

Complejos Organometálicos de Fe, Ru y Os con el Ligante Pentaleno como Almacenadores de Hidrógeno, un estudio computacional.

María Esther Sánchez Castro,¹ Mario Sánchez Vázquez²

¹Grupo de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica No. 1062, Parque Industrial, 25900 Ramos Arizpe, Coah, México

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Alianza Norte #202. Parque PIIT, 66600 Apodaca, NL, México.

E-mail del contacto: mario.sanchez@cimav.edu.mx

ABSTRACT

Los ligantes carbocíclicos como el ciclopentadienilo ($Cp = C_5H_5$) y arenos (C_6H_6), clásicos en química organometálica, han sido estudiados vastamente en la formación de nuevos complejos. Sin embargo, la química de los compuestos con el ligante pentaleno ($Pn = C_8H_6$), el cual es un compuesto insaturado formado por dos fragmentos de Cp fusionados por dos átomos de carbono, ha sido escasamente investigada. Resulta interesante entonces explorar las propiedades de los complejos formados con el ligante Pn y metales de transición del grupo 8: Fe, Ru, Os y su reactividad hacia moléculas de hidrógeno. El metal, al ser electropositivo necesita densidad electrónica para estabilizarse y las moléculas de hidrógeno, a través del enlace sigma pueden aportar esta densidad electrónica. El objetivo principal de este trabajo es calcular el número máximo de moléculas de hidrógeno que se adsorben en la superficie del metal de transición y evaluar la energía de disociación de enlace entre el metal y las moléculas de hidrógeno. Hemos calculado primero los complejos $Pn-M$ con diferentes estados de oxidación y se han elegido aquellos complejos más estables para poder estudiarlos, agregando moléculas de hidrógeno. El trabajo fue llevado a cabo en fase gaseosa y se utilizó el funcional de la densidad PBE para la obtención de resultados. En la siguiente Figura se puede observar a los complejos $Pn-M$ y un ejemplo del complejo $[Pn-Fe]$ coordinando a 3 moléculas de hidrógeno.

1. Introducción

Hoy en día es de gran importancia producir materiales en estado sólido que tengan la capacidad de almacenar hidrógeno, en este sentido son pocos los materiales que cuentan con dicha propiedad entre ellos se encuentran los hidruros metálicos,[1] complejos con hidruros,[2] nanoestructuras dopadas basadas en carbono[3-5] o estructuras metal-orgánicas[6]. Sin embargo, hasta ahora no ha habido un material que tenga densidad gravimétrica y volumétrica altas, así como la habilidad a la reversibilidad cinética y termodinámica de absorber y desorber hidrógeno para satisfacer los requerimientos que establece el Departamento de Energía DOE de los EE.UU que es de 9% en peso.

Con base en lo anterior se requiere caracterizar la naturaleza y la fuerza de enlace de las interacciones de enlace del H_2 con una variedad de materiales hospederos, al respecto se han predicho sistemas organometálicos que consisten de átomos de Ti con ciclos hidrocarbonados: C_4H_4 , C_5H_5 y C_8H_8 que pueden almacenar arriba del 9% de hidrógeno con un promedio de energías de enlace de 0.55 eV/molécula de H_2 . [7] También se ha calculado, por Teoría de los funcionales de la densidad (DFT), la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en sistemas organometálicos con átomos de Sc, Ti y V coordinados a anillos C_mH_m ($m=4-6$). [8]

Por otro lado, los ligantes cíclicos como el ciclopentadienilo ($Cp = C_5H_5$), areno (C_6H_6), ciclooctatetraenilo (C_8H_8) y sus anillos derivados juegan un papel primordial en el desarrollo de nuevos compuestos organometálicos.[9] La química de estos ligantes ha sido estudiada ampliamente, sin embargo los compuestos con el ligante pentaleno ($Pn = C_8H_6$), que es un compuesto insaturado formado por dos fragmentos de Cp fusionados a través de dos átomos de carbono, ha sido escasamente investigada debido principalmente a las dificultades asociadas con su síntesis.[10,11] Este ligante bicíclico ha ganado interés debido a su variedad única de modos de enlace multifacéticos y a su capacidad efectiva de deslocalizar carga entre centros metálicos [10].

Existen estudios por teoría de funcionales de la densidad (DFT) de moléculas tipo sándwich y medio sándwich con el ligante Pn y metales de transición, donde se ha evaluado el efecto electrónico del metal en la hapticidad de los ligantes pentaleno.[12] Dado que estas investigaciones han proporcionado las bases teóricas para predecir la estabildades relativas de nuevos compuestos organometálicos con el Pn , resulta interesante explorar por DFT las propiedades de complejos con el ligante Pn y Fe, Ru, Os y su reactividad con H_2 ; calcular el número de moléculas de hidrógeno adsorbidas en la superficie del metal y evaluar la energía de disociación del enlace $M-H_2$.

2. Sección Experimental

El trabajo fue llevado a cabo en fase gaseosa y se utilizó la teoría de los funcionales de la densidad, las geometrías de todos los complejos discutidos en este trabajo han sido optimizadas y caracterizadas con el método PBE0/def2-TZVP en el programa Gaussian 09.

3. Resultados y discusión

Se formaron complejos organometálicos neutros con el fragmento $[\text{C}_8\text{H}_6]\text{-M}$, ($\text{M} = \text{Fe}$, Ru y Os) y el ligante pentalenilo $[\text{C}_8\text{H}_6]^{2-}$, y se evaluaron sus propiedades químicas como almacenadores de hidrógeno. En la Figura 1 se aprecia la geometría adoptada del complejo al combinar un átomo metálico y un ligante pentaleno. Para el caso del Fe y Ru el número de coordinación en el átomo M^{2+} es de seis mientras que el correspondiente del Os es de ocho. Es importante notar que el ligante $[\text{C}_8\text{H}_6]^{2-}$, que es plano cuando está libre, se deforma al coordinarse al átomo metálico de modo η^6 (para el Fe y Ru) y η^8 (para el Os).

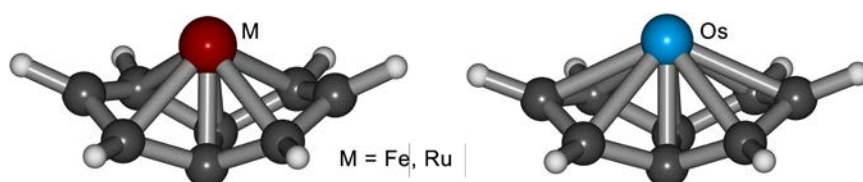


Figura 1. Pentaleno coordinado a metales de transición del grupo 8 (Fe , Ru , Os).

El número de coordinación del átomo central se determinó de dos maneras: 1) por la distancia de enlace C-M y la teoría química cuántica de átomos en moléculas que es una herramienta útil para el análisis cuali y cuantitativo de estructuras moleculares y sus propiedades.[13] Las distancias de enlace C-M correspondientes a los complejos se encuentran en un rango de 1.89 a 2.07 Å, 1.97 a 2.20 Å y 1.98 a 2.25 Å para los complejos $[\text{C}_8\text{H}_6]\text{-Fe}$, $[\text{C}_8\text{H}_6]\text{-Ru}$ y $[\text{C}_8\text{H}_6]\text{-Os}$ respectivamente. Estas distancias son menores a las suma de los radios de van der Waals entre los átomos de carbono y metálicos.

A fin de evaluar la capacidad reservora de hidrógeno que tienen los complejos Pn-M , se fueron agregando secuencialmente moléculas de hidrógeno al sistema. En el complejo Pn-Fe las primeras tres moléculas de hidrógeno agregadas se mantienen coordinadas al metal sin disociarse, Figura 2.

En las estructuras **1** y **2** se observa que el ligante tiene hapticidad de 6, pero el modo de coordinación del metal al ligante pentaleno es distinto. Con respecto a la estructura **3**, el modo de coordinación del metal al ligante es η^5 . A medida que se van agregando hidrógenos, el metal va cambiando su hapticidad y cuando tiene un máximo de cuatro moléculas de hidrógeno en su esfera de coordinación, la hapticidad es η^2 , con la característica de que una de las moléculas de hidrógeno se disocia para formar un puente entre el metal y el carbono como se observa en la estructura **4**.

Los complejos de rutenio tienen un comportamiento diferente a los correspondientes de fierro, por ejemplo al coordinarse una primera molécula de hidrógeno, éste se disocia como se observa en **5** de la Figura 3, mientras que la segunda queda como molécula coordinada como en **6**. Cuando se le adiciona una tercera molécula de H_2 , el complejo se reacomoda para formar **7** con tres moléculas coordinadas al metal; finalmente al adicionar una cuarta

molécula de H_2 , una de ellas se disocia nuevamente. Si se comparan las estructuras **4** y **8**, ambas tienen hapticidades iguales, pero la diferencia es que en la estructura **4** un enlace lo hace a través de un hidrógeno, mientras que la estructura **8** lo hace a través de los átomos de carbono.

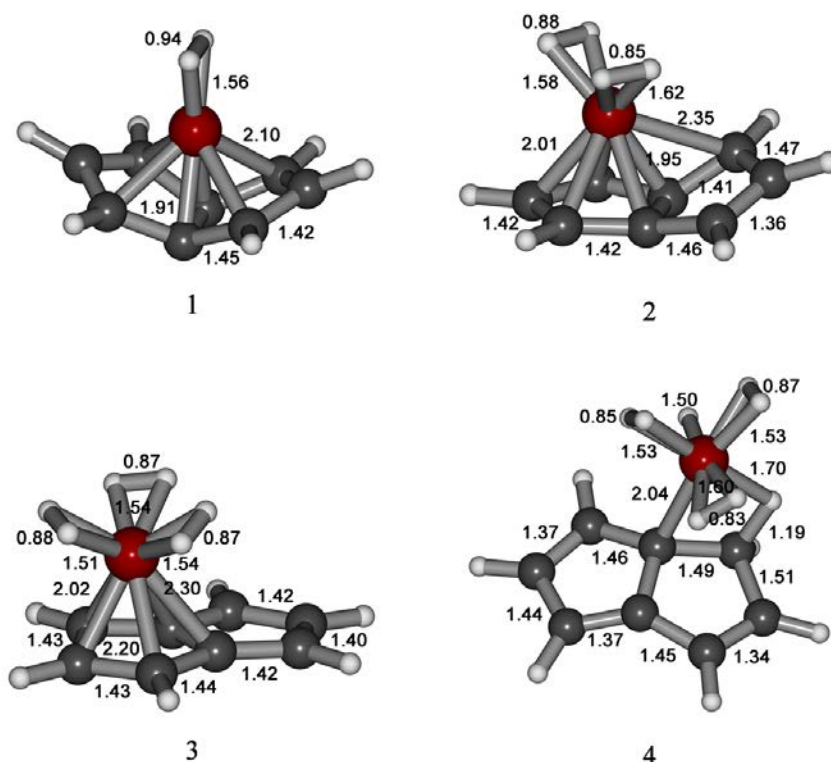


Figura 2. Complejos de Fe más estables con moléculas de hidrógeno coordinadas y distancias de enlace seleccionadas en angstroms.

Por último, los complejos de osmio se comportan de manera similar a los complejos de rutenio; solamente existe una diferencia entre las estructuras **7** y **11** (ver Figura 3 y 4). La estructura **7** tiene todas sus moléculas de hidrógeno coordinadas al metal, mientras que en la estructura **11** están disociadas.

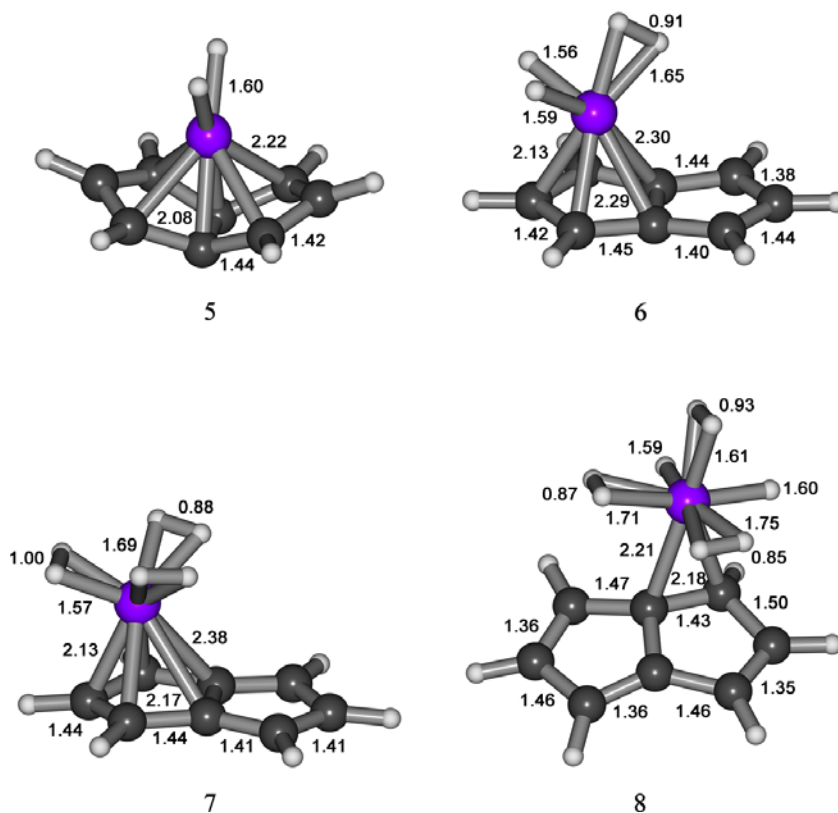


Figura 3. Complejos de Ru más estables con moléculas de hidrógeno coordinadas. Las distancias están en angstroms.

Por último, los complejos de osmio se comportan de manera similar a los complejos de rutenio; solamente existe una diferencia entre las estructuras **7** y **11** (ver Figura 3 y 4). La estructura **7** tiene todas sus moléculas de hidrógeno coordinadas al metal, mientras que en la estructura **11** están disociadas. Con respecto a las energías de enlace, se tiene que la disociación de enlace de las moléculas de H_2 coordinadas a los metales Fe, Ru y Os, se encuentran en el rango de 28.4 hasta 38.3 kcal/mol.

4. Conclusiones

Se calcularon en fase gaseosa complejos con el ligante pentaleno-metal $(C_8H_6)M$ y su interacción con moléculas de H_2 para formar estructuras del tipo medio sandwich $(C_8H_6)M(H_2)_4$ ($M = Fe, Ru$ y Os). El número máximo de moléculas de H_2 que pueden interaccionar con el metal es de cuatro. En el caso del átomo de Fe una molécula de hidrógeno se disocia para formar un hidruro y una interacción por puente de hidrógeno con el ligante. Se demuestra

la versatilidad que tiene el ligante en su forma de coordinarse al metal, su hapticidad es inversamente proporcional al número de moléculas de H_2 coordinadas al metal.

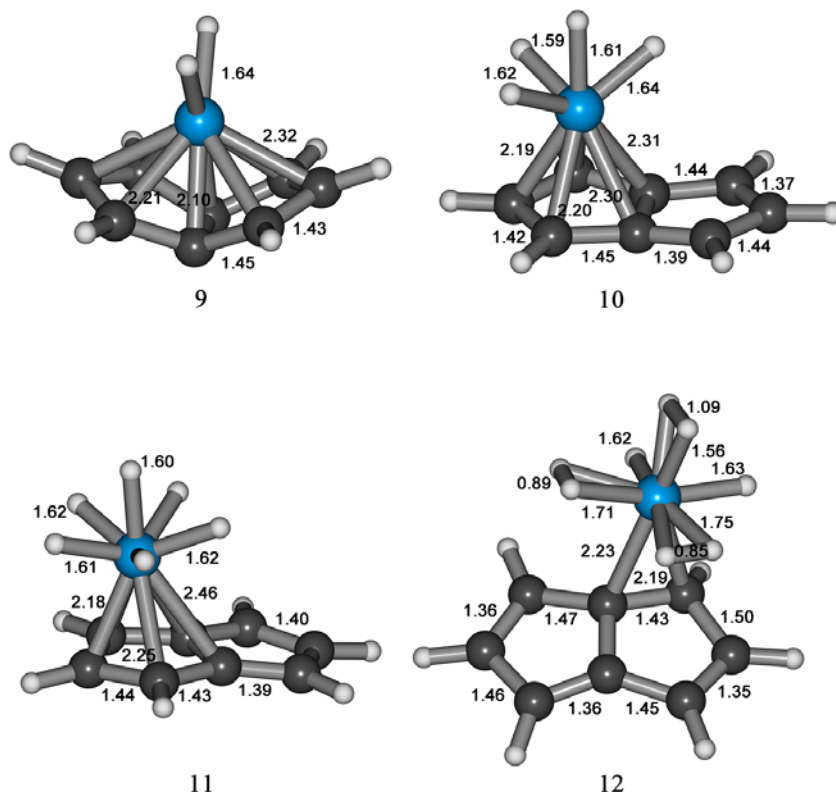


Figura 4. Complejos de Os más estables con moléculas de hidrógeno coordinadas. Las distancias están en angstroms.

5. Agradecimientos

Al Conacyt por el financiamiento a través del proyecto no: 106908

6. Referencias

- [1] L. Gagliardi and P. Pyykko, J. Am. Chem. Soc. 126, 15014, (2004).
- [2] a) M. Fichtner, Adv. Eng. Mater. 7, 443 (2005). b) B. Bogdanovic, M. Felderhoff, A. Pommerin, T. Schuth, and N. Spielkamp, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) 18, 1198 (2006).
- [3] W.-Q. Deng, X. Xu, and W. A. Goddard, Phys. Rev. Lett. 92, 166103, (2004)
- [4] T. Yildirim and S. Ciraci, Phys. Rev. Lett. 94, 175501 (2005).
- [5] Q. Sun, P. Jena, Q. Wang, and M. Marquez, J. Am. Chem. Soc. 128, 9741 (2006)

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [6] T. Yildirim and M. R. Hartman, *Phys. Rev. Lett.* 95, 215504 (2005).
- [7] B. Kiran, A. K. Kandalam, and P. Jena, *J. Chem. Phys.* 124, 224703 (2006)
- [8] P.F. Wecka, T. J. Dhillip Kumar, E. Kim, N. Balakrishnan, *J. Chem. Phys.* 126, 094703 (2007).
- [9] (a) C.E. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH, 2001; (b) A. Togni, R.L. Halterman, *Metallocenes*, Wiley/VCH, 1998; (c) G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, 1982.
- [10] O.T. Summerscales, F.G.N. Cloke *Coord. Chem. Rev.* 250, 1122–1140 (2006)
- [11] R. B. King *Appl. Organomet. Chem.* 17, 393–397, (2003)
- [12] (a) S. Bendjaballah, S. Kahlal, K. Costuas, E. Bévilion, J.-Y. Saillard, *Chem. Eur. J.* 12, 2048-2065 (2006). (b) M.-D. Su, S.-Y. Chu *Chem Physics Lett*, 298, 107-112 (1998).
- [13] a) R. F. W. Bader *Atoms in molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, (1990); b) F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles *J. Comput. Chem.* 22, 545-559, (2001).