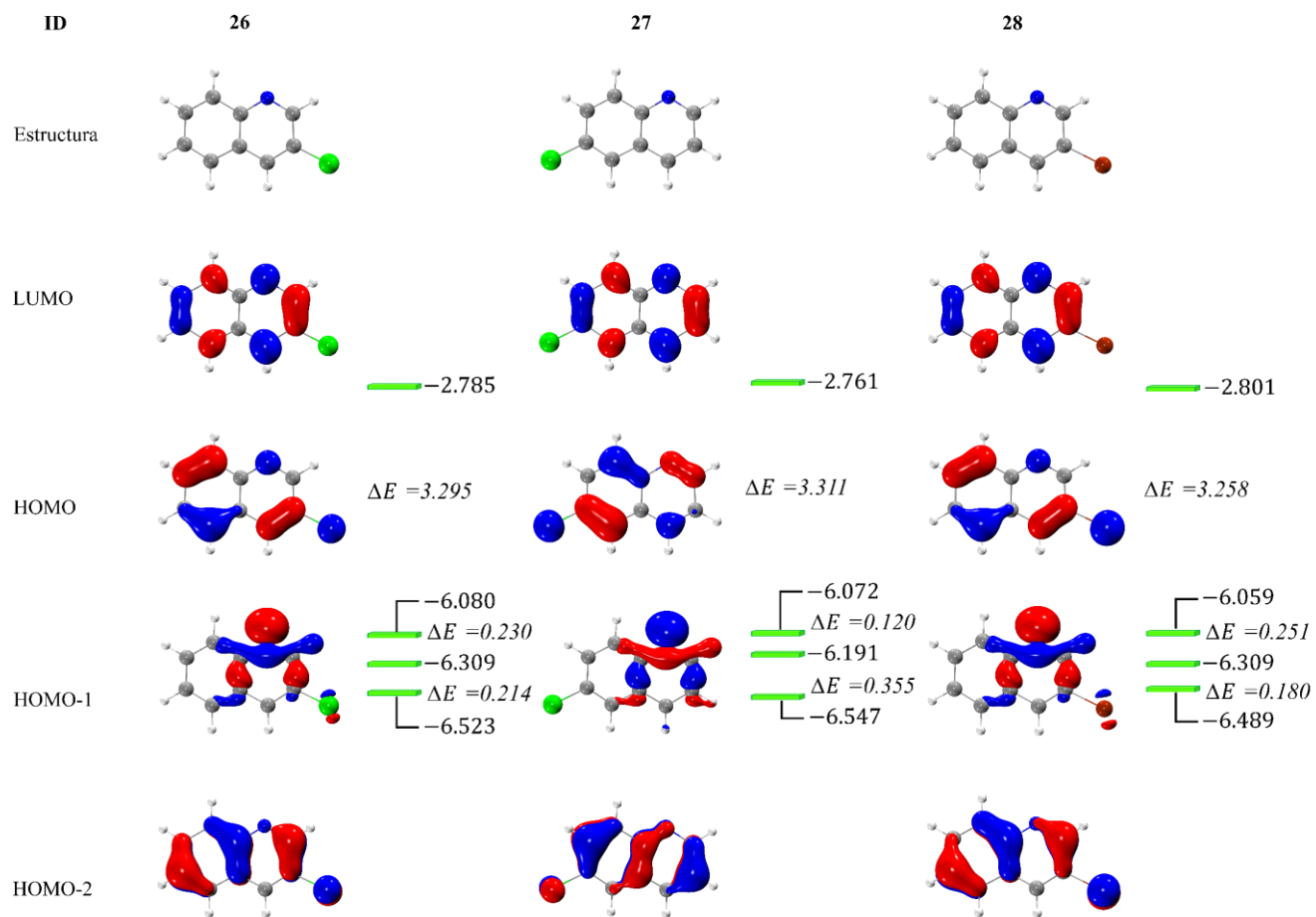


Figura 7. (continuación)

Para estos derivados no se observaron cambios significativos en la distribución de los orbitales LUMO, y en los orbitales HOMO solamente en los derivados 25 y 27 podemos notar un cambio significativo.

En la **Figura 8** se presentan los gráficos de las funciones de Fukui y descriptor dual para las quinolinas. En esta figura se observa que la función de Fukui f^- indica que los sitios más nucleofílicos del anillo son los carbonos C4, C5, C6 y C7, en lugar del nitrógeno, y este hallazgo es constatado por el descriptor dual. Además, la función de Fukui electrofílica f^+ se distribuye sobre todo el anillo en similitud a la piridina. Los sitios más electrofílicos señalados por el descriptor dual son los carbonos C1 y C3.

En comparación con la quinolina, los sustituyentes en sus derivados no perjudicaron demasiado la tendencia de sitios electrofílicos o nucleofílicos descritos por las funciones de Fukui y descriptor dual; esto sugiere que la conjugación de anillos aromáticos propicia un sistema químico cuya densidad electrónica es más difícil que sea modificada considerablemente por los sustituyentes, ya que puede distribuir la densidad en los anillos.

Existen similitudes a las piridinas en cuanto a los sitios reactivos, y es que se observa en el carbono opuesto al nitrógeno del anillo (C3) una mayor tendencia al comportamiento electrofílico que el resto de los carbonos, señalado por la densidad del descriptor dual (lóbulos verdes). Sin embargo, en los compuestos 20, 25, 26 y 28 los valores del descriptor dual en el carbono C3 no son los más positivos, sino que es la posición del carbono C1 (ver **Tabla 4**).

Tabla 4. Valores del descriptor dual para los carbonos del anillo aromático en los derivados de quinolina calculados con PBE/6-311++G**. Las unidades son en carga elemental (e).

CARBONO	MOLÉCULAS			
	20	25	26	28
C1	0.020	0.017	0.039	0.040
C2	-0.007	-0.031	-0.006	-0.003
C3	0.008	-0.026	0.021	0.025

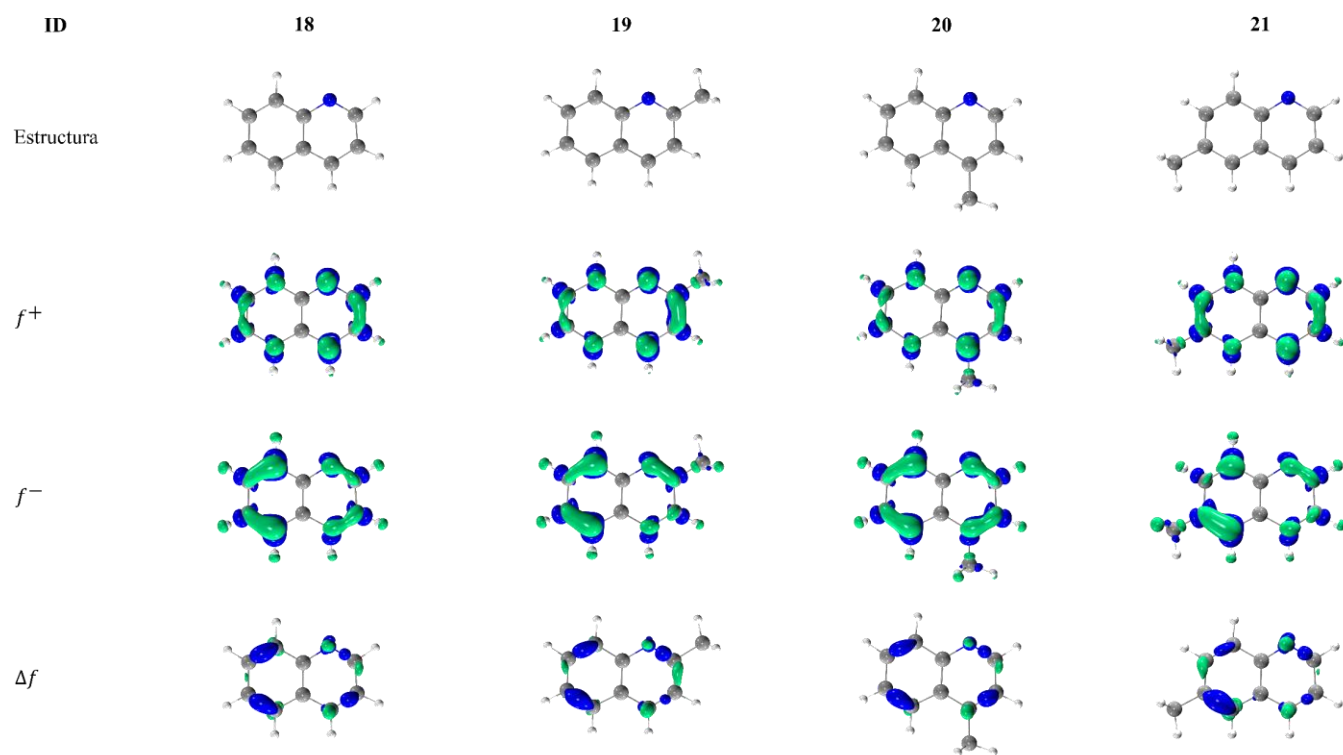


Figura 8. Estructura química y gráficos de las funciones de Fukui y descriptor dual para los derivados de quinolina calculados con PBE/6-311++G**, con isovalor de 0.004. La fase positiva y negativa de las funciones se muestran en verde y azul respectivamente.

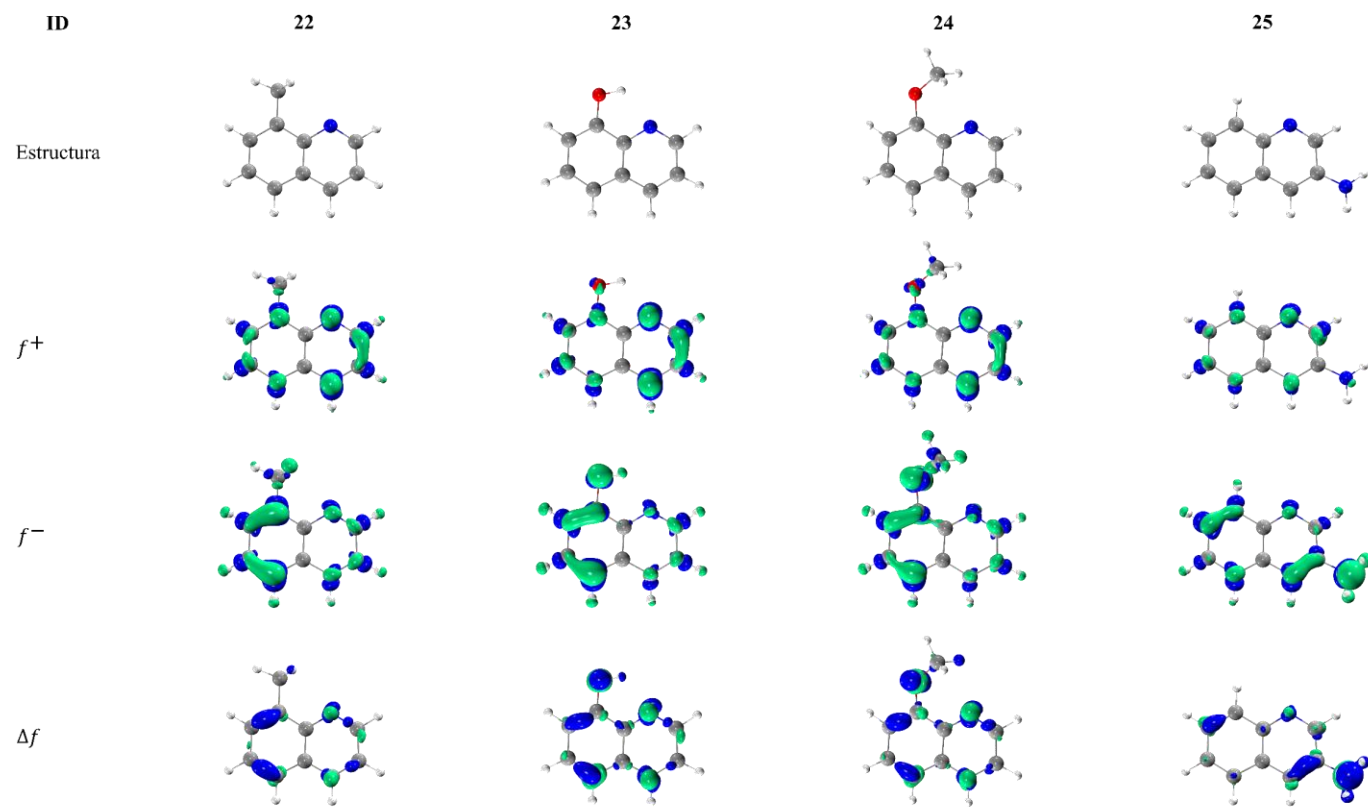


Figura 8. (continuación)

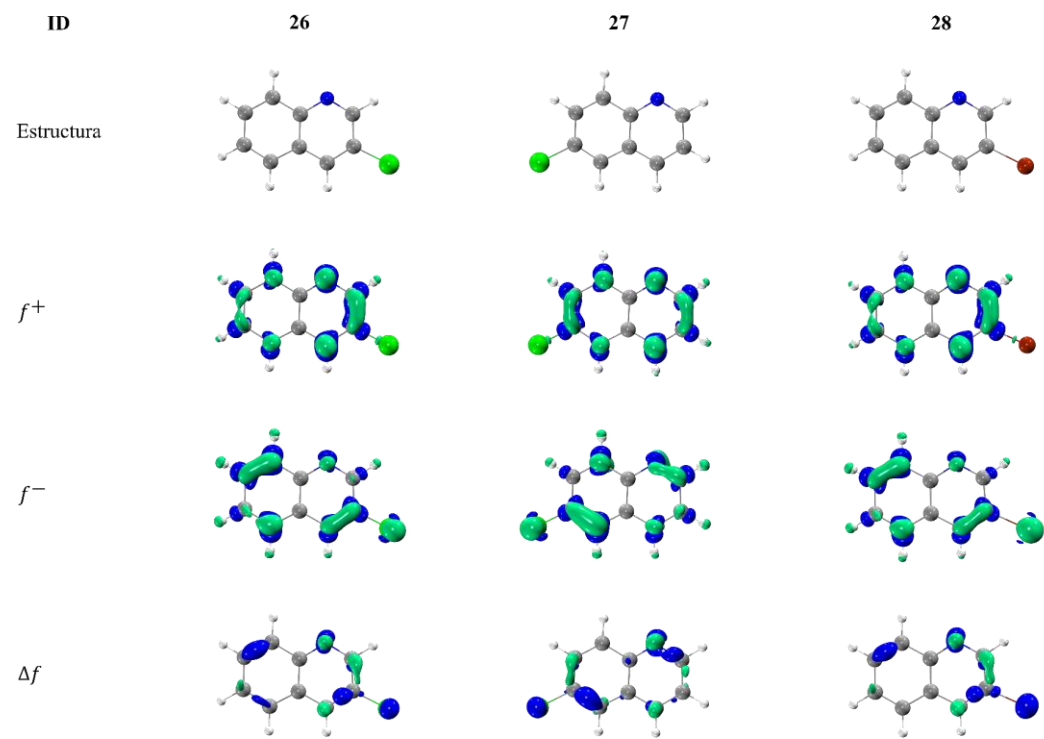


Figura 8. (continuación)

En la **Tabla 5** se muestran algunos índices de reactividad para los derivados de quinolina. En ella se nota que tanto la quinolina como sus derivados presentan menores valores en aromaticidad en comparación con las piridinas, esto denota que son compuestos menos estables, lo cual concuerda con la menor diferencia energética ΔE . Los valores de la aromaticidad no cambian significativamente entre ellos, estos oscilan entre 0.826 a 0.850. Esto se debe al tamaño del sistema aromático, la conjugación de dos anillos hace posible la reducción de los efectos de donación electrónica de los sustituyentes distribuyéndola en los anillos. Además, el costo energético positivo de todas las EA indican que tienen una mayor capacidad para estabilizar una carga negativa.

Podemos destacar que los compuestos 26, 27 y 28 obtuvieron los mayores valores de EA , ω^+ y ω^- , sugiriendo que poseen mayor capacidad de estabilizar carga en una transferencia de electrones metal–ligante. Además, los derivados 23, 24 y 25 que tienen grupos electrodonadores fuertes poseen las menores ΔE , IP , η y ω^- , sugiriendo una mayor reactividad y capacidad de transferir densidad electrónica.

Tabla 5. Energía de orbitales frontera (E_{HOMO} y E_{LUMO}), diferencia energética (ΔE), potencial de ionización (IP), afinidad electrónica (EA), dureza global (η), poder electrodonador (ω^-), poder electroaceptor (ω^+) y modelo de aromaticidad de oscilador armónico (HOMA) para los derivados de quinolina calculados con PBE/6–311++G**. Las unidades son en eV y las de HOMA son adimensionales.

ID	ΔE	EA	IP	η	ω^-	ω^+	HOMA
18	3.426	0.181	8.439	8.258	4.921	0.611	0.844
19	3.474	0.067	8.258	8.192	4.709	0.546	0.828
20	3.396	0.191	8.243	8.052	4.820	0.603	0.827
21	3.400	0.108	8.218	8.110	4.725	0.562	0.834
22	3.266	0.156	8.119	7.963	4.716	0.579	0.826
23	2.768	0.239	7.878	7.639	4.663	0.604	0.840
24	2.804	0.146	7.639	7.493	4.437	0.544	0.829
25	2.912	0.081	7.555	7.475	4.326	0.508	0.828
26	3.295	0.478	8.420	7.942	5.212	0.764	0.845
27	3.311	0.459	8.443	7.983	5.206	0.755	0.849
28	3.258	0.527	8.332	7.805	5.216	0.787	0.843

Capítulo 4. Interacción de Fe₆ con derivados de piridina y quinolina

Para hallar el modo de adsorción más estable se realizaron dinámicas moleculares entre ligante-Fe₆ las cuales confirieron las geometrías de partida que posteriormente fueron optimizadas con PBE [44] utilizando simultáneamente la base orbital 6-311++G** para los N-heterociclos y el potencial de core efectivo LanL2DZ para el cúmulo.

Los modos de adsorción que estudiamos son dos: paralelo al eje z y perpendicular al eje z, como se muestra en la **Figura 10**, donde analizamos el efecto que juega el grupo funcional en la energía de adsorción [70]. La naturaleza de los enlaces metal ligante se analizará con la teoría de átomos en moléculas AIM, para determinar el tipo de interacción ya sea covalente o no covalente (electrostáticas).

Los puntos críticos de enlace (también llamados puntos críticos de línea) son puntos en los que el valor de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ adquiere un mínimo en la trayectoria de enlace y el máximo en las dos direcciones perpendiculares [71,72], esto es una medida aproximada de la densidad electrónica acumulada (y compartida) en la ruta de enlace entre dos átomos. Estos puntos se pueden encontrar por medio del análisis topológico de la función de densidad electrónica, es decir, calculando su gradiente ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$). Sin embargo, por si sola la presencia de BCPs no siempre muestran enlaces químicos de carácter covalente, por lo que fue necesario determinar sus parámetros para caracterizarlos según la teoría QTAIM.

Por otro lado, el análisis de interacciones no covalentes (NCI) reveló la presencia de interacciones débiles (las cuales no cuentan con BCPs). Para esto, se tuvo que calcular los gradientes de densidad reducida (RDG) para señalar y discernir las interacciones débiles presentes respecto a su naturaleza química, las cuales pueden ser atracciones que tienden a un carácter covalente (fuertes), interacciones de van der Waals o repulsiones electrostáticas. Para su caracterización se realiza una trayectoria de color que hace referencia a los valores tomados por la función de densidad electrónica ($\rho(\mathbf{r})$) y el segundo valor propio más grande de la matriz hessiana de la densidad de electrones (λ_2), cuyo valor da el criterio para la distinción entre CP del tipo (3, -1) y (3, +1) (atracción y repulsión). Los valores que pueden tomar $\rho(\mathbf{r})$ y λ_2 en su respectiva

trayectoria de color se muestra en la **Figura 9**. El isovalor de la isosuperficie del RDG es de 0.3 y la trayectoria de color utilizada en VMD es de -0.04 a 0.03 .

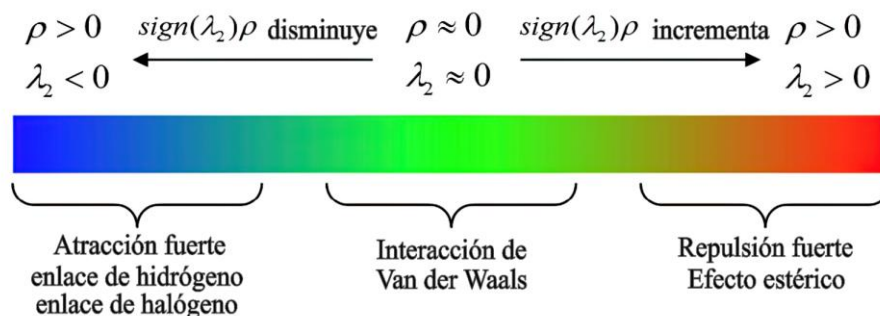


Figura 9. Trayectoria de color para el RDG, con intervalo de -0.04 a 0.03 . Imagen recuperada del manual de Multiwfn [60].

La piridina, quinolina y sus derivados presentan dos formas de adsorción química en la superficie de hierro (ver **Figura 10**); si el eje z cartesiano va de la piridina en dirección al cúmulo, entonces los modos de adsorción son; (a) paralelo al eje z , con el átomo de nitrógeno de frente al cúmulo, y (b) perpendicular al eje z , donde los enlaces π del anillo aromático interactúan con los átomos metálicos cercanos.

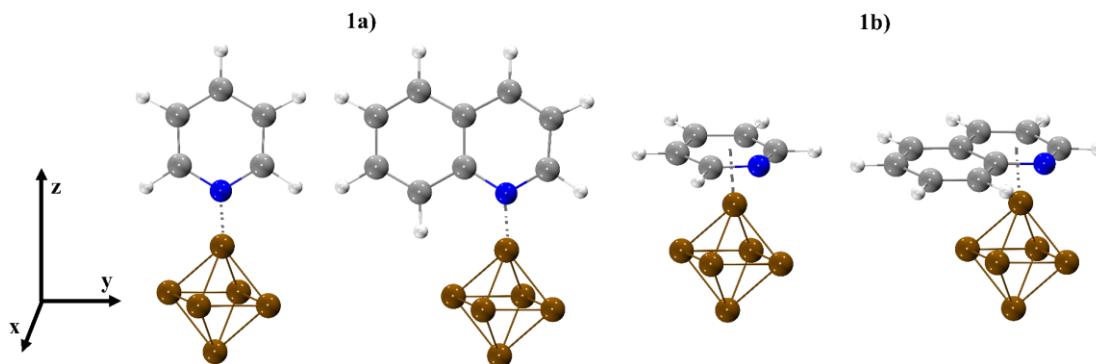


Figura 10. Interacción de la piridina y quinolina; a) paralelo al eje z , con el nitrógeno apical al cúmulo y b) perpendicular al eje z , con los anillos cercanos al cúmulo.

Inicialmente se calcularon las energías de adsorción del modo perpendicular y paralelo al eje z para la piridina, quinolina y sus derivados, resultando que la menor energía es de la interacción paralelo si comparamos los valores para la piridina en perpendicular, de -17.158 kcal/mol, y en paralelo, de -24.410 kcal/mol, mientras que la quinolina obtuvo en perpendicular -19.834 kcal/mol y en paralelo -28.093 kcal/mol, ambos con

una diferencia de aproximadamente 8 kcal/mol. Significa que la interacción Fe–N se beneficia más que la Fe–C del anillo. Sin embargo, los trabajos reportados en la literatura argumentan que las interacciones más comunes para estos N–heterociclos en superficies metálicas son las de adsorción perpendicular al eje z [35,36,42,43]. Además, del análisis de la reactividad de las moléculas aisladas se sabe que la tendencia reactiva del nitrógeno no se modifica significativamente por el efecto de los sustituyentes en el anillo, siendo que sus pares de electrones no enlazantes son los que interactúan con el cúmulo en la adsorción paralela, los cuales están en dirección perpendicular a la densidad que contribuye a la aromaticidad del anillo. Tomando esto en consideración, el presente trabajo se enfoca en analizar las interacciones C–Fe que son formados por la nube de electrones π del anillo aromático, observando cuántas forman interacciones η^z [$z = 1 - 6$], su naturaleza química de unión y el efecto que tienen los sustituyentes sobre la reactividad de estos N–heterociclos y su adsorción en el cúmulo.

Adicionalmente fueron calculadas las energías de adsorción (E_{ads}), fracción de electrones transferidos entre del N–heterociclo y el cúmulo (ΔN), el índice HOMA en la interacción ($HOMA - I$) y su diferencia entre antes y después de la interacción ($\Delta HOMA$), esto para observar en qué medida fue eficiente la adsorción de los compuestos en el cúmulo.

En cuanto al cúmulo de hierro, después de la optimización de la interacción metal–ligante, su geometría dejó de tener simetría octaédrica, acortando algunas distancias Fe–Fe, con distancias que se encuentran entre 2.51 a 2.33 Å y haciendo que los ángulos internos de las caras triangulares se redujeran aproximadamente 5°, mientras que los ángulos cuadrados internos adoptaron una geometría romboidal, se volvió un octaedro comprimido lateralmente al ápice donde se adsorbieron los compuestos.

4.1 Interacción de Fe₆ con piridina y sus derivados

En la *Figura 11* se muestra la geometría optimizada de la interacción entre los derivados de piridina con Fe₆, los puntos críticos de enlace (BCPs), el gradiente de densidad reducida (RDGs) y los orbitales moleculares del complejo, en donde se visualiza el orbital molecular enlazante en la dirección del punto crítico, que se denota como OM–BCP, y la densidad del orbital molecular enlazante en la dirección del gradiente de la densidad reducida, que se nombra como OM–RDG.

Para todos los compuestos se puede observar un alargamiento de enlaces en el anillo de entre 0.001 a 0.035 Å, producto de la coordinación metálica.

Para todos los sistemas se encontró por lo menos un BCP asociado a la interacción, la mayoría de ellos posicionados en el carbono opuesto al nitrógeno del anillo, la cual es la misma posición que se discutía en la propiedad de electrofilicidad. Las distancias de enlace C–Fe donde se encuentran los BCPs están en el intervalo de los 2.10 a 2.22 Å, esto sugiere una interacción de carácter covalente si lo comparamos con la distancia C–Fe del ferroceno (2.04 Å) [73] o la suma de las distancias de sus radios covalentes (2.08 Å) [74]. Además, podemos observar en los orbitales del complejo OM–BCP que el orbital HOMO–2 del N–heterociclo aislado fue el responsable de la formación del punto crítico (compare con la *Figura 4*), significa que se ha transferido densidad electrónica de las piridinas al cúmulo, esto se rectifica haciendo la suma de las cargas de los átomos del cúmulo y los del N–heterociclo (ver *Tabla 6*). Ambos sistemas eran inicialmente neutros en carga global, si la suma de las cargas del cúmulo, posterior a la formación del complejo, es negativa significa que se le ha transferido densidad electrónica, además, la carga del cúmulo y del ligante deben ser opuestas. Se observa que en casi todos los casos el cúmulo se obtuvo cargado negativamente, lo que indica una transferencia de electrones del ligante hacia el cúmulo, a excepción de los compuestos 13 y 14, en cuya interacción el cúmulo resultó con carga positiva, esto debido al traslape de orbitales entre el cúmulo y el grupo funcional aldehído, donde el oxígeno, al ser más electronegativo atrae la densidad electrónica hacia él, ocasionando una unión directa del oxígeno al cúmulo.

En los casos de las piridinas que no se observa la participación del HOMO-2 de la molécula aislada en la formación del BCP es porque utilizaron otros HOMO- n de menor energía, lo que beneficia la adsorción en el cúmulo, como es el caso de las moléculas 13 y 14, en que se utilizaron los HOMO-3 para la formación del BCP.

Tabla 6. Suma de las cargas (q) de los átomos del cúmulo (Fe_6) y del ligante (M). Las unidades son en carga elemental (e).

ID	$q Fe_6$	$q M$	ID	$q Fe_6$	$q M$
1	-0.118	0.119	10	-0.208	0.209
2	-0.137	0.137	11	-0.083	0.084
3	-0.136	0.137	12	-0.078	0.080
4	-0.147	0.148	13	0.073	-0.071
5	-0.150	0.151	14	0.109	-0.107
6	-0.179	0.180	15	-0.301	0.303
7	-0.111	0.111	16	-0.205	0.208
8	-0.132	0.134	17	-0.287	0.287
9	-0.163	0.164			

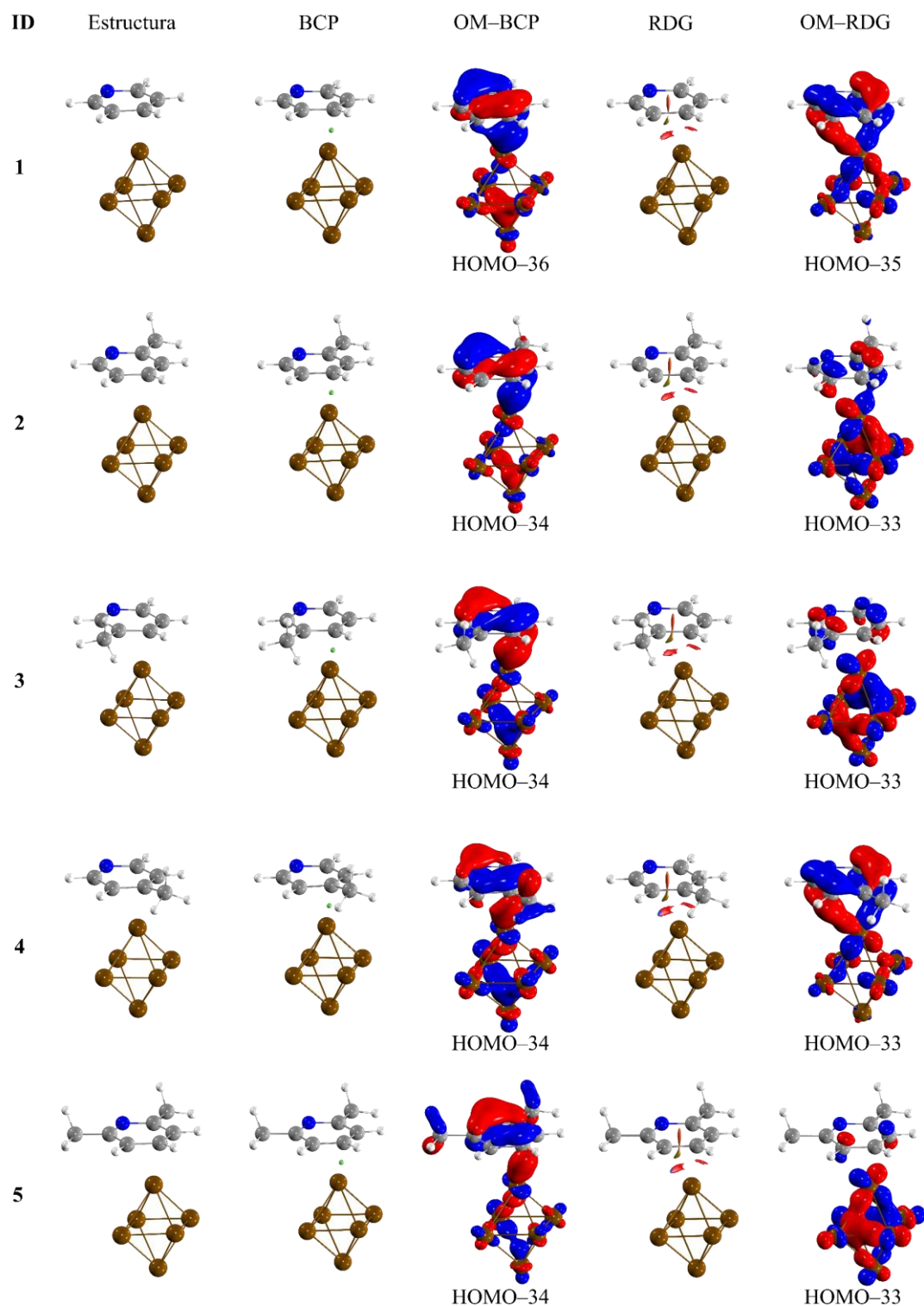


Figura 11. Estructura química, puntos críticos de enlace (BCPs), gradiente de densidad reducida (RDG) y sus orbitales moleculares que los originan (OM-BCP y OM-RDG), para los derivados de piridina calculados con PBE base orbital 6-311++G** para el N-heterociclo y LanL2DZ para el cúmulo, con un isovalor de 0.3 para el RDG, con trayectoria de color de -0.04 a 0.03.

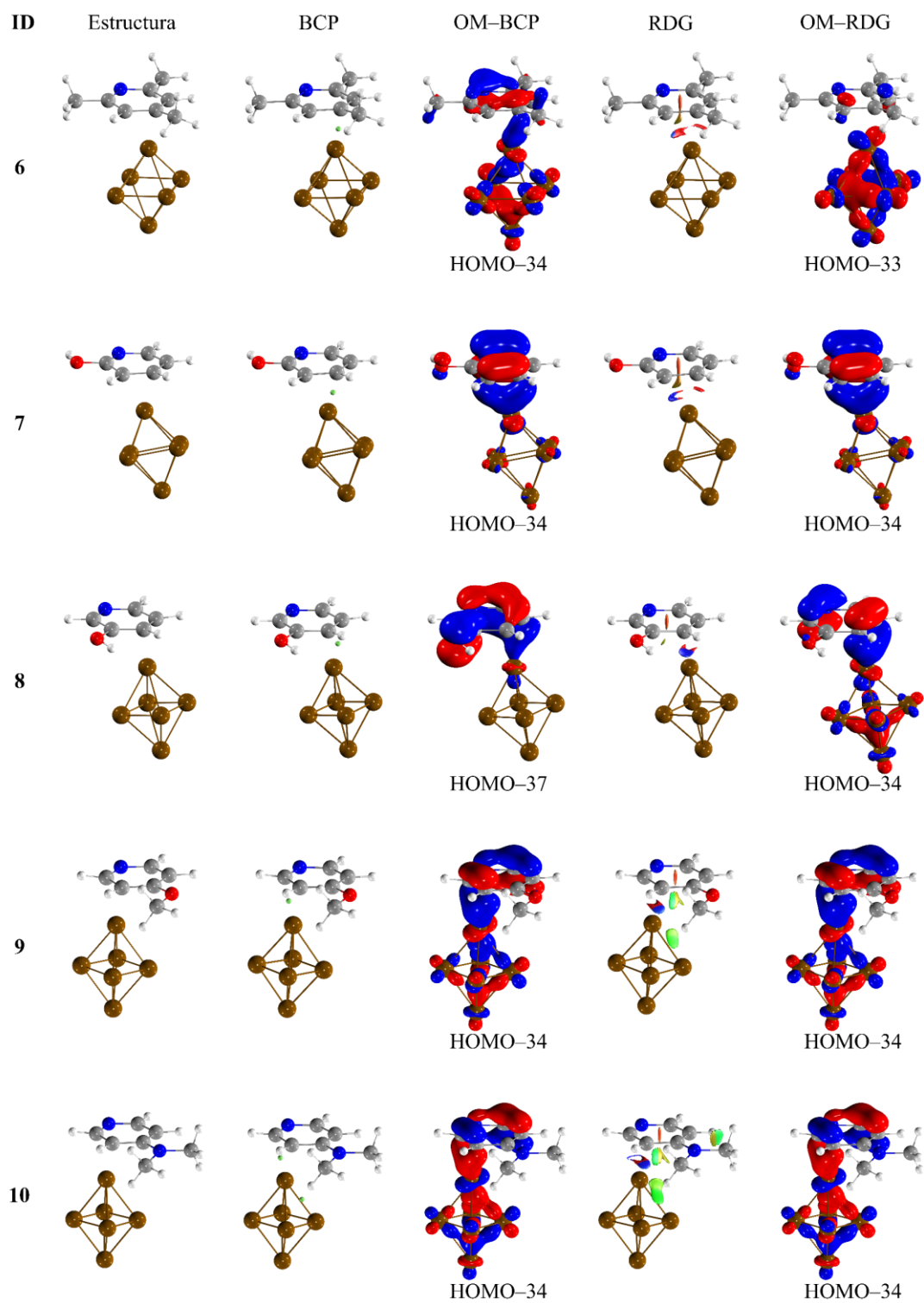


Figura 11. (continuación)

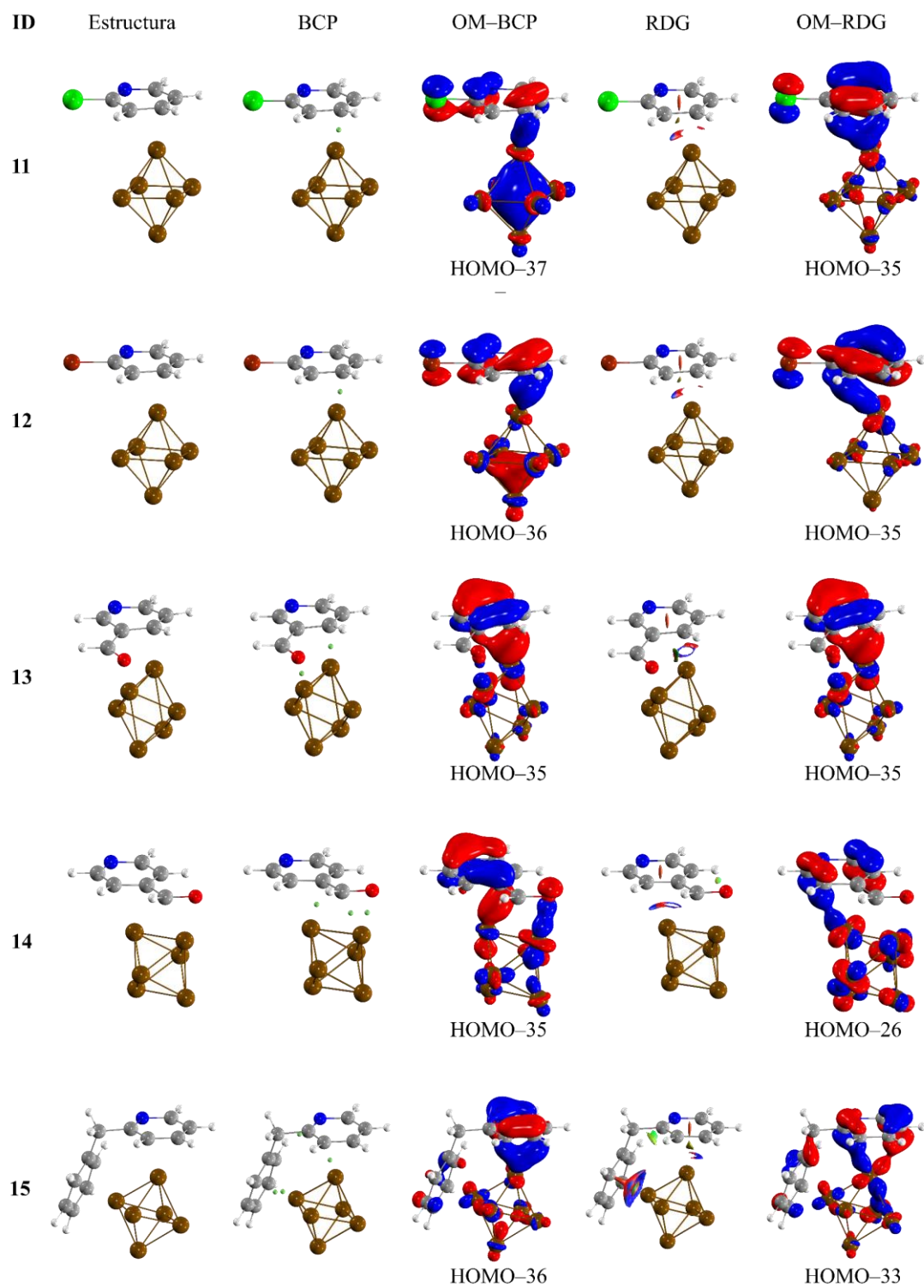


Figura 11. (continuación)

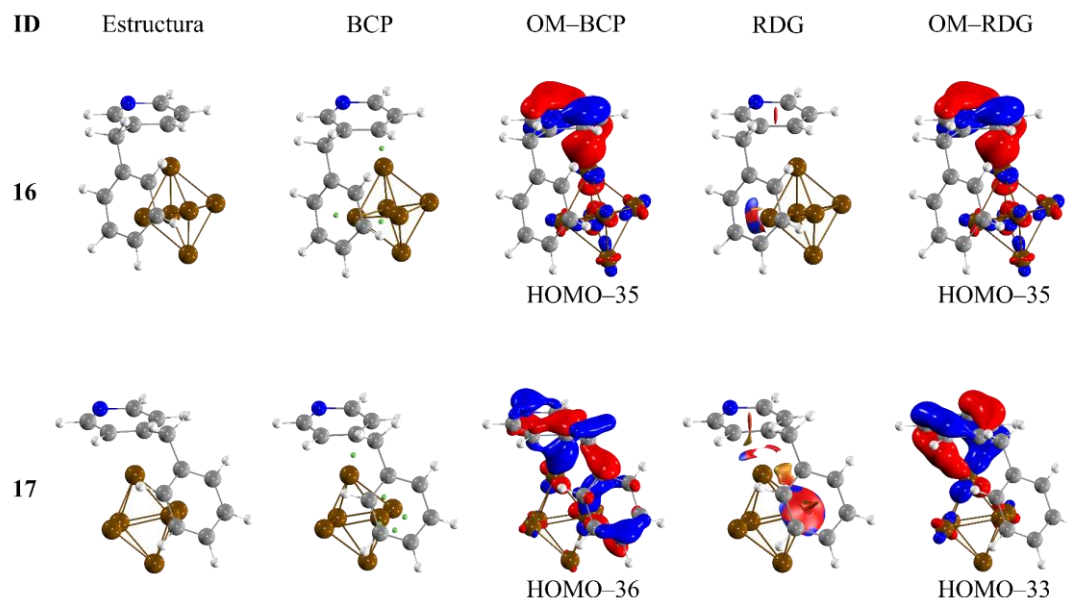


Figura 11. (continuación)

Para una mejor caracterización de estos BCPs, se presenta en la **Tabla 7** sus parámetros topológicos, como son; la densidad electrónica ($\rho(\mathbf{r})$), su laplaciano ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), densidad de energía cinética ($G(\mathbf{r})$), densidad de energía potencial ($V(\mathbf{r})$) y densidad de energía total ($H(\mathbf{r})$). Lo primero que se puede observar es que todos los BCPs presentan valores bajos de densidad electrónica, que van de 0.05 a 0.08, y valores positivos para su laplaciano, en el intervalo de 0.19 a 0.21, lo cual indica una predominante contribución de la energía cinética y curvatura positiva (convexa) de $\rho(\mathbf{r})$ a lo largo de la trayectoria de enlace y curvatura negativa perpendicular a ella, esto es una característica de las interacciones de capa cerrada [72].

Tabla 7. Parámetros topológicos para los BCPs de los enlaces C-Fe de menor distancia para los derivados de piridina calculados con PBE base orbital 6-311++G** para el N-heterociclo y LanL2DZ para el hierro. Las unidades son en u.a.

ID	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	$-G/V$
1	0.071	0.201	0.063	-0.075	-0.012	0.834
2	0.070	0.202	0.062	-0.074	-0.012	0.841
3	0.068	0.200	0.061	-0.072	-0.011	0.848
4	0.066	0.197	0.059	-0.069	-0.010	0.858
5	0.070	0.203	0.063	-0.075	-0.012	0.839
6	0.065	0.198	0.059	-0.068	-0.009	0.864

7	0.068	0.210	0.063	-0.073	-0.010	0.859
8	0.063	0.199	0.058	-0.066	-0.008	0.874
9	0.062	0.188	0.055	-0.063	-0.008	0.874
10	0.059	0.194	0.055	-0.061	-0.006	0.896
11	0.075	0.204	0.065	-0.080	-0.015	0.818
12	0.075	0.204	0.066	-0.081	-0.015	0.817
13	0.058	0.183	0.052	-0.058	-0.006	0.892
14	0.058	0.188	0.053	-0.059	-0.006	0.901
15	0.064	0.205	0.060	-0.068	-0.009	0.875
16	0.069	0.209	0.063	-0.074	-0.011	0.851
17	0.064	0.198	0.058	-0.067	-0.009	0.872

Se puede notar que la densidad de energía total es negativa para todas las interacciones ($H(\mathbf{r}) < 0$), esto significa que los electrones en los BCPs están estabilizados en la región, lo que apoya la presencia de una interacción de carácter covalente. Adicionalmente fue calculada la relación $-G/V$ como un indicador auxiliar del tipo de interacción presente en los BCPs [75]. De forma general, los valores mayores a 1 indican interacción no covalente y decrecen la unidad conforme se vuelven más covalentes. Los valores calculados para las piridinas se encuentran en el intervalo de 0.81 a 0.91, por lo que podemos considerar que la naturaleza de los BCPs es parcialmente covalente y parcialmente electrostática, congruente con las observaciones de las distancias de enlace y con la suma de las cargas de los átomos del cúmulo y del ligante.

Por otra parte, se comprobó la presencia de interacciones más débiles (NCI) por medio del cálculo de los RDGs. En la misma **Figura 11** se nota que los derivados de piridina poseen interacciones no covalentes en uno o ambos carbonos vecinales al que posee el BCP, mostrándose la característica isosuperficie en forma de hojuela entre C-Fe cuya coloración azulada muestra una atracción fuerte según la trayectoria de color utilizada (ver **Figura 9**). Las distancias encontradas C-Fe que poseen estas NCIs oscilan entre 2.30 a 2.44 Å. Adicionalmente, en los orbitales del complejo OM-RDG podemos observar que el orbital HOMO-1 del N-heterociclo aislado fue el responsable de la formación de la isosuperficie en el del RDG (compare con la **Figura 4**), respaldando la transferencia electrónica de las piridinas al cúmulo. En los casos en que no fue el

HOMO-1 quien forma la isosuperficie del RDG, fueron otros orbitales de menor energía, no obstante, cabe aclarar que todos los orbitales moleculares de las piridinas aisladas que formaron los BCPs en el complejo son de menor energía que los que forman los RDGs.

En la **Tabla 8** se presentan las distancias C-Fe, energías de adsorción, la fracción de electrones transferidos del N-heterociclo al cúmulo y los índices de aromaticidad. Los valores de $HOMA - I$ y $\Delta HOMA$ muestran que los anillos disminuyeron su aromaticidad luego de la interacción (valor negativo en $\Delta HOMA$), como producto de la coordinación metálica. Por otro lado, las piridinas mostraron valores de ΔN negativos, lo indica una transferencia de electrones desde el cúmulo de hierro hacia las piridinas, esto podría respaldar el hallazgo del carácter electrofílico de los sitios en que se forma un punto crítico para la mayoría de las piridinas, sin embargo, solamente se observaron orbitales moleculares ocupados de las moléculas aisladas formando traslape de orbitales con el cúmulo, por lo que contradice el comportamiento reactivo indicado por los valores de ΔN y también por el descriptor dual. Esto se puede justificar debido a que estos descriptores son de reactividad global y en los sistemas de complejos de capa abierta la reactividad no se guía por las clásicas interacciones HOMO-LUMO como en los sistemas orgánicos; las funciones de Fukui se basan más que nada en los orbitales frontera y en algunos cercanos en energía, en estos sistemas los orbitales π son los de mayor interés y se encuentran en niveles de energía más bajos. Además, en el cúmulo de Fe_6 existen 20 electrones desapareados en el sistema, estos orbitales semillenos son más reactivos y tienen menor diferencia en energía con los orbitales HOMO- n , haciendo más probable su traslape para formar interacciones atractivas, por lo que la selección del sitio de adsorción más favorable del ápice del cúmulo en el anillo aromático se basa en la forma orbital y cercanías energéticas HOMO- n con los orbitales semillenos del cúmulo, es por esto que se observa diversas formas de los orbitales sobre el cúmulo en los complejos, porque hay varios orbitales semillenos con los que se forman las interacciones metal-ligante.

Los compuestos que obtuvieron la menor energía de adsorción fueron los 13, 14, 15, 16 y 17, esto se debe a que estos grupos funcionales también se adsorbieron en el cúmulo, formando BCPs o interacciones de menor fuerza mostradas por los RDG. Los sustituyentes bencilo formaron interacciones η^6 , mejorando notablemente la eficiencia de adsorción y la transferencia de electrones del compuesto hacia el cúmulo.

Tabla 8. Distancias de unión C–Fe, valores de la energía de adsorción (E_{ads}) fracción de electrones transferidos del compuesto al cúmulo de Fe (ΔN), modelo de aromaticidad de oscilador armónico ($HOMA-I$) para el anillo aromático y la diferencia entre HOMAs antes y después de la interacción ($\Delta HOMA$) para los derivados de piridina calculados con PBE base orbital 6–311++G** para el N–heterociclo y LanL2DZ para el hierro. Unidades en eV.

ID	d_{C-Fe}	E_{ads}	ΔN	$HOMA - I$	$\Delta HOMA$
1	2.128	-0.744	-0.030	0.857	-0.118
2	2.135	-0.802	-0.022	0.851	-0.114
3	2.148	-0.799	-0.025	0.841	-0.122
4	2.163	-0.791	-0.028	0.836	-0.129
5	2.131	-0.853	-0.017	0.847	-0.115
6	2.168	-0.897	-0.019	0.830	-0.126
7	2.144	-0.709	-0.023	0.819	-0.150
8	2.179	-0.764	-0.026	0.849	-0.118
9	2.187	-0.748	-0.017	0.873	-0.089
10	2.207	-0.844	-0.008	0.816	-0.095
11	2.107	-0.759	-0.033	0.841	-0.134
12	2.106	-0.750	-0.031	0.833	-0.141
13	2.214	-1.332	-0.045	0.771	-0.186
14	2.207	-1.397	-0.052	0.843	-0.125
15	2.178	-1.171	-0.016	0.820	-0.149
16	2.144	-0.959	-0.018	0.794	-0.170
17	2.177	-1.115	-0.020	0.806	-0.161

En algunos casos se presentaron interacciones intermoleculares débiles C–H, O–H y Fe–H, como es en los complejos 8, 9, 10, 13, 14 y 15. El color de las isosuperficies de los RDGs indican que se tratan de interacciones de van der Waals.

4.2 Interacción de Fe₆ con quinolina y sus derivados

En cuanto a los derivados de quinolina, en la *Figura 12* se muestra la estructura optimizada de la interacción con el Fe₆, los BCPs, RDGs y los orbitales moleculares del complejo en donde se visualiza el orbital molecular enlazante en la dirección del punto crítico (OM–BCP) y del RDG (OM–RDG). Lo primero que se observa es un alargamiento de enlace C–C en los anillos de entre 0.001 a 0.06 Å debido a la coordinación metálica.

Para todos los sistemas se obtuvo como sitio preferible de adsorción al carbono C3 en la que se observa un BCP asociado a esta interacción, uno de los sitios más electrófilos de las quinolinas. La distancia de enlace C–Fe en los BCPs están entre 2.1 a 2.17 Å, sugiriendo nuevamente un carácter covalente en la interacción. En el caso del compuesto 25 se obtuvo dos BCPs entre C–Fe, con distancias de 2.11 y 2.12 Å, y uno Br–Fe. Adicionalmente, los OM–BCP demuestran el traslape orbital metal–ligante en la trayectoria de los puntos críticos; en ellos no se observa la participación de los orbitales HOMO, HOMO–1 ni HOMO–2 de las quinolinas aisladas a pesar de ser tipo π la mayoría de ellos, en su lugar se utilizaron orbitales de menor energía. Esto respalda la importancia de los orbitales moleculares semillenos del cúmulo en su reactividad como electrófilo, el uso de estos orbitales permite formar interacciones de menor energía mediante su traslape con otros orbitales HOMO–*n* de los N–heterociclos.

Estos resultados son similares a los que se obtienen para la adsorción de las piridinas, siendo preferidos los sitios caracterizados como electrófilos para formar los BCPs con el cúmulo, aunque, nuevamente, existe transferencia de densidad electrónica del ligante hacia el cúmulo, mostrado por la suma de las cargas de los átomos del cúmulo y del ligante (ver *Tabla 9*), en donde se muestra que el cúmulo de hierro queda cargado negativamente luego de la interacción con la quinolina y sus derivados.

Tabla 9. Suma de las cargas (q) de los átomos del cúmulo (Fe_6) y del ligante (M). Las unidades son en carga elemental (e).

ID	$q Fe_6$	$q M$	ID	$q Fe_6$	$q M$
18	-0.073	0.074	24	-0.099	0.100
19	-0.046	0.048	25	-0.103	0.105
20	-0.085	0.086	26	-0.165	0.167
21	-0.063	0.063	27	-0.066	0.067
22	-0.077	0.079	28	-0.065	0.067
23	-0.085	0.086			

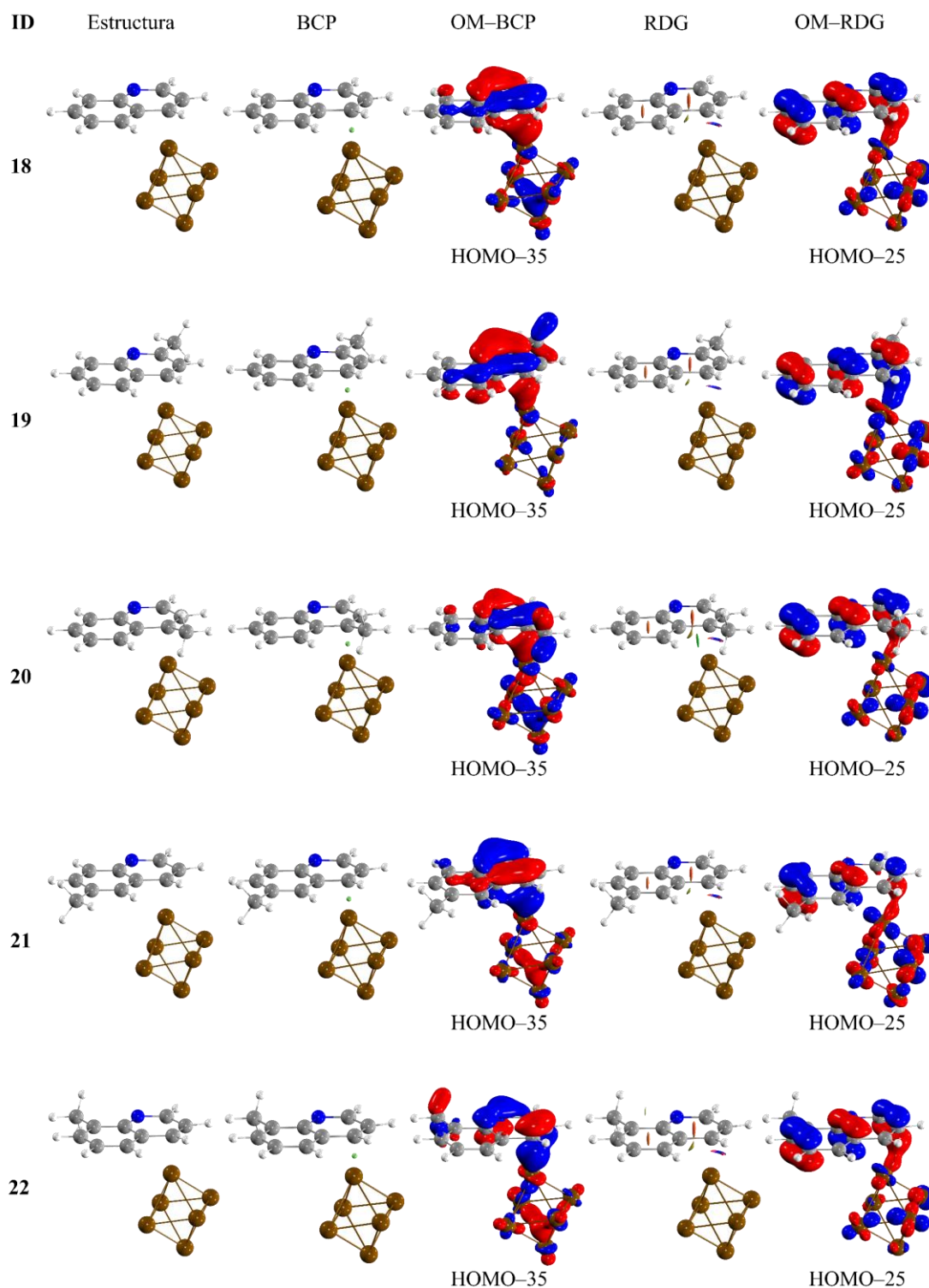


Figura 12. Estructura química, puntos críticos de enlace (BCPs), gradiente de densidad reducida (RDG) y sus orbitales moleculares que los originan (OM-BCP y OM-RDG), para los derivados de quinolina calculados con PBE base orbital 6-311++G** para el N-heterociclo y LanL2DZ para el cúmulo, con un isovalor de 0.3 para el RDG, con trayectoria de color de -0.04 a 0.03.

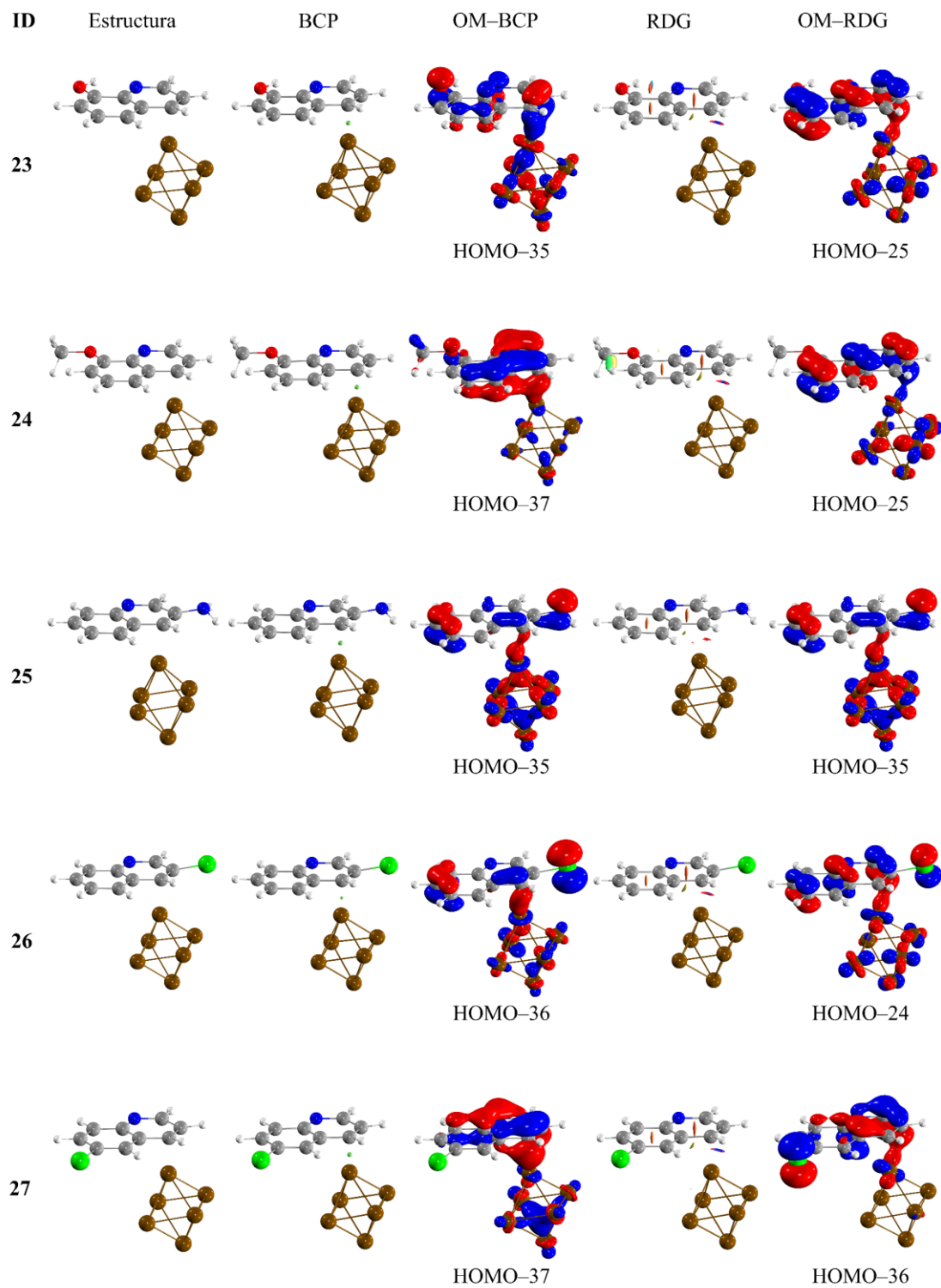


Figura 12. (continuación)

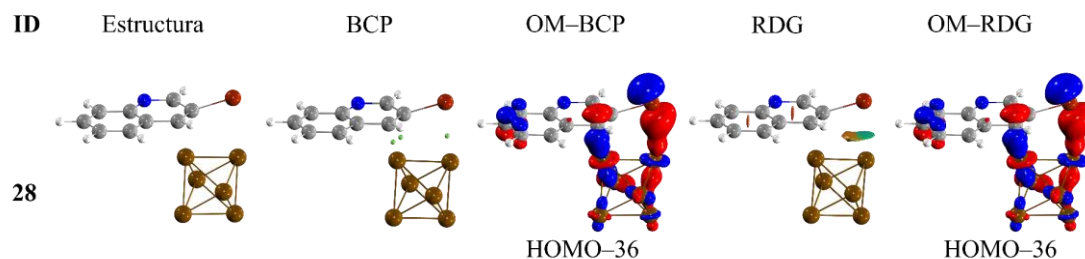


Figura 12. (continuación)

El análisis de NCI mediante el gráfico del RDG mostró la existencia de interacciones no covalentes mediante la presencia de las características hojuelas de isosuperficie entre C–Fe situados en los carbonos vecinales al que posee el BCP, cuyo mapeo de color (azulado) representa interacciones atractivas. Las distancias C–Fe que poseen las isosuperficies de los RDGs están entre 2.25 a 2.32 Å. La mayoría de los orbitales moleculares de las quinolinas aisladas que participan en este traslape son de menor energía que los HOMO–2.

Los parámetros de los BCPs se muestran en la **Tabla 10** y son muy similares para todos los derivados de quinolina. Al igual que en las piridinas, se tienen valores bajos de la densidad electrónica ($\rho(\mathbf{r})$), entre 0.06 a 0.08, con su laplaciano positivo, indicativo de interacciones de capa cerrada. Por otro lado, los valores negativos de la densidad de energía ($H(\mathbf{r})$) es indicativo de una interacción estable de carácter covalente.

El parámetro $-G/V$ toma valores de 0.80 a 0.85 para todos los derivados, sugiriendo que la naturaleza de la interacción C–Fe es parcialmente covalente y parcialmente electrostática, con similitud a las piridinas.

Tabla 10. Parámetros topológicos para los BCPs de los enlaces C–Fe de menor distancia para los derivados de quinolina calculados con PBE base orbital 6–311++G** para el N–heterociclo y LanL2DZ para el hierro. Las unidades son en u.a.

ID	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	$-G/V$
18	0.074	0.206	0.066	–0.080	–0.015	0.820
19	0.074	0.210	0.066	–0.080	–0.014	0.826
20	0.070	0.202	0.062	–0.074	–0.012	0.841
21	0.074	0.204	0.065	–0.079	–0.014	0.822
22	0.074	0.205	0.065	–0.080	–0.014	0.822
23	0.076	0.203	0.066	–0.082	–0.016	0.810

24	0.074	0.204	0.065	-0.079	-0.014	0.822
25	0.067	0.187	0.058	-0.069	-0.011	0.836
26	0.077	0.202	0.067	-0.083	-0.016	0.804
27	0.075	0.206	0.066	-0.081	-0.015	0.817
28	0.076	0.229	0.072	-0.087	-0.015	0.829

En la **Tabla 11** se puede apreciar que las quinolinas no cambiaron significativamente su aromaticidad a comparación con las piridinas, esto porque el sistema de conjugación de anillos compensa el efecto que tiene la transferencia electrónica. Se obtuvieron energías de adsorción con valores entre -0.80 a -0.96 , ligeramente menores que varios derivados de piridina gracias a que utilizaron orbitales moleculares de menor energía para donar parcialmente su densidad electrónica al cúmulo. Por otra parte, las fracciones de electrones transferidos también son negativos, estando entre -0.01 a -0.035 , indicando que la transferencia electrónica ocurre del cúmulo a las quinolinas, aunque el análisis de los orbitales moleculares y la suma de las cargas del N-heterociclo y del cúmulo indican que la transferencia electrónica ocurre del ligante hacia el cúmulo. Con base a estas observaciones se puede decir que el parámetro ΔN no fue de utilidad para describir la reactividad en estos sistemas metal-ligante.

Tabla 11. Distancias de unión C-Fe, valores de la energía de adsorción (E_{ads}) fracción de electrones transferidos del compuesto al cúmulo de Fe (ΔN), modelo de aromaticidad de oscilador armónico ($HOMA-I$) para el anillo aromático y la diferencia entre HOMAs antes y después de la interacción ($\Delta HOMA$) para los derivados de quinolina calculados con PBE base orbital 6-311++G** para el N-heterociclo y LanL2DZ para el hierro.

ID	d_{C-Fe}	E_{ads}	ΔN	$HOMA - I$	$\Delta HOMA$
18	2.116	-0.860	-0.028	0.781	0.007
19	2.121	-0.905	-0.023	0.764	0.014
20	2.148	-0.869	-0.025	0.751	0.015
21	2.12	-0.870	-0.023	0.773	-0.012
22	2.119	-0.875	-0.022	0.768	-0.016
23	2.107	-0.876	-0.020	0.769	-0.049
24	2.119	-0.954	-0.014	0.752	-0.004
25	2.162	-0.880	-0.011	0.769	0.027
26	2.104	-0.814	-0.033	0.777	0.007
27	2.114	-0.872	-0.033	0.786	0.009
28	2.114	-0.841	-0.033	0.743	-0.028

Además, en los derivados 20,22, 23, 24 y 28 fueron observadas interacciones débiles C–H, N–H y Br–Fe mostradas por isosuperficies de los RDGs cuya trayectoria de color (verde–cian) indican ser de van der Waals.

Conclusiones

Se puede concluir que el cúmulo de Fe₆ actúa como un electrófilo en la interacción con los compuestos N–heterocíclicos derivados de piridina y quinolina, donde el cúmulo más estable presentó una multiplicidad de 21.

Mediante el análisis de orbitales moleculares y análisis topológico de la densidad electrónica se logró caracterizar la naturaleza del enlace C–Fe, las cuales fueron de naturaleza parcialmente covalentes y en algunos casos parcialmente electrostáticas. En todos los complejos se observa que los orbitales enlazantes fueron formados por orbitales del hierro y los enlaces π en los compuestos N– heterocíclicos.

La orientación de los orbitales π en los compuestos aromáticos y la cercanía de las energías de los orbitales del N–heterociclo y del cúmulo de Fe₆ favorece la selectividad de unión del cúmulo por medio de los orbitales *d* semillenos del átomo de hierro ubicado en el ápice hacia un átomo de carbono en el anillo, principalmente el carbono C3 de los N–heterociclos. Además, se observó que en todas las interacciones se formó al menos un BCP y el RDG correspondiente.

La interacción de estos complejos se observa en los orbitales HOMO–*n* – SOMO, donde HOMO–*n* es el *n*th orbital molecular bajo el HOMO (del N–heterociclo) y SOMO es un orbital ocupado por un solo electrón (del cúmulo).

Por otra parte, se aprecia que un sustituyente electrodonador repercute en la selección del carbono que se adsorbe, formando un BCP en el carbono que menos densidad tiene en el HOMO, ya que ese carbono posee densidad en orbitales de menor energía, y esos fueron de interés para el traslape con los SOMOs del cúmulo.

Finalmente, las interacciones entre el cúmulo de Fe₆ y derivados de piridina se caracterizaron como interacciones tipo $\eta^1-\eta^3$ y en las quinolinas fue del tipo η^2 .

Bibliografía

- [1] de Heer, W. A. (1993). The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Reviews of Modern Physics*, 65(3), 611–676. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.65.611>
- [2] Dong, C., Li, Y., Cheng, D., Zhang, M., Liu, J., Wang, Y.-G., Xiao, D., & Ma, D. (2020). Supported metal clusters: Fabrication and application in heterogeneous catalysis. *ACS Catalysis*, 10(19), 11011–11045. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02818>
- [3] Whetten, R. L., Cox, D. M., Trevor, D. J., & Kaldor, A. (1985). Correspondence between electron binding energy and chemisorption reactivity of iron clusters. *Physical Review Letters*, 54(14), 1494–1497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.1494>
- [4] Panas, I., Siegbahn, P., & Wahlgren, U. (1989). Mechanism for H₂ dissociation on transition metal clusters and surfaces. In *ACS Symposium Series* (pp. 125–139). American Chemical Society.
- [5] Schlögl, R. (2015). Heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 54(11), 3465–3520. <https://doi.org/10.1002/anie.201410738>
- [6] Noor, E. A., & Al-Moubaraki, A. H. (2008). Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems. *Materials Chemistry and Physics*, 110(1), 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.028>
- [7] Jensen, W. B. (2003). The place of zinc, cadmium, and mercury in the periodic table. *Journal of Chemical Education*, 80(8), 952. <https://doi.org/10.1021/ed080p952>
- [8] Lee, J. D. (2008). *Concise inorganic chemistry*, 5th ed. John Wiley & Sons.
- [9] Constable, E. C., & Housecroft, C. E. (2013). Coordination chemistry: the scientific legacy of Alfred Werner. *Chemical Society Reviews*, 42(4), 1429–1439. <https://doi.org/10.1039/c2cs35428d>
- [10] Crabtree, R. H. (2009). *The organometallic chemistry of the transition metals* (5th ed.). Wiley-Blackwell.
- [11] Peltzer, R. M., Gauss, J., Eisenstein, O., & Cascella, M. (2020). The Grignard reaction - unraveling a chemical puzzle. *Journal of the American Chemical Society*, 142(6), 2984–2994. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11829>
- [12] Paley, R. S. (2011). Iron: Organometallic Chemistry Based in part on the article Iron: Organometallic Chemistry by James R. Green which appeared in the Encyclopedia of

- Inorganic Chemistry, First Edition. In Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd.
- [13] Letters to the editor. (1993). MRS Bulletin, 18(9), 8–10. <https://doi.org/10.1557/s0883769400037957>
- [14] Palomo, J. M. (2021). Iron Catalysis: Design And Applications: Design and Applications (J. M. Palomo, Ed.). World Scientific Europe.
- [15] Dai, T., Lang, X., Wang, Z., Wen, Z., & Jiang, Q. (2021). Rational design of an Fe cluster catalyst for robust nitrogen activation. Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability, 9(37), 21219–21227. <https://doi.org/10.1039/d1ta04638a>
- [16] Fürstner, A. (2016). Iron catalysis in organic synthesis: A critical assessment of what it takes to make this base metal a multitasking champion. ACS Central Science, 2(11), 778–789. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00272>
- [17] Nelson, D. L., & Cox, M. M. (2012). Lehninger principles of biochemistry: 6Th edition (6th ed.). W.H. Freeman.
- [18] Luo, Z., Castleman, A. W., Jr, & Khanna, S. N. (2016). Reactivity of metal clusters. Chemical Reviews, 116(23), 14456–14492. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00230>
- [19] Crisan, O., von Haefen, K., Ellis, A. M., & Binns, C. (2008). Novel gas-stabilized iron clusters: synthesis, structure and magnetic behaviour. Nanotechnology, 19(50), 505602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/50/505602>
- [20] Häberlen, O. D., Chung, S.-C., Stener, M., & Rösch, N. (1997). From clusters to bulk: A relativistic density functional investigation on a series of gold clusters Au_n , $n=6, \dots, 147$. The Journal of Chemical Physics, 106(12), 5189–5201. <https://doi.org/10.1063/1.473518>
- [21] Parks, E. K., Weiller, B. H., Bechthold, P. S., Hoffman, W. F., Nieman, G. C., Pobo, L. G., & Riley, S. J. (1988). Chemical probes of metal cluster structure: Reactions of iron clusters with hydrogen, ammonia, and water. The Journal of chemical physics, 88(3), 1622–1632. <https://doi.org/10.1063/1.454141>
- [22] Wang, L.-S., Li, X., & Zhang, H.-F. (2000). Probing the electronic structure of iron clusters using photoelectron spectroscopy. Chemical Physics, 262(1), 53–63. [https://doi.org/10.1016/s0301-0104\(00\)00351-7](https://doi.org/10.1016/s0301-0104(00)00351-7)

- [23] Besley, N. A., Johnston, R. L., Stace, A. J., & Uppenbrink, J. (1995). Theoretical study of the structures and stabilities of iron clusters. *Theochem*, 341(1–3), 75–90. [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(95\)04207-m](https://doi.org/10.1016/0166-1280(95)04207-m)
- [24] Pastor, G. M., Dorantes-Dávila, J., Bennemann, K. H. (1989). Size and structural dependence of the magnetic properties of small 3d-transition-metal clusters. *Physical Review B*, 40(11), 7642–7654. doi:10.1103/PhysRevB.40.7642
- [25] Diéguez, O., Alemany, M. M. G., Rey, C., Ordejón, P., & Gallego, L. J. (2001). Density-functional calculations of the structures, binding energies, and magnetic moments of Fe clusters with 2 to 17 atoms. *Physical review. B, Condensed matter*, 63(20). <https://doi.org/10.1103/physrevb.63.205407>
- [26] Rohlfiing, E. A., Cox, D. M., Kaldor, A., & Johnson, K. H. (1984). Photoionization spectra and electronic structure of small iron clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 81(9), 3846–3851. <https://doi.org/10.1063/1.448168>
- [27] Gutsev, G. L., & Bauschlicher, C. W. (2003). Electron affinities, ionization energies, and fragmentation energies of Fe_n clusters ($n = 2-6$): A density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 107(36), 7013–7023. <https://doi.org/10.1021/jp030288p>
- [28] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 45(23), 13244–13249. <https://doi.org/10.1103/physrevb.45.13244>
- [29] Gutsev, G. L., Weatherford, C. A., Jena, P., Johnson, E., & Ramachandran, B. R. (2012). Structure and properties of $Fe(n)$, $Fe(n)^-$, and $Fe(n)^+$ clusters, $n = 7-20$. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 116(41), 10218–10228. <https://doi.org/10.1021/jp307284v>
- [30] Berwanger, J., Polesya, S., Mankovsky, S., Ebert, H., & Giessibl, F. J. (2020). Atomically resolved chemical reactivity of small Fe clusters. *Physical Review Letters*, 124(9), 096001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.096001>
- [31] Zárate-Hernández, L. Á., Vásquez-Pérez, J. M., & Cruz-Borbolla, J. (2022). Assessment of simultaneous global optimization of geometry and total spin of small iron clusters. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 18(7), 4565–4573. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c01157>

- [32] Wang, L.-S., Cheng, H.-S., & Fan, J. (1995b). Photoelectron spectroscopy of size-selected transition metal clusters: Fe- n , $n=3-24$. *The Journal of Chemical Physics*, 102(24), 9480–9493. <https://doi.org/10.1063/1.468817>
- [33] Camacho-Mendoza, R. L., Aquino-Torres, E., Cruz-Borbolla, J., Alvarado-Rodríguez, J. G., Olvera-Neria, O., Narayanan, J., & Pandiyan, T. (2014). DFT analysis: Fe₄ cluster and Fe(110) surface interaction studies with pyrrole, furan, thiophene, and selenophene molecules. *Structural Chemistry*, 25(1), 115–126. <https://doi.org/10.1007/s11224-013-0254-9>
- [34] Muetterties, E. L., Rhodin, T. N., Band, E., Brucker, C. F., & Pretzer, W. R. (1979). Clusters and surfaces. *Chemical Reviews*, 79(2), 91–137. <https://doi.org/10.1021/cr60318a001>
- [35] Camacho-Mendoza, R. L., Gutiérrez-Moreno, E., Guzmán-Percástegui, E., Aquino-Torres, E., Cruz-Borbolla, J., Rodríguez-Ávila, J. A., Alvarado-Rodríguez, J. G., Olvera-Neria, O., Thangarasu, P., & Medina-Franco, J. L. (2015). Density functional theory and electrochemical studies: Structure-efficiency relationship on corrosion inhibition. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 55(11), 2391–2402. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.5b00385>
- [36] Cruz-Borbolla, J., Garcia-Ochoa, E., Narayanan, J., Maldonado-Rivas, P., Pandiyan, T., & Vásquez-Pérez, J. M. (2017). Electrochemical and theoretical studies of the interactions of a pyridyl-based corrosion inhibitor with iron clusters (Fe₁₅, Fe₃₀, Fe₄₅, and Fe₆₀). *Journal of Molecular Modeling*, 23(12), 342. <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3510-x>
- [37] Verma, D. K., Dewangan, Y., Dewangan, A. K., & Asatkar, A. (2021). Heteroatom-based compounds as sustainable corrosion inhibitors: An overview. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 7(1). <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00447-7>
- [38] Pucci, R., & Angilella, G. G. N. (2022). Density functional theory, chemical reactivity, and the Fukui functions. *Foundations of Chemistry*, 24(1), 59–71. <https://doi.org/10.1007/s10698-022-09416-z>
- [39] Xu, L., Kirvassilis, D., Bai, Y., & Mavrikakis, M. (2018). Atomic and molecular adsorption on Fe(110). *Surface Science*, 667, 54–65. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.09.002>
- [40] Rasool, A., Zahid, S., Alfryyan, N., Ayub, A. R., Ayub, K., Akhter, M. S., Iqbal, J., Al-Buriah, M. S., & Yousef, E. S. (2022). Remarkable non-linear optical properties of gold

- cluster doped graphyne (GY): A DFT study. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 114(108204), 108204. <https://doi.org/10.1016/j.jmngm.2022.108204>
- [41] Saleh, G., Gatti, C., & Lo Presti, L. (2012). Non-covalent interaction via the reduced density gradient: Independent atom model vs experimental multipolar electron densities. *Computational & Theoretical Chemistry*, 998, 148–163. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.07.014>
- [42] Hou, J. Q., Kang, H. S., Kim, K. W., & Hahn, J. R. (2008). Binding characteristics of pyridine on Ag(110). *The Journal of Chemical Physics*, 128(13), 134707. <https://doi.org/10.1063/1.2888932>
- [43] Ser, C. T., Žuvela, P., & Wong, M. W. (2020). Prediction of corrosion inhibition efficiency of pyridines and quinolines on an iron surface using machine learning-powered quantitative structure-property relationships. *Applied Surface Science*, 512(145612), 145612. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145612>
- [44] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [45] Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 299–310. <https://doi.org/10.1063/1.448975>
- [46] 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. Jr. Montgomery, 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D. Fox, Gaussian 09, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2010

- [47] Niklasson, A. M. N. (2008). Extended Born-Oppenheimer molecular dynamics. *Physical Review Letters*, 100(12), 123004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.123004>
- [48] A.M. Koster, G. Geudtner, A. Alvarez-Ibarra, P. Calaminici, M.E. Casida, J. Carmona-Espindola, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, A. de la Lande, F. Janetzko, J.M. del Campo, D. Mejia-Rodriguez, J. U. Reveles, J. Vasquez-Perez, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez, and D.R. Salahub, deMon2k, Version 5, The deMon developers, Cinvestav, Mexico City (2018). Recuperado de http://www.demon-software.com/public_html/program.html
- [49] Chermette, H. (1999). Chemical reactivity indexes in density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 20(1), 129–154. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1096-987x\(19990115\)20:1<129::aid-jcc13>3.0.co;2-a](https://doi.org/10.1002/(sici)1096-987x(19990115)20:1<129::aid-jcc13>3.0.co;2-a)
- [50] Parr, R. G., & Yang, W. (1995). Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, 46(1), 701–728. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.46.100195.003413>
- [51] Parr, Robert G., & Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105(26), 7512–7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
- [52] Gázquez, J. L., Cedillo, A., & Vela, A. (2007). Electrodonating and electroaccepting powers. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 111(10), 1966–1970. <https://doi.org/10.1021/jp065459f>
- [53] Dobrowolski, J. C. (2019). Three queries about the HOMA index. *ACS Omega*, 4(20), 18699–18710. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02628>
- [54] Kokalj, A. (2012). On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces. *Chemical Physics*, 393(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.10.021>
- [55] Gordillo, B. (2018). La teoría de la conservación de la simetría orbital. *Educación Química*, 8(3), 118. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.1997.3.66606>
- [56] Yang, W., Parr, R. G., & Pucci, R. (1984). Electron density, Kohn–Sham frontier orbitals, and Fukui functions. *The Journal of Chemical Physics*, 81(6), 2862–2863. <https://doi.org/10.1063/1.447964>
- [57] Echegaray, E., Toro-Labbe, A., Dikmenli, K., Heidar-Zadeh, F., Rabi, N., Rabi, S., Ayers, P. W., Cardenas, C., Parr, R. G., & Anderson, J. S. M. (2017). Negative condensed-to-

- atom Fukui functions: A signature of oxidation-induced reduction of functional groups. In *Correlations in Condensed Matter under Extreme Conditions* (pp. 269–278). Springer International Publishing.
- [58] Morell, C., Grand, A., & Toro-Labbé, A. (2005). New dual descriptor for chemical reactivity. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 109(1), 205–212. <https://doi.org/10.1021/jp046577a>
- [59] Bader, R. F. W. (1998). A bond path: A universal indicator of bonded interactions. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 102(37), 7314–7323. <https://doi.org/10.1021/jp981794v>
- [60] Lu T, Chen F (2012) Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer, *J. Comput. Chem.* 33: 580–592 <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- [61] Contreras-García, J., Johnson, E. R., Keinan, S., Chaudret, R., Piquemal, J.-P., Beratan, D. N., & Yang, W. (2011). NCIPLOT: A program for plotting noncovalent interaction regions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(3), 625–632. <https://doi.org/10.1021/ct100641a>
- [62] Shahbazian, S. (2018). Why bond critical points are not “bond” critical points. *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 24(21), 5401–5405. <https://doi.org/10.1002/chem.201705163>
- [63] Zhang, L., Ying, F., Wu, W., Hiberty, P. C., & Shaik, S. (2009). Topology of electron charge density for chemical bonds from valence bond theory: a probe of bonding types. *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 15(12), 2979–2989. <https://doi.org/10.1002/chem.200802134>
- [64] None Available. (2020). Materials data on Fe by materials project [Data set]. LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States).
- [65] Camacho-Mendoza, R.L., Feria, L., Zárate-Hernández, L.Á. et al. New QSPR model for prediction of corrosion inhibition using conceptual density functional theory. *J Mol Model* 28, 238 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00894-022-05240-6>
- [66] De, S., Kumar S K, A., Shah, S. K., Kazi, S., Sarkar, N., Banerjee, S., & Dey, S. (2022). Pyridine: the scaffolds with significant clinical diversity. *RSC Advances*, 12(24), 15385–15406. <https://doi.org/10.1039/d2ra01571d>

- [67] Weyesa, A., & Mulugeta, E. (2020). Recent advances in the synthesis of biologically and pharmaceutically active quinoline and its analogues: a review. *RSC Advances*, 10(35), 20784–20793. <https://doi.org/10.1039/d0ra03763j>
- [68] Gujjarappa, R., Vodnala, N., & Malakar, C. C. (2020). Recent advances in pyridine-based organocatalysis and its application towards valuable chemical transformations. *ChemistrySelect*, 5(28), 8745–8758. <https://doi.org/10.1002/slct.202002765>
- [69] Chen, Ruxia, Guo, L., & Xu, S. (2014). Experimental and theoretical investigation of 1-hydroxybenzotriazole as a corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid medium. <https://www.semanticscholar.org/paper/faf3675e5c20a2682481a8ea1c35ee21e42b2d4e>
- [70] Liu, J., Cheney, M. A., Wu, F., & Li, M. (2011). Effects of chemical functional groups on elemental mercury adsorption on carbonaceous surfaces. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.089>
- [71] Saadi, N. S. (2013). Topology of charge density from pseudopotential density functional theory calculations. *Advances in Physics Theories and Applications*, 25(1), 92–104. <https://www.iiste.org/Journals/index.php/APTA/article/view/8627>
- [72] Bader, R. F. W. (1991). A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, 91(5), 893–928. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>
- [73] Eiland, P. F., & Pepinsky, R. (1952). X-ray examination of iron biscyclopentadienyl. *Journal of the American Chemical Society*, 74(19), 4971–4971. <https://doi.org/10.1021/ja01139a527>
- [74] Cordero, B., Gómez, V., Platero-Prats, A. E., Revés, M., Echeverría, J., Cremades, E., Barragán, F., & Alvarez, S. (2008). Covalent radii revisited. *Dalton Transactions* (Cambridge, England: 2003), 21, 2832–2838. <https://doi.org/10.1039/b801115j>
- [75] Mohajeri, A., Alipour, M., & Mousaee, M. (2011). Halogen-hydride interaction between Z-X (Z = CN, NC; X = F, Cl, Br) and H-Mg-Y (Y = H, F, Cl, Br, CH₃). *The Journal of Physical Chemistry. A*, 115(17), 4457–4466. <https://doi.org/10.1021/jp200689b>