



“PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE FANOS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS E
INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A :
I.Q. NORMA MA. DEL ROCIO MIRELES LÓPEZ

TUTOR: DR. ROBERTO RENE SALCEDO PINTOS





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



A mis padres

Maria de Jesús y Francisco



Los principios de todos los
metales son: la Sal, el
Mercurio y el Azufre.

ÍNDICE GENERAL

<u>Introducción</u>	<u>1</u>
---------------------	----------

<u>Capítulo 1</u>	<u>11</u>
-------------------	-----------

Superfanos y Fanos Extendidos	11
Introducción	11
Nomenclatura de los Fanos	14
Estructura de los Fanos	14
Características de la Estructura	15
Conformaciones	16
Superfanos y Fanos Característicos	17
[2 ₆] superfano	17
[4 ₅] ferrosuperfano	18
Diciclopentadienilcobalto	18
[3 ₄] superfano	18
Aromaticidad en Fanos	19
Nuevos Criterios de Aromaticidad	23
A) modelo de Julg	23

B) Método de Krigowsky	23
C) método de Nics ⁴	24
Aromaticidad en los Ciclofanos	26
Interacción metal-ligante y Regla de los 18 Electrones	27
Transanularidad Electrónica	28
Modelo de Heilbronner	30
Carácter aislante de los fanos. Teoría de Bandas	31

Capítulo 2 33

Geometría Molecular	33
Método Computacional	33
Geometría Molecular	35
[3 ₄] cobalto superfano	35
[4 ₅]ferrosuperfano	37
[2 ₆]cromosuperfano	39
Diciclopentadienilcobalto [3 ₄]superfano	41
Diciclopentadienilferro[4 ₅]superfano	43
Difenilcromo [2 ₆]superfano	45
Observaciones sobre la Estructura	50
Comparación entre Fanos calculados y sintetizados	56
Barreras de Rotación	59
Diciclopentadienilcobalto [3 ₄] Superfano	60
Diciclopentadienilcobalto [3 ₄] Superfano	62
Difenilcromo [2 ₆] Superfano	63
Dimero de Diciclopentadienilferro [4 ₅] superfano	65

Capítulo 3 67

Propiedades Electrónicas	67
Orbitales moleculares	67
[3 ₄] cobalto superfano	68
[4 ₅]ferro superfano	70
[2 ₆]cromo superfano	73
Diciclopentadienilcobalto [3 ₄]superfano	76
Diciclopentadienilferro[4 ₅]superfano	79
Difenilcromo [2 ₆]superfano	81
Observaciones de los Orbitales Moleculares de los Superfanos de Coraza	84
Observaciones de los Orbitales moleculares del los fanos extendidos	87
Aromaticidad	96

Capitulo 4 99

Conclusiones 99

Bibliografía 109

RESUMEN

Los fanos como se puede nombrar de manera general a un grupo de compuestos formado por anillos aromáticos y puentes alifáticos, pueden poseer uno o varios anillos insaturados conectados. El estudio de estos compuestos es importante, ya que presentan interacciones electrónicas entre los anillos aromáticos, aromaticidad espacial y plana, transferencia de carga así como también las isomería fluxional.

En este trabajo se analizaron las siguientes moléculas

1. *[3₄]cobalto superfano*
2. *[4₅]ferrosuperfano*
3. *[2₆]cromosuperfano*
4. *diciclopentadienilcobalto [3₄]superfano*
5. *Diciclopentadienilferro[3₅]superfano*
6. *Difenilcromo [2₆]superfano*

para poder determinar la posibilidad, desde el punto de vista teórico, cuál de los fanos extendidos analizados son materia prima para un “nanocable orgánico”. Para la optimización de las moléculas se utilizó un nivel de teoría B3LYP con una base 6-31G, para los compuestos con átomos metálicos se requirió del pseudopotencial LANL2DZ. Al analizar los resultados se encontró

- Los compuestos presentan la propiedad de transanularidad electrónica menos el *[2₆]cromosuperfano* y el *Difenilcromo [2₆]superfano*.
- Que únicamente el *Diciclopentadienilferro[3₅]superfano* presenta las propiedades estructurales y electrónicas para ser materia prima para “nanocable orgánico”.

SUMMARY

The phanes are compounds constituted by one or several rings bond by acyclic bridges. In this work it is analyzed the framework, the electronic states, the HOMO-LUMO gap and all their implications in reactivity and spectroscopy. The structures that were chosen are examples of armor superphanes and extended superphanes because they present the features of aromaticity and transannular effect that are interesting items for study.

The analyzed molecules were:

1. *[3₄]cobalto superphane*
2. *[4₅]ferrosuperphane*
3. *[2₆]cromosuperphane*
4. *diciclopentadienylcobalto [3₄]superphane*
5. *Diciclopentadienylferro[3₅]superphane*
6. *Difenylcromo [2₆]superphane*

In this work the determination of the features outlined above was carried out, from a theoretical point of view, in order to achieve the possibility of reach an "organic nanocable" structure. The optimization of the molecules was carried out into the scheme of density functional theory at B3LYP/6-31G level, and LANL2DZ pseudopotentials for metal atoms. The obtained results are:

- The compounds present the property of transannular effect with the exception of *[2₆]cromosuperphane* and *Difenylcromo [2₆]superphane*.
- The *Diciclopentadienylferro[3₅]superphane* presents the possibility of being an organic nanocable.



INTRODUCCIÓN

Los *fanos*, nombre que se aplica de manera general a un grupo de compuestos que se pueden definir como “sistemas que contienen uno o varios anillos insaturados, llamados **sistemas π** , conectados por numerosos puentes alifáticos en diferentes partes de la molécula formando jaulas”¹. Los *fanos* se pueden clasificar en varios grupos de acuerdo a su estructura y el tipo de átomos que lo forman. Desde el punto de vista de estructura los podemos clasificar en:

1. *Ciclofanos*, aquellos que poseen anillos aromáticos disustituidos en posición *meta* y *para* (*Fig. i- 1*).
2. *Superfanos*, en los cuales los anillos aromáticos se encuentran sustituidos en todos los carbonos del anillo aromático (*Fig. i- 2*), este termino fue sugerido por Hopf.^{2,3}
3. *Fanos de nivel y extendidos* poseen mas de dos sistemas o anillos aromáticos disustituidos por posición *para* y *meta* como en los *fanos de nivel* (*Fig. i- 3*) o polisustituidos como en los *fanos extendidos* (*Fig. i- 4*).

Sin embargo desde el punto de vista atómico se pueden clasificar en:

1. *Carbofanos* que únicamente tienen átomos de carbono en los anillos aromáticos y en los puentes alifáticos.

2. *Heterofanos* en los cuales el anillo aromático es un heterociclo (Fig. i- 5).
3. *Hetero-Carbofanos* son aquellos con anillos aromáticos de carbonos y puentes con otro tipo de elementos (Fig. i- 6 y Fig. i- 7).

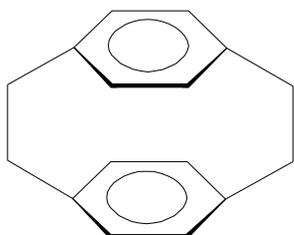


Fig. i- 1[2₂]paraciclofano

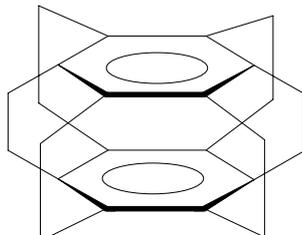


Fig. i- 2[2₆]superfano

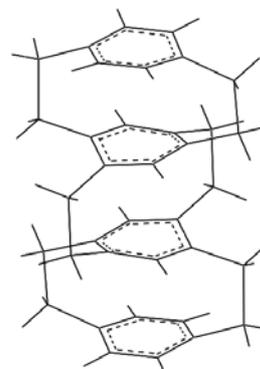


Fig. i- 3Paraciclofano de nivel

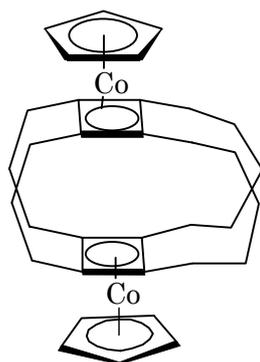


Fig. i- 4Diciclopentadienilcobalto
[3₂4₂]superfano

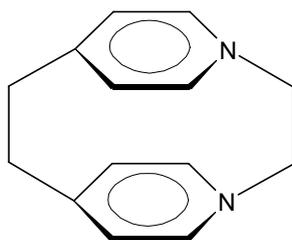


Fig. i- 5[2₂]paraciclopiridinofano

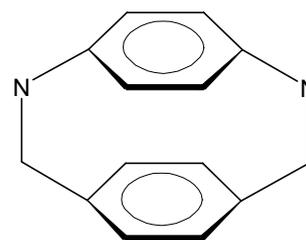


Fig. i- 6parametilaminociclofano

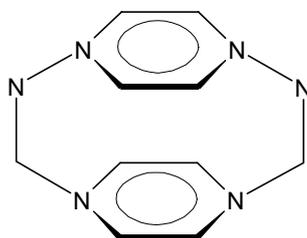


Fig. i- 7 Parametilamino pirazinofano

Debido a la cercanía de los anillos aromáticos y al tamaño de los puentes alifáticos que los une, se derivan varias propiedades importantes y características de los *fanos* como:

1. Una gran tensión anular que en el caso de los superfanos y ciclofanos puede ser tan alta que en el benceno se presenta una conformación tipo bote.
2. Impedimento estérico.
3. Transferencia de carga entre los núcleos aromáticos (transanularidad electrónica).
4. Estructuras interesantes como los fanos de nivel (*Fig. i- 3*) que pueden ser utilizados en cromatografía ya que poseen cavidades de tamaño específico.
5. Aromaticidad plana y espacial.
6. Isomería fluxional en el caso de los superfanos extendidos en los cuales el *ciclopentadienilo* se encuentra girando libremente paralelo a la tapa inferior o en algunos casos puede cambiar de etacidadⁱ.
7. Alta grupo puntual.

En este trabajo se analizaron *superfanos extendidos* y *superfanos de coraza*. Este último termino se aplica a aquellos *fanos* que tienen un átomo metálico o una pequeña molécula que en algunos casos puede ser de agua en la parte interna de la estructura de la jaula (*Fig. i- 8*).

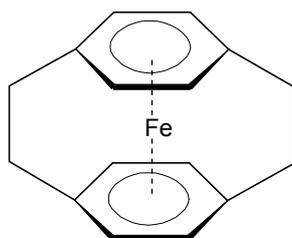


Fig. i- 8 paracicloferrofanano

Los objetivos planteados en este trabajo son:

- Determinar la geometría molecular y estructura electrónica de algunos *superfanos de coraza* y *fanos extendidos*.
- Determinar la relación entre la geometría molecular y algunas propiedades electrónicas como la densidad electrónica de los anillos aromáticos.
- Determinar que compuestos presentan transanularidad electrónica del tipo *pi* y *sigma*.
- Obtener las barreras de rotación de los ligantes externos para determinar que compuestos presentan isomería fluxional.
- Determinar que compuestos presentan aromaticidad espacial y plana obtenida por el método de NICS⁴ y analizar los resultados.

ⁱ *Etacidad* se define como el número de átomos de carbonos a los cuales está unido un ligante o un átomo metálico. Como en el caso del *paracicloferrofanano* (*Fig. i- 8*) el átomo de hierro en relación al benceno tiene una etacidad de η^6

- Determinar si los *fanos extendidos* pueden ser viables como materia prima para la fabricación de *nanocables orgánicos*ⁱⁱ.
- Comprobar que los *superfanos de coraza* y *fanos extendidos* presentan una conformación plana y la posición que guardan los anillos aromáticos entre sí.
- Determinar la naturaleza de la tensión anular.
- Determinar si el *dimero organometálico de los fanos extendidos* presenta la propiedad de transanularidad electrónica, aromaticidad y si no hay un ángulo entre las dos unidades.

Las moléculas que se analizaron se muestran en las siguientes figuras (Fig. i- 9 a Fig. i- 15).

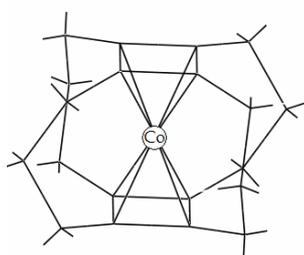


Fig. i- 9 [34]cobalto superfano

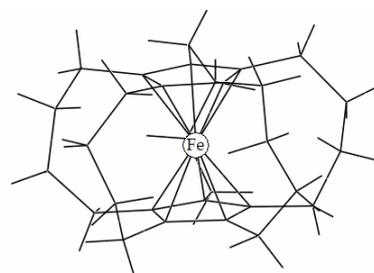


Fig. i- 10 [45]ferrosuperfano

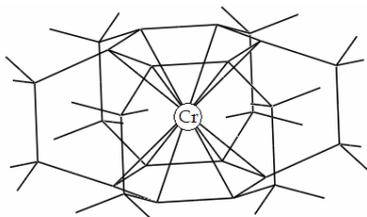


Fig. i- 11 [26]cromo superfano

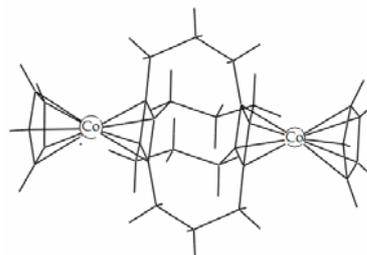


Fig. i- 12 Diciclopentadienilcobalto [34]superfano

ⁱⁱ Un *nanocable orgánico* es aquel compuesto formado por una base de átomos de carbonos con núcleos metálicos capaz de conducir la corriente eléctrica.

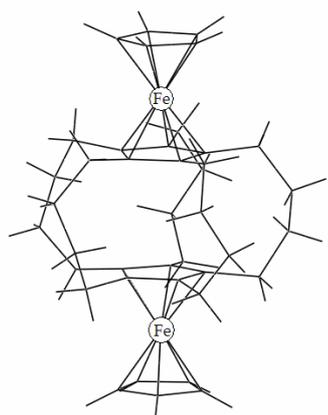


Fig. i- 13 Dicyclopentadienilferro[4s]superfano

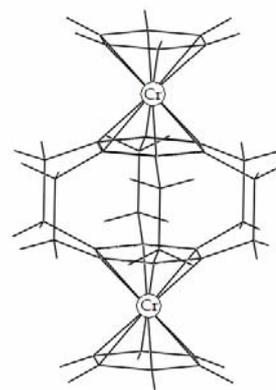


Fig. i- 14 Difenilcromo [2c]superfano

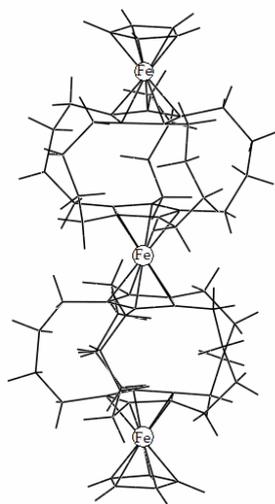


Fig. i- 15 Dimero del Dicyclopentadienilferro[4s]superfano

Las moléculas se calcularon con el funcional de la densidad B3LYP que consiste en un funcional híbrido de intercambio de Becke⁵ y el de correlación de Lee, Yang y Parr.⁶ Las bases utilizadas para los cálculos fueron una base 6-31G doble zeta (ζ) con y sin polarización y un pseudopotencial LAND2DZ para describir al metal. Un pseudopotencial solamente considera los electrones de valencia moviéndose en el potencial generado por el núcleo y los electrones internos⁷. Un pseudopotencial solamente considera los electrones de valencia moviéndose en el campo generado por el núcleo y los electrones internos.⁸

En este trabajo se compararon los datos obtenidos por un con una base polarizada, sin polarizar y datos experimentales los cuales se analizarán tanto en el Capítulo 2 y Capítulo 3 de resultados.

MÉTODO DE TEORÍA DE FUNCIONALES DE DENSIDAD (DFT)

Los cálculos DFT tienen sus orígenes en los trabajos de Thomas-Fermi en los años 20's y quedó fundamentada por los teoremas de Hohenberg y Kohn que establece que las propiedades del estado basal de un sistema están definidos por su densidad de carga (ρ).

Los métodos computacionales de la década de los 60–80 no favorecieron el desarrollo de los cálculos DFT; mientras que los métodos *ab initio* ya realizaban cálculos de energías, optimización de geometría y cálculos de frecuencia de vibraciones. Los DFT apenas realizaban cálculos de un solo punto. Son muy semejantes a los cálculos de Hartree Fock y tiene la ventaja sobre estos que dan mejores resultados en la obtención de las constantes espectroscópicas, energías de reacción y de enlace, además de que permite dar una solución exacta a problemas de muchos cuerpos.

En los años de 1964 y 1965,⁹ por los métodos computacionales existentes se tuvo que simplificar el sistema molecular. La primera simplificación del sistema (electrones y núcleos) el cual se llamo “budín de pasas”, en este los núcleos están inmersos en una masa continua de electrones.

La energía total del sistema se toma como una función de la densidad de los electrones (ρ) y la posición de los átomos, por lo tanto la energía también es función de la densidad (Eq1). La energía total del sistema queda en función de la energía que depende de un potencial externo (E_v), la energía cinética de los electrones (T), la energía coulombica (U) y un término de intercambio y correlación (E_{xc}), si se toma en cuenta el teorema de Hohenberg y Kohn¹⁰ todos los términos quedan en función de la densidad electrónica (Eq2 y Eq3). Aunque también estos autores establecen un teorema en el cual se podría encontrar la energía sin que se requiera el cálculo de la función de onda utilizando un método variacional (Eq4). Kohn y Sham¹¹ mas tarde propusieron un método en el cual se podía determinar la densidad electrónica (ρ) y la energía del sistema (E_0)

$$E_0 = \rho_0(x, y, z) \tag{Eq1}$$

$$E_0 = E_v + T + U + E_{xc} \tag{Eq2}$$

$$E(\rho) = E_v(\rho) + T(\rho) + U(\rho) + E_{xc}(\rho) \tag{Eq3}$$

$$T(\rho) + U(\rho) + E_{xc}(\rho) \geq E_v(\rho) \tag{Eq4}$$

Semejante a lo método de Hartree Fock, los cálculos DFT utilizan un Hamiltoniano monoelectronico llamado “Hamiltoniano de Kohn y Sham” (Eq5), una función de onda (θ^{KS}) es

descrita por un determinante de Slater. Por lo tanto la ecuación de valores propios de ambos métodos son muy semejantes (Eq7 y Eq8).

$$H = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - v_i(\rho) \quad \text{Eq5}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_\mu \nabla_\mu^2 + \sum_{\mu>\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{V=1} V(r_\nu) + \sum_{k\langle i} \frac{Z_k Z_i}{r_{Ki}} \quad \text{Eq6}$$

$$h^{HF} \phi^{HF} = \varepsilon_i^{HF} \phi^{HF} \quad \text{Eq7}$$

$$h^{KS} \theta^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta^{KS} \quad \text{Eq8}$$

Los cálculos DFT se pueden resumir de la siguiente manera:

1. Se inicia con una densidad electrónica de partida con las siguientes características:
 - a. Se obtiene por la superposición de las densidades atómicas (Eq9)

$$\rho_T = \sum_i \rho_i \quad \text{Eq9}$$

- b. La densidad es descrita por una función del tipo gaussiana (Eq10).

$$\rho = \sum_i \rho_i g_i \quad \text{Eq10}$$

2. Se calcula la energía de intercambio (E_{xc}) y correlación ya que el método de convergencia se basa en minimizar la.

$$\mu(r) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} = 0 \quad \text{Eq11}$$

$$E_{xc} = \sum_i E_{xci} g_i, \quad \text{Eq12}$$

3. se resuelve la ecuación secular de Kohn y Sham (Eq13), que es semejante a la ecuación secular de Hartree Fock (Eq14),

$$\sum_i C_i (h_i^{KS}(\rho) - \varepsilon_i^{KS}(\rho) S_i(\rho)) = 0 \quad \text{Eq13}$$

$$\sum_i C_i (h_i^{HF} - \varepsilon_i^{HF} S_i) = 0 \quad \text{Eq14}$$

Donde S_i es la integral de traslape(Eq15)

$$\hat{S} = \int g_i(r) g_j(r) dr \quad \text{Eq15}$$

4. se obtienen los valores de la función de onda (θ^{KS}) de la ecuación 8. Utilizando un procedimiento de campo auto consistente (SCF) en el que se va iterando y modificando hasta llegar a un punto donde la diferencia entre una y otra iteración es mínima
5. se comprueba que el cuadrado de los valores antes obtenidos satisfagan la ecuación de la densidad (Eq16) de lo contrario se vuelve a iterar una nueva densidad. Si se satisface la ecuación se calcula la energía y todas las propiedades.

$$\rho = \sum_i |\theta_i^{KS}|^2$$

Eq16

Para una mejor comprensión y análisis del trabajo se dividió en cinco capítulos donde los dos primeros son informativos y los tres últimos se exponen los resultados desde el punto de vista geométrico y electrónico:

“Capítulo 1 *Superfanos y Fanos extendidos.*” A lo largo de este apartado se describirá de manera general las propiedades por las cuales se escogieron, estudiaron y analizaron las estructuras. Las propiedades como estructura, clasificación a partir de los tipos de átomos que los forman, propiedades electrónicas y aromaticidad así como también carácter aromático propiedad importante en estos compuestos.

“Capítulo 2 Resultados: Estructura” en este capítulo se describirá los resultados numéricos de las moléculas bajo estudio desde los siguientes puntos:

- a. Estructura.
- b. Barreras de rotación.
- c. Cargas eléctricas.

“Capítulo 3 Resultados: Orbitales moleculares” se describirán los Orbitales Moleculares más importantes desde los siguientes puntos de vista:

- a. Densidad electrónica.
- b. Forma y posición de los orbitales moleculares.
- c. NICS.

Además se mostrará la relación que hay entre los incisos anteriores y la comparación con moléculas sintetizadas y descritos por rayos X.

“Capítulo 4 Conclusiones”. Se dará un resumen de los resultados obtenidos y las conclusiones a las que se llegó así como también los temas a posibles trabajos futuros con el fin de hacer variaciones al trabajo presentado ya que los fanos permiten una gran cantidad de estudios y en un futuro se permitirá el desarrollo en diferentes áreas como:

1. Construcción de macromoléculas con propiedades únicas
2. Sistemas gigantes en tres dimensiones que posean una o varias cavidades en el mismo o diferente nivel.
3. Compuestos con anillos aromáticos distorsionados.
4. Compuestos que posean elementos de transición y/o complejos donadores o aceptores.
5. Construcción de *ciclofanos* con cavidades selectivas para la cromatografía.



CAPITULO 1

SUPERFANOS Y FANOS EXTENDIDOS

INTRODUCCIÓN

Los *Fanos*, como se pueden llamar de manera general a esta familia, es un conjunto de compuestos formado por *ciclofanos* (*Fig. 1-1*), *superfanos simples* (*Fig. 1-2*) y *de coraza*, y *fanos extendidos* y *de nivel* (*Fig. 1-3*). La síntesis del primer *ciclofano* se reportó en 1898¹² a partir del *1,3-dibromometilbenceno*, obteniéndose el [2.2] *metaciclofano*. Posteriormente en el año de 1937 se comenzaron a sintetizar compuestos “*ansa*” (*Fig. 1-4*), los cuales son ésteres y cetonas cíclicas que contienen por lo menos un núcleo aromático.¹³

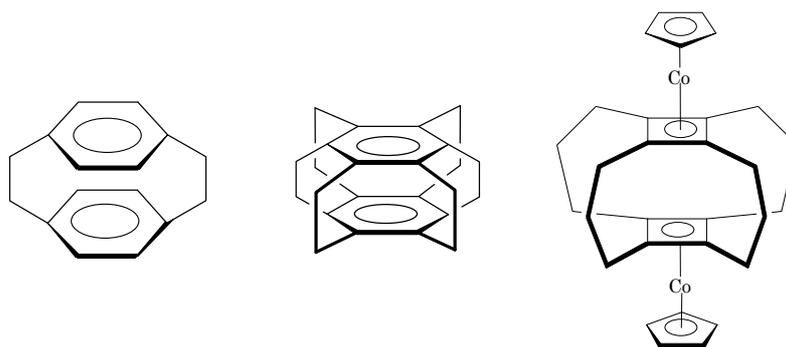


Fig. 1-1 Paraciclofano Fig. 1-2 Superfano Fig. 1-3 Fano extendido

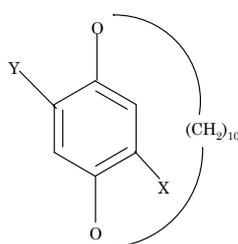
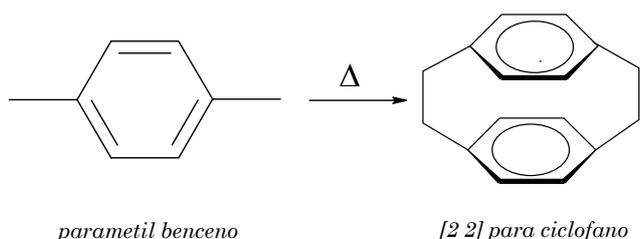


Fig. 1-4 Compuestos "ansa"

El período de los *ciclofanos* comienza en el año de 1949 con la síntesis del [2₂] *paraciclofano* a partir del *parametilbenceno* a través de una reacción que ocurre a altas temperaturas (Fig. 1-5). No obstante, el mayor avance fue gracias a Cram y Sterinberg¹⁴ con la síntesis directa del compuesto anterior a partir del *dibromometilbenceno* con sodio en solución de *xileno*. Después de 60 horas de reacción se obtuvo el compuesto (Fig. 1-6).



parametil benceno

[2 2] para ciclofano

Fig. 1-5 Síntesis del [2₂]paraciclofano

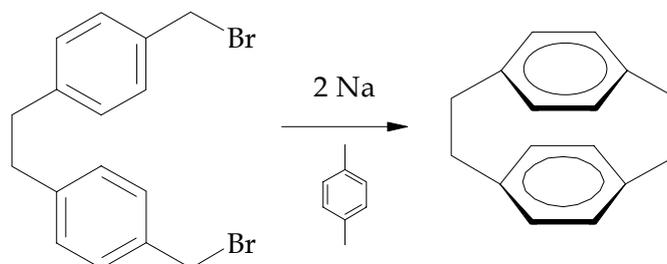


Fig. 1-6 Síntesis directa del [2₂]paraciclofano

Por sus características físicas y químicas, son objeto de estudio tanto teórico¹⁵ como experimental¹⁶. Entre las propiedades por las cuales se estudiaron estas moléculas destacan:

1. Tensión anular.
2. Impedimento estérico.
3. Transferencia de carga entre los núcleos aromáticos.
4. Estructuras variadas en tres dimensiones.
5. Aromaticidad.
6. Isomería fluxional.
7. Alto grupo puntual.
8. Valencias mixtas.

Desde la primera síntesis del *[2c]superfano*¹⁷ (Fig. 1-7) se ha desarrollado una gran variedad de estructuras pero con la principal característica que los *sistemas o anillos π* son idénticos y simétricos^{18, 19, 20, 21, 22}. Entre las estructuras sintetizadas se encuentran los *superfanos de coraza* y los *superfanos extendidos*.

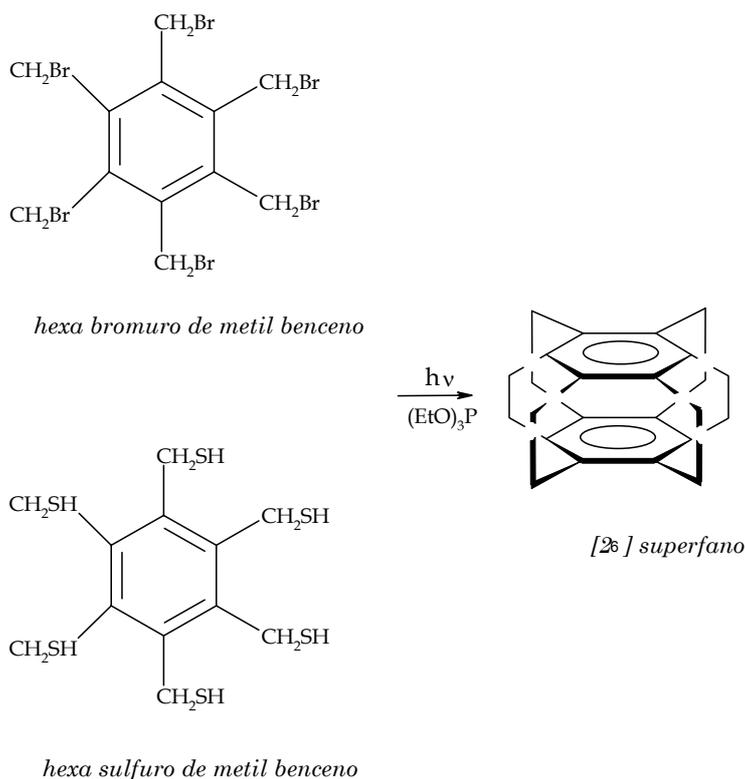


Fig. 1-7 Síntesis del *[2c]superfano*

NOMENCLATURA DE LOS FANOS

La nomenclatura de los *fanos* en general fue introducida por Cram¹, aunque quienes le dieron la forma actual fueron Vögtle y Newman (1969)²³. Consta de tres partes, la palabra “ciclo” que denota al anillo aromático, generalmente *benceno*, pero que puede ser sustituido por otros como *piridina* (*Fig. 1-8*), el *pirrol*, *furano*, *tiofeno*, etc.

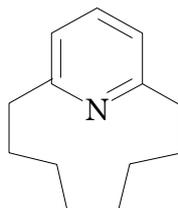
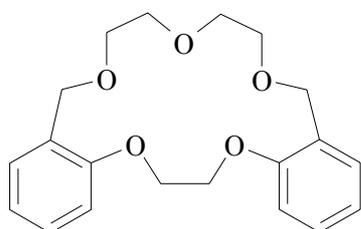
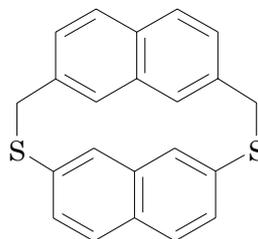


Fig. 1-8 [8](2,5) Piridinofano

La palabra “**Fano**” describe la existencia de puentes alifáticos entre los anillos aromáticos. La longitud de estos es colocada en orden decreciente dentro de corchetes, mientras que su posición en el ciclo, dentro del paréntesis (*Fig. 1-9*). Además puede ser designada por “*orto*”, “*meta*”, “*para*” o la numeración típica del compuesto. Los *ciclofanos* que tienen numerosos brazos con el mismo número de átomos de carbonos pueden ser simplificado señalando este número con un subíndice, así el [2.2.2.2.2.] *ciclofano* puede también designarse como [2₆] *ciclofano*.



1,4,8,11,14 -Pentaoxa-
[5.16] ortociclofano



1,9-Ditio[2.2](2,7)-
naftalenofano

Fig. 1-9 Algunos ejemplos de ciclofanos con su nomenclatura

ESTRUCTURA DE LOS FANOS

La característica principal de los *ciclofanos* es que no presentan la conformación típica de un *ciclo alqueno conjugado*, el cual en el caso del *benceno* debería ser plano, presentando la conformación tipo bote lo cual se acentúa más si el número de carbonos en los puentes disminuye, llegando a ser incluso completamente planos cuando aumenta el número de

carbonos. Esto se debe a que mientras más pequeños sean los puentes es mayor la rigidez de la estructura. Esto se puede comprobar al comparar la estructura cristalina del $[2_2]$ paraciclofano y del $[3_2]$ paraciclofano, (Fig. 1-10), en la cual se observa que en aquel que tiene únicamente dos átomos en sus brazos, la distancia que hay entre sus anillos aromáticos es de 3.09 Å. En el $[3_2]$ paraciclofano el sistema π no se encuentra deformado ya que en este compuesto los puentes permiten mayor movilidad de los *bencenos*.²⁴

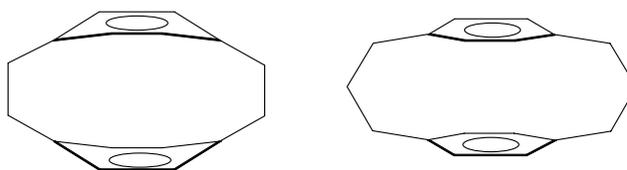


Fig. 1-10 Estructura cristalina del $[2.2]$ paraciclofano y $[3.3]$ paraciclofano

CARACTERÍSTICAS DE LA ESTRUCTURA

Para poder entender la química de los *fanos* hay que explicar el efecto de empaquetamiento²⁵ de los orbitales π los cuales no son perpendiculares al anillo como el caso de cualquier compuesto aromático (Fig. 1-11). En el caso de los superfanos hay una desviación con respecto del anillo que dependiendo del número de átomos en los puentes alifáticos puede hasta de 10°.

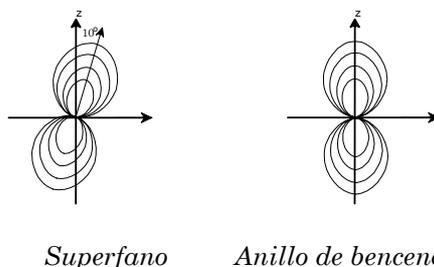
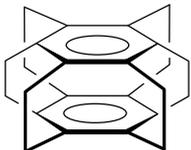
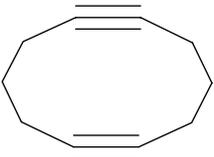


Fig. 1-11 Distribución electrónica del orbital π a través del anillo

Este ángulo aumenta o disminuye como se dijo anteriormente dependiendo del número de átomos de carbonos y la interacción que hay entre los orbitales de los sp de los puentes alifáticos y los anillos. Mientras más unidades tengan los puentes alifáticos, menor será este ángulo, debido a que los anillos aromáticos se encuentran más separados, no hay repulsión entre ellos y actúan como si fuesen unidades independientes. Lo cual se puede comprobar al comparar los compuestos de la de la **Tabla 1-1**, el $[2_6]$ superfano presenta un ángulo de 10° mientras que el 1,6 *ciclododecadieno* tiene un ángulo de 4.4°

Tabla 1-1. Ángulo del orbital π de diferentes compuestos

<i>[2c]superfano</i>	ángulo	<i>1,6-ciclododecadieno</i>	ángulo
	10°		4.4°
Dos átomos de carbono por puente		Tres átomos de carbono por puente	

En las siguientes figuras se puede observar la distribución electrónica de una doble ligadura del benceno (Fig. 1-12) y la del *[2c] superfano* (Fig. 1-13) en estos dos casos se puede observar la desviación de la perpendicular debida a la repulsión electrónica.

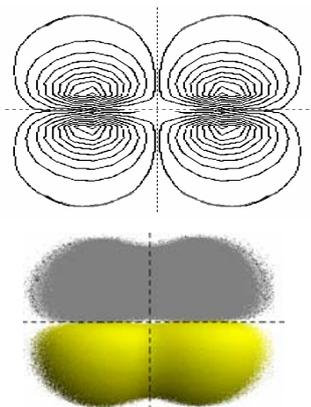


Fig. 1-12 *Orbital pi de una doble ligadura del benceno*

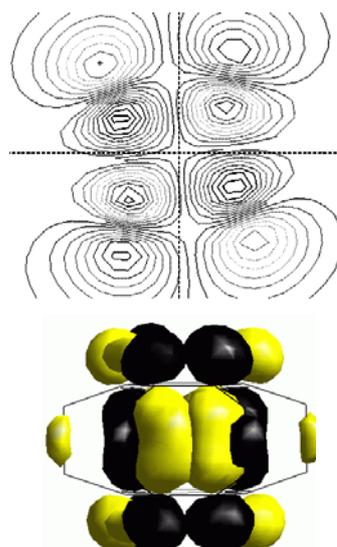


Fig. 1-13 *Orbitales pi en un superfano*

CONFORMACIONES

Tanto los análisis de difracción de rayos X²⁶ como de resonancia magnética nuclear²⁷ han demostrado que los anillos aromáticos de muchos *ciclofanos* y *superfanos* presentan desviaciones del plano que no son características propias de las moléculas cíclicas con enlaces dobles conjugados ya que puede presentar conformaciones tipo bote, silla cuando deberían ser

planas (*Fig. 1-14*)²⁸. Las geometrías de los *ciclofanos* se han podido determinar por medio del análisis de estructura de difracción de rayos X.²⁶

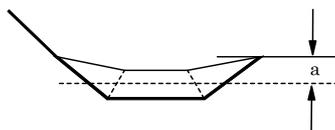
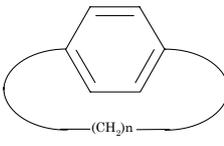
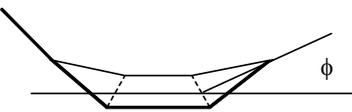


Fig. 1-14 Desviación del anillo de benceno del plano
($a = 0.042 \text{ \AA}$)

Tabla 1-2. Datos reportados de la deformación del anillo en la serie de *[n]paraciclofano*²⁹

	
n	Φ (°)
7	18.2
6	22.4
5	26.5

SUPERFANOS Y FANOS CARACTERÍSTICOS

[2₆] SUPERFANO

La estructura del *[2₆]superfano* ha sido obtenida de manera teórica tanto por mecánica molecular³⁰, como por métodos *ab initio*³¹. La tensión de la estructura es muy grande, la cual es la responsable de su inestabilidad. La conformación que adopta el anillo es plana, pero los carbonos unidos a ellos se encuentran fuera del plano formando un ángulo de 20.3° .³² (*Fig. 1-15*)

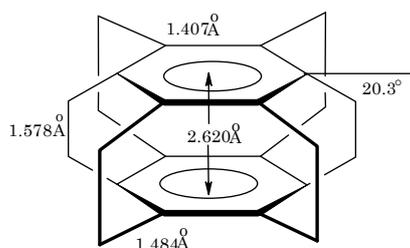


Fig. 1-15 Geometría del *[2₆]superfano* por cálculo de Mecánica Molecular

Al comparar estos datos con resultados obtenidos por análisis de difracción de rayos X se obtienen valores semejantes³³, con lo cual se valida la teoría y se apoya el uso de los métodos computacionales. (Fig. 1-16)

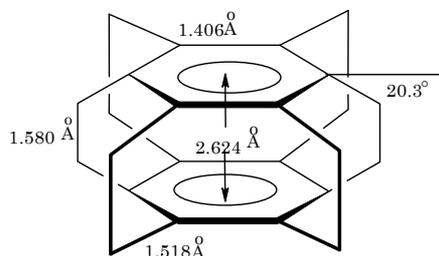


Fig. 1-16 Geometría del [2c] superfano por difracción de rayos X³⁴.

[4₅] FERROSUPERFANO

La estructura del [4₅] ferrosuperfano fue determinada por difracción de rayos X³⁵ (Fig. 1-17). El anillo de *ciclopentadieno* es plano y el ángulo que forma con cualquier carbono enlazado a él, es de 0.0°. Los anillos aromáticos son paralelos entre si y eclipsados en el eje *Cp-Fe-Cp*; la distancia entre estos es de 1.622 Å, valor que es muy semejante al del *ferroceno* (1.630Å). El grupo puntual al que pertenece este compuesto es D_{5d} si los *ciclopentadienilos* están eclipsados o D_{5h} si el eje *Cp-Fe-Cp* está alternado.³⁶

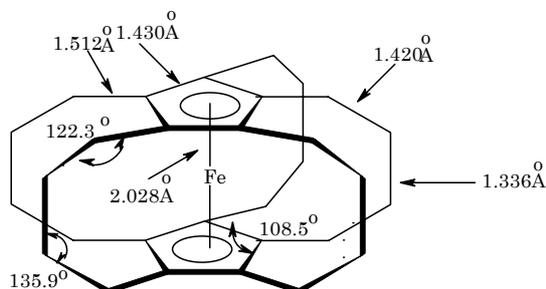


Fig. 1-17 Geometría del [4₅] superferrocenofano por difracción de rayos X

DICICLOPENTADIENILCOBALTO

[3₄] SUPERFANO

El *diciclopentadienilcobalto*[3₄]superfano (Fig. 1-18) es una molécula que por análisis de rayos X se ha observado que pertenece al grupo puntual de C_{4h}, los anillos de *ciclobutadieno* están separados por 2.94Å y el ángulo diedral con el *ciclopentadienilo* es de 27°. ³⁷

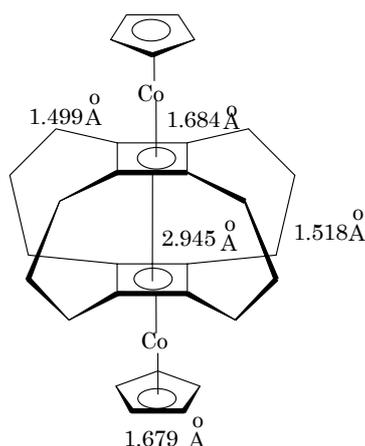


Fig. 1-18 Dicyclopentadienocobalto [34]superfano

AROMATICIDAD EN *FANOS*

La aromaticidad es considerada como uno de los conceptos más importantes en la química orgánica moderna³⁸, un término ampliamente utilizado pero vagamente definido introducido por Kekule en 1865³⁹ de manera general se puede decir que esta propiedad es aquella que confiere estabilidad química extra a los compuestos cíclicos con enlaces dobles conjugadosⁱⁱⁱ. La aromaticidad⁴⁰ es una propiedad asociada con la estabilidad del anillo debido a la naturaleza de los orbitales del sistema. Aunque también se puede definir como la diferencia entre la energía de resonancia de un electrón π conjugado alifático y un electrón π conjugado cíclico.⁴¹

Los compuestos que presentan aromaticidad poseen electrones deslocalizados; esto quiere decir que el orbital molecular correspondiente se encuentra distribuido sobre varios átomos tanto por arriba como por abajo del anillo (Fig. 1-19).

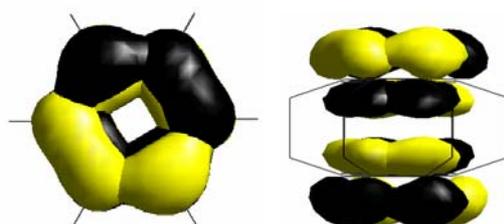
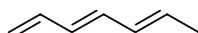


Fig. 1-19 Orbitales moleculares $2p_x$ del [26]superfano

ⁱⁱⁱ Un enlace doble conjugado es aquel en el cual los enlaces sencillos y dobles se encuentran alternados.



Los criterios tradicionales para indicar que una molécula es aromática son los siguientes:

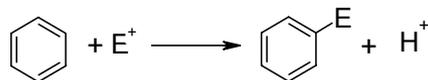
- La distancia entre los átomos es intermedia entre la longitud de enlaces simples y dobles.
- Altas energías de estabilización.
- Sobre ella se llevan a cabo reacciones de sustitución electrofílicas aromática.^{iv}
- Enlaces conjugados.
- Sistema cíclico y plano para que se lleve a cabo el traslape de los orbitales p.
- Seguir la regla de Hückel ($(4n + 2)\pi$ *electrones*) para anillos no condensados.

La regla de Hückel determina de manera teórica si un sistema es o no aromático o antiaromático^v, enunciándose de la siguiente manera: “Los sistemas aromáticos que tienen $(4n + 2)\pi$ *electrones* muestran una estabilidad relativa mayor que sus equivalentes alifáticos o no conjugados”. Donde “*n*” es una variable muda con la cual se obtiene el número de electrones “ π ” que debe de poseer un compuesto (**Tabla 1-3**). Los compuestos cíclicos se pueden transformar en sistemas aromáticos agregando o electrones para que cumpla la regla $(4n + 2)\pi$. (*Fig. 1-20 y Fig. 1-21*)

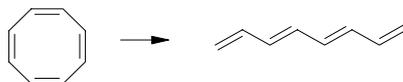
Tabla 1-3. Valores de $4n$ (compuestos alifáticos o antiaromáticos) y $(4n + 2)$ (compuestos aromáticos)

n	Antiaromático $4n$	Aromático $(4n + 2)\pi$
0	0	2
1	4	6
2	8	10
3	12	14
4	16	18

^{iv} Es la reacción de sustitución que se produce con reactivos electrofílicos y son del tipo:



^v Si el anillo tiene una energía inferior a la de la cadena abierta se entonces el anillo es *aromático*, si el anillo y la cadena tienen la misma energía entonces el anillo es *no aromático* en cambio si tiene mayor energía que el anillo es *antiaromático*.



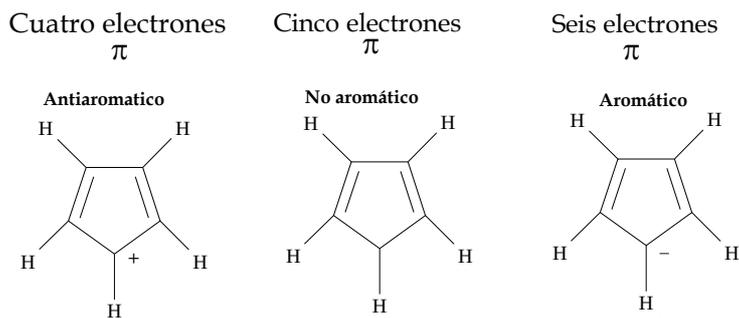


Fig. 1-20 Regla de Hückel

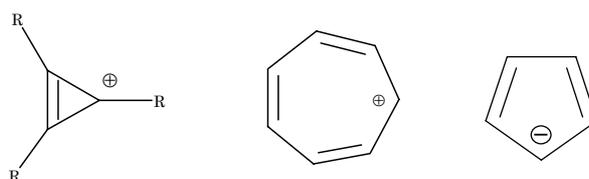


Fig. 1-21 Anión y Cationes que siguen la regla de Hückel para presentar la propiedad de aromaticidad

La regla de los “*n-electrones*” es la manera simplificada de determinar el llenado de los orbitales moleculares π del anillo aromático, ya que si se tiene el mayor número de electrones apareados en el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO)^{vi} va vinculado a un sistema de mayor estabilidad y a esto se le conoce como “carácter aromático” o “aromaticidad”. Algunos ejemplos de esta regla se explican a continuación:

Los sistemas donde $n = 0$ requiere de 2 electrones π tanto en moléculas neutras (*Fig. 1-22a*) como en cationes (*Fig. 1-22b*). Estos sistemas deben de tener los orbitales de mayor energía (HOMO) lo cual esta relacionado con una molécula estable (*Fig. 1-23*) lo que se conoce como “carácter aromático” o “aromaticidad”.



Fig. 1-22 Etileno Cation del ciclopropileno

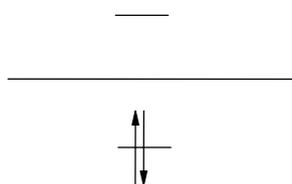


Fig. 1-23 Configuración electrónica del orbital molecular HOMO de ambas estructuras

^{vi} **HOMO**, por sus siglas en ingles, es el orbital molecular de mayor energía ocupado High Occupied Molecular Orbital. **LUMO** es el orbital molecular de más baja energía desocupado Low Unoccupied Molecular Orbital.

En sistemas donde $n = 1$ se requiere de 6 electrones π en este caso se encuentra el *benceno*, el anión del *ciclopentadienilo* y el catión de *cicloheptatrieno* los cuales tienen lleno el orbital molecular de mayor energía (Fig. 1-24). Al compararlos con el anión del *cicloheptatrieno* y el catión del *ciclopentadienilo* estos últimos no poseen un carácter aromático (Fig. 1-25) ya que tienen desapareado el orbital HOMO y ocupado el orbital LUMO.

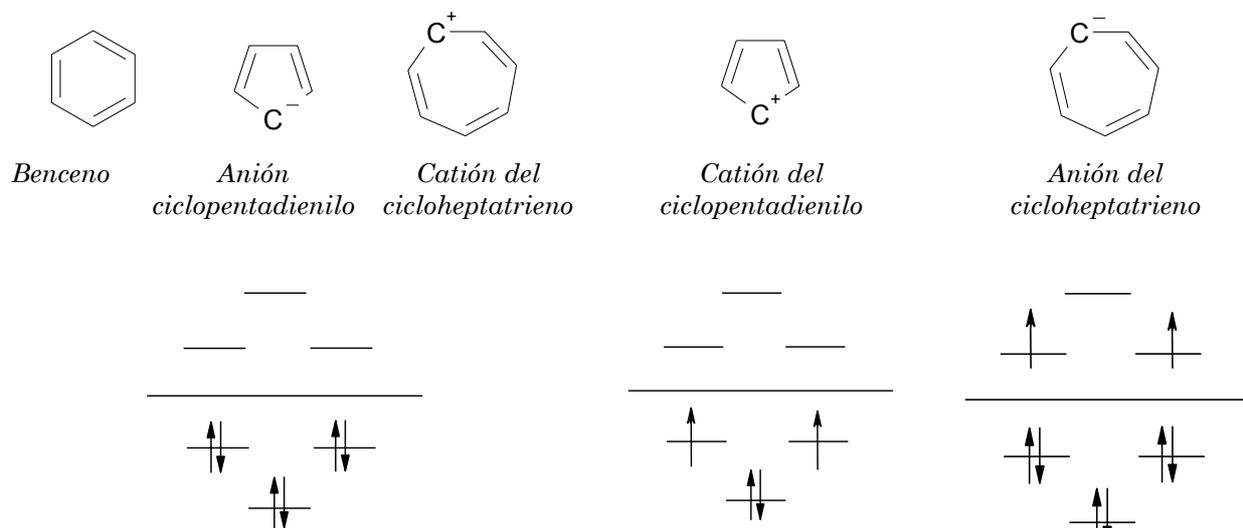


Fig. 1-24 Orbitales Moleculares del un sistema con $n = 1$

Fig. 1-25 Orbitales Moleculares que no cumplen con la regla de Hückel

Lo mismo ocurre con sistemas de 10 14, 18 y 22 electrones. (Fig. 1-26),

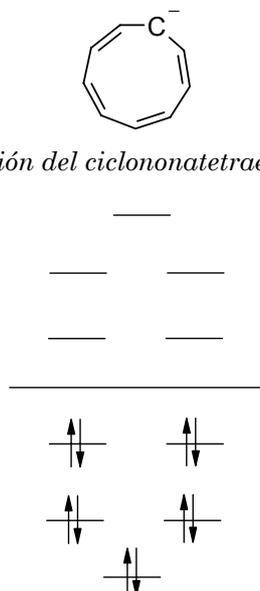


Fig. 1-26 Orbitales moleculares para un sistema de 10 electrones π

NUEVOS CRITERIOS DE AROMATICIDAD

Hay criterios modernos para determinar si un compuesto es aromático a continuación se describen algunos modelos:

A) MODELO DE JULG

Conocido también como criterio de la diferencia de las longitudes de enlace⁴² se basa en la longitud del enlace *carbono-carbono* y relaciona la desviación cuadrática de los enlaces alrededor de este.

$$A_j = 1 - \frac{225}{n} \sum \left(1 - \frac{R_r}{R} \right)^2$$
, n es el número de enlaces periféricos R y R_r son los valores de los enlaces individuales. La constante de 225 resulta de la normalización para obtener un valor de cero para la estructura de Kekulé, 1,3,5 *ciclohexatrieno* (Fig. 1-27), y 1 para la estructura del benceno. Mientras más cercano es el valor a uno mayor es su carácter aromático.

B) MÉTODO DE KRIGOWSKY

El otro criterio teórico para la determinación de aromaticidad de una molécula basado en longitudes de enlace es “el modelo de aromaticidad del oscilador armónico (MAOA)” mejor conocido como HOMA^{vii43} por sus siglas en inglés. Este modelo se basa en las longitudes del enlace y propone una longitud de enlace óptima dependiendo del tipo de enlace (Tabla 1-4):

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2 \qquad HOMA = 1 - \left[\alpha (R_{opt} - R_{av})^2 + \frac{\alpha}{n} \sum (R_{av} - R_i)^2 \right]$$

Donde n es el número total de enlaces y α es una constante empírica. R_{av} es el promedio de la longitud de los enlaces. En el caso que HOMA tenga un valor de cero se está hablando de la estructura de Kekulé, con las dobles ligaduras fijas,⁴⁴ (Fig. 1-27a) en la cual hay una diferencia entre un enlace doble y un sencillo. El valor de uno es para aquellos sistemas donde los enlaces se encuentren en resonancia como en el caso del *benceno* (Fig. 1-27b).

vii HOMA por sus siglas en inglés (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity)

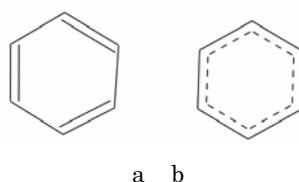


Fig. 1-27 Estructura de Kekulé y Estructura del benceno

Tabla 1-4. Parámetros de HOMA para diferentes tipos de enlaces. ⁴⁵

Enlace	R_1	R_{opt}	α
CC	1.467	1.388	257.7
CN	1.465	1.334	93.57
CO	1.367	1.265	157.3
CP	1.814	1.698	118.9
CS	1.807	1.677	94.09
NN	1.420	1.309	130.3
NO	1.4165	1.248	57.21

C) MÉTODO DE NICS⁴

Este método también conocido como “cambio químico núcleo-independientes (NICS)^{viii} se basa en la estabilidad que presentan los sistemas cíclicos con dobles enlaces alternados a un campo magnético por el campo inducido que producen (Fig. 1-28). Teóricamente consiste en simular el campo magnético sobre la molécula y determinar cuales serian su efecto en cada átomo.

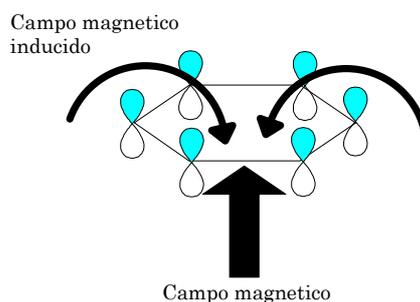


Fig. 1-28 Campo inducido en el anillo aromático de benceno

^{viii} NICS, por sus siglas en ingles, Nucleus-Independent Chemical Shifts

Para determinar las propiedades magnéticas en el anillo se coloca en el centro de él un átomo mudo^{ix} que se utiliza únicamente para señalar la posición del análisis magnético. Con este método se pueden obtener el carácter aromático o antiaromático de un compuesto, las unidades son dadas en ppm (partes por millón)^x. El valor que se tomo del NICS es el valor negativo del desplazamiento químico.

Los valores que se obtienen pueden ser tantos positivos como negativos. Un valor negativos son s se refiere a un carácter aromático y valores positivos se refiere a un carácter antiaromático. Se ha observado que sistemas con *10 electrones π* tienen valores más altos de desplazamiento químico aun que los sistemas de *6 electrones π* . En cambio sistemas con *4 electrones π* como el ciclobutadieno tienen valores positivos, con lo que se comprueba su antiaromaticidad.⁴

Tabla 1-5. Comparación de los diferentes Nics de compuestos cíclicos insaturados⁴

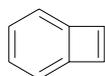
compuestos	6-31+G*	6-31G*
<i>Pirrolina</i>	-15.1	-17.1
<i>tiofeno</i>	-13.6	14.7
<i>Furano</i>	-12.3	-13.9
<i>Ciclopentadieno</i>	-3.2	-4.2
<i>Benceno</i>	-9.7	-11.5
<i>Naftaleno</i>	-9.9	-11.4
<i>ciclobutadieno</i>	27.6	28.8
<i>benzociclobutadieno</i> ^{xi}		
Anillo de 4 átomos de carbono	22.5	21.5
Anillo de 6 átomos de carbono	-2.5	-4.2

^{ix} Átomo mudo: carece de masa atómica, número atómico y constantes físicas.

^x $\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{TMS}}{\nu_o} \times 10^6 \text{ ppm}$, en donde ν_i = desplazamiento del protón.

ν_{TMS} = frecuencia de resonancia del tetrametilsilacno.

ν_o =frecuencia de operación del aparato



xi

AROMATICIDAD EN LOS CICLOFANOS

En los anillos de los *ciclofanos* surge la pregunta específica: ¿la serie del *paraciclofano* (Fig. 1-29) posee carácter aromático?, al analizar los espectros de UV y ^1H NMR⁴⁶ y aun teniendo en cuenta la desviación del plano del anillo de benceno se puede considerar que sus anillos son tan aromáticos como el *benceno*.

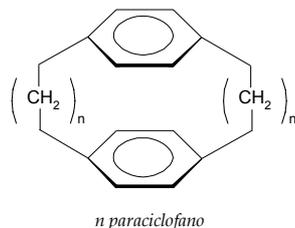


Fig. 1-29 Serie del paraciclofano

Al observar la entalpía de formación del [4]paraciclofano tiene un valor de 365.7kJ/mol ⁴⁷ si se compara esta con la entalpía de formación del benceno ($\Delta H_f = 89.9\text{kJ/mol}$) entre ambas hay una diferencia de 266kJ/mol la cual va disminuyendo al ir aumentando el número de átomos de carbono en los puentes alifáticos que unen a los anillos aromáticos, como en el caso del [6]paraciclofano la diferencia es de 111kJ/mol lo cual implica que al ir aumentando los puentes alifáticos los anillos aromáticos tienen un comportamiento independiente por lo que ya no poseen la transanularidad electrónica.

Otro factor que hay que tomar en cuenta es la orientación de los puentes alifáticos en especial las posiciones *meta* y *para*^{xii}, ignorando en lo posible compuestos con orientación *orto*, ya que esta no entra en la definición de los primeros compuesto “Ansa” sintetizados en el año de 1937 y no se presenta una interacción entre los anillos aromáticos.(Fig. 1-30)

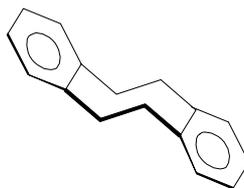
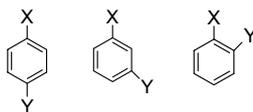
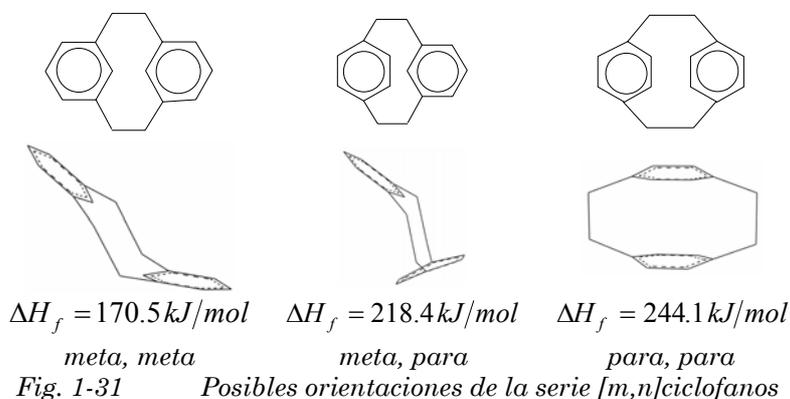


Fig. 1-30 Estructura del [2]ortociclofano o 5,6,11,12 tetrahidrobenzo[8]anuleno⁴⁸

^{xii} Las diferentes posiciones de los sustituyentes del *benceno*:



Al comparar también las entalpías de formación de los compuestos *para-para*, *meta-para* y *meta-meta* (Fig. 1-31) se puede observar que mientras la orientación no permita la interacción cara a cara de los núcleos aromáticos se comportan como *bencenos* independientes. Lo que se puede concluir en este tipo de compuestos es que a menor entalpía de formación menor aromaticidad espacial.



INTERACCIÓN METAL-LIGANTE Y REGLA DE LOS 18 ELECTRONES

Al sintetizar el *ferroceno* en 1951⁴⁹ hubo necesidad de explicar el enlace *metal-ligante*. El primer intento relacionaba la estabilidad del compuesto con el número de electrones del gas noble de su mismo periodo, el cual debería ser igual a los electrones del metal y los cedidos por el ligante alrededor del átomo metálico a este método se le denomina como la “Regla del Número Atómico Efectivo”.⁵⁰

De manera general se puede decir que cuando el metal alcanza una configuración $ns^2(n-1)d^{10}p^6$ en la capa externa da lugar a una configuración cerrada y estable. Su principal característica es que en general para las dos primeras series de elementos de transición, es posible determinar el número de oxidación con el cual se encuentra el átomo del metal de un compuesto organometálico determinado. (Fig. 1-32)

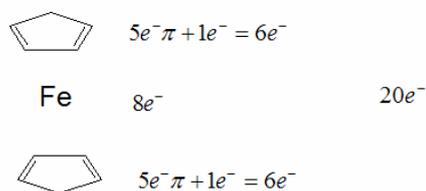


Fig. 1-32 Suma total de $20e^-$ para cumplir con la regla de los 18 electrones. El átomo de fierro debe tener un número de oxidación de +2

Aunque desde el punto de vista de orbitales moleculares la unión metal de transición con un ligante poseedor de una doble ligadura esta formado por una interacción *sigma* (σ) entre el

orbital HOMO del ligante y el orbital LUMO del átomo del metal (Fig. 1-33), y una interacción π del orbital LUMO del ligante y el HOMO del átomo del metal (Fig. 1-34)^{51, 52}.

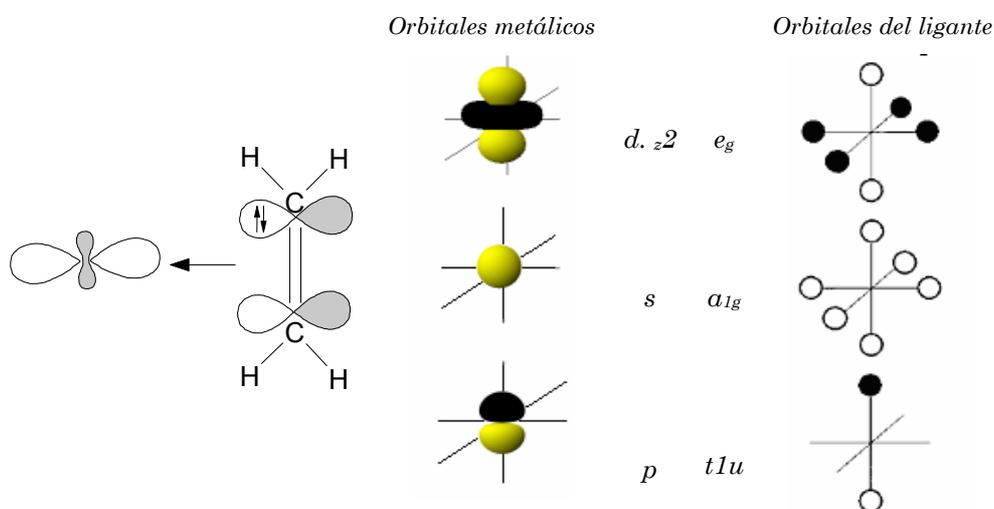


Fig. 1-33 Interacción sigma

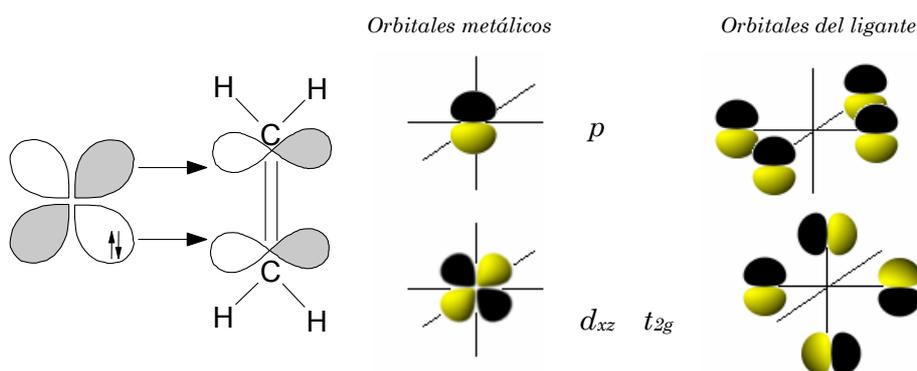


Fig. 1-34 Interacción pi

De esta manera se puede observar la relación que existe entre los orbitales que intervienen en el enlace y el grupo puntual al que pertenece.

TRANSANULARIDAD ELECTRÓNICA

Al analizar al [2₆] *superfano*, el 1,5-ciclooctadino y el 1,6-ciclododecadinio (Fig. 1-35^{xiii}) se puede observar que la distancia entre los anillos aromáticos (π - π) es pequeña y varía dependiendo del número de carbonos de los puentes alifáticos (Tabla 1-6).

^{xiii} Donde π es la distancia entre los anillos aromáticos. En el caso del 1,5-ciclooctadino y del 1,6-ciclododecadinio esta distancia representa a la separación espacial entre las triples ligaduras, estos compuestos cumplen la definición de un *Fano* el cual es un compuesto con una unidad con enlaces π unidos por puentes alifáticos.

Esta distancia es un factor importante en la transanularidad electrónica, los orbitales π llegan a estar tan cerca que comunican las dos tapas, esto se puede comprobar al observar los orbitales moleculares que tienen la apariencia de tubos que comunican los anillos aromáticos como en el caso del $[2_6]$ superfano⁵³ en cambio en el $[2_6]$ cromosuperfano⁵⁴ se puede apreciar el aporte del átomo metálico por medio del orbital dxz (Fig. 1-36) que también se puede observar en el $[4_5]$ ferrosuperfano. (Fig. 1-37)⁵⁴

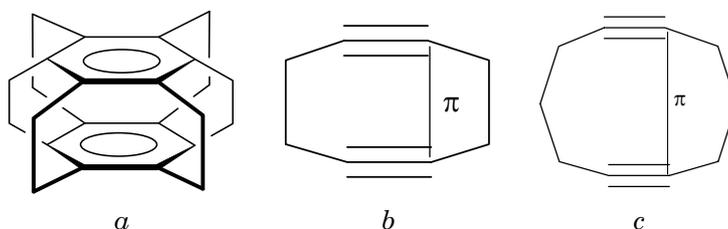
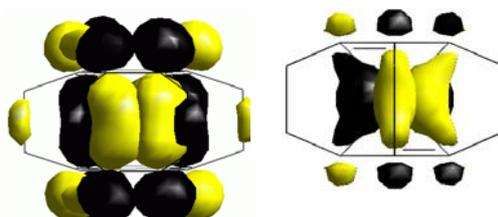


Fig. 1-35 $[2_6]$ superfano 1,5-ciclooctadino 1,6-ciclododecadinio

Tabla 1-6. Comparación de las diferentes longitudes en función al número de elementos que posee la cadena.⁵⁵

número de Carbonos en los puentes	C ₂		C ₃
Compuesto	a.	b.	c.
$\pi\pi$	2.624	2.57	2.99



$[2_6]$ superfano $[2_6]$ cromosuperfano

Fig. 1-36 Ejemplos de transanularidad electrónica

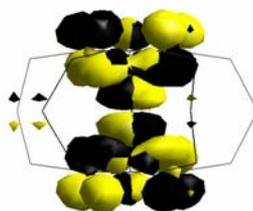
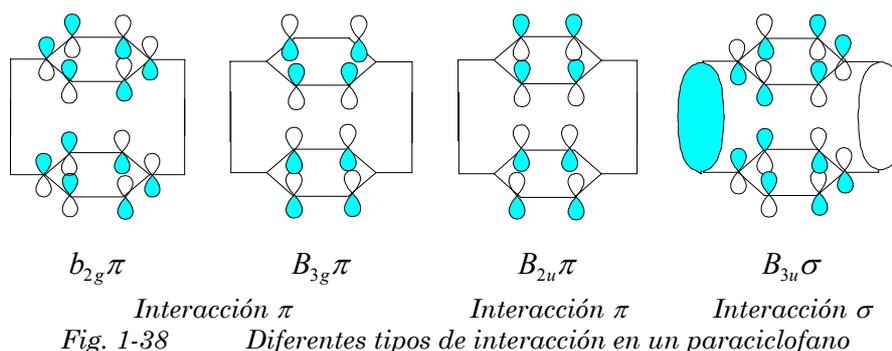


Fig. 1-37 Transanularidad electrónica del $[4_5]$ ferrosuperfano

MODELO DE HEILBRONNER

El efecto de transanularidad electrónica es un fenómeno común en los *ciclofanos* y *superfanos*. Consiste en la comunicación electrónica de los anillos aromáticos, pudiendo ser de dos tipos, a través del espacio (interacción π - π) y contribución de los únicamente de los puentes alifáticos (interacción σ - σ)⁵⁶. *Fig. 1-38*

En los trabajos de Heilbronner se considera separadamente la interacción espacial y la producida por los puentes alifáticos. Este concepto se basó en los trabajos de Gleiter⁵⁷ y Hoffman⁵⁸, los cuales utilizando el modelo de Hückel analizaron los orbitales moleculares y determinaron que hay una contribución de ambas interacciones, pero siendo de mayor importancia la interacción espacial al que Heilbronner llama “efecto tubo”^{xiv}. Aunque no hay que olvidar que al aumentar la distancia disminuye dicha interacción. El otro factor que modifica este fenómeno consiste en agregar un átomo atrayente de electrones en el anillo aromático como en el caso del *[2₂] paraciclopiridinofano* se favorece la contribución espacial, sin embargo en el *parametilaminociclofano* que tiene un átomo atrayente de electrones en los puentes alifáticos (Nitrógeno) se favorece la interacción σ . (*Fig. 1-39*)



[2₂]paraciclopiridinofano Interacción $\pi\pi$ *Parametilaminociclofano* Interacción $\sigma\sigma$
Fig. 1-39 *Cambio de interacción en dos diferentes hetero paraciclofanos*

Con lo que se concluye que se puede manipular la contribución e interacción entre los anillos aromáticos y se pueden sintetizar compuestos con propiedades electrónicas específicas, o sitios de reacción localizados.

^{xiv} Toothpaste-tube effect

CARÁCTER AISLANTE DE LOS FANOS. TEORÍA DE BANDAS

Las propiedades físicas de los sólidos, tales como temperatura de fusión, capacidad para conducir la corriente, dependen de las características de las fuerzas de enlace que unen a los elementos. Todos los sólidos cristalinos presentan una estructura periódica, por lo que un electrón genérico que se viese sometido a la influencia de la red cristalina poseería una energía potencial que variaría también de una forma periódica en las tres direcciones del espacio. Esta situación se traduce, de acuerdo con la mecánica cuántica, en que cada uno de los niveles de energía que correspondería a un átomo aislado se desdobra tanto más cuanto mayor es el número N de átomos constitutivos de la red, dando lugar a una serie de niveles prácticamente contiguos que en conjunto constituyen una banda de energía.

La teoría de bandas permite explicar con una excelente aproximación el fenómeno de la conducción eléctrica en los sólidos. En algunos sólidos, la última banda no está ocupada completamente, lo que permite a los electrones de esa banda ganar energía por la acción de un campo eléctrico externo y desplazarse por la red.

La mayor parte de los metales presentan, no obstante, bandas superiores incompletas que se superponen entre sí permitiendo, asimismo, la movilidad de los electrones que son excitados por un campo eléctrico. Este movimiento de cargas en el seno de la red cristalina constituye una corriente eléctrica.

Una gran mayoría tanto de sólidos iónicos como de covalentes, son malos conductores de la electricidad (aisladores). En ellos la banda más alta conteniendo electrones (banda de valencia) está completamente llena.

Existen algunos sólidos como el silicio y el germanio que tienen una estructura de bandas semejante a la de los aisladores. Sin embargo, en ellos la banda prohibida que separa la de valencia, completamente llena, y la de conducción, completamente vacía, es estrecha, de modo que es posible excitar los electrones más altos de la banda de valencia y transferidos a la de conducción.

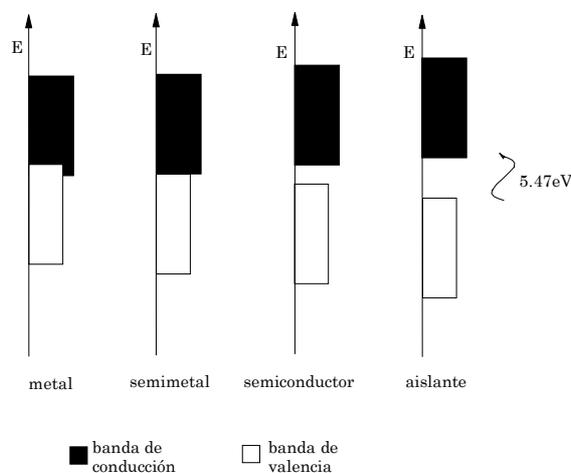


Fig. 1-40 Teoría de bandas



CAPITULO 2

GEOMETRÍA MOLECULAR

MÉTODO COMPUTACIONAL

A lo largo de este trabajo se analizaron las siguientes moléculas:

1. $[3_4]$ Cobaltosuperfano (Fig. 2-1).
2. $[4_5]$ Ferrosuperfano (Fig. 2-2).
3. $[2_6]$ Cromosuperfano (Fig. 2-3).
4. Diciclopentadienilcobalto $[3_4]$ superfano (Fig. 2-4).
5. Diciclopentadienilferro $[4_5]$ superfano (Fig. 2-5).
6. Difencilcromo $[2_6]$ superfano (Fig. 2-6).
7. Dimero del Diciclopentadienilferro $[4_5]$ superfano (Fig. 2-7)

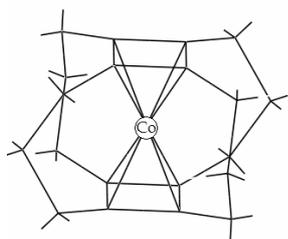


Fig. 2-1. [34]cobalto superfano

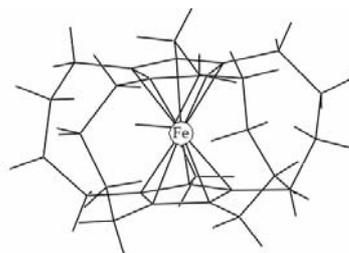


Fig. 2-2. [45]ferrosuperfano

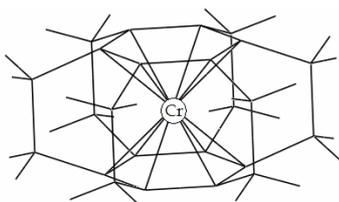


Fig. 2-3. [26]cromo superfano

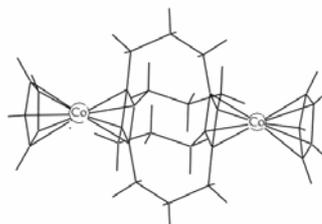


Fig. 2-4. Dicciclopentadienilcobalto [34]superfano

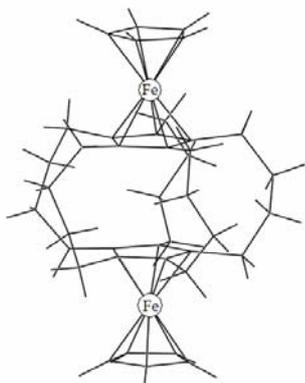


Fig. 2-5. Dicciclopentadienilferro[45]superfano

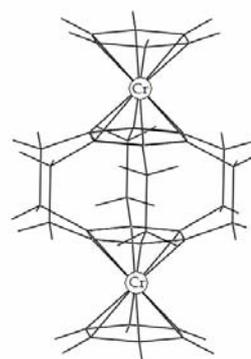


Fig. 2-6. Difenilcromo [26]superfano

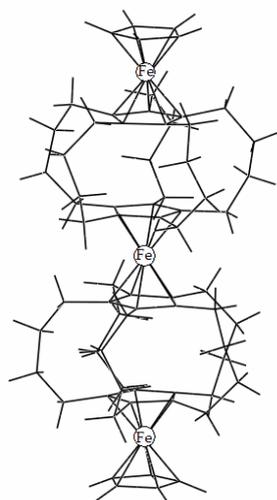


Fig. 2-7. Dimero del Dicciclopentadienilferro[45]superfano

Por medio del programa Gaussian 03⁵⁹ se optimizaron las moléculas y se calcularon sus propiedades. Para los *superfanos de coraza* se utilizó una base 6-31G y ya que esta no está definida para metales de la primera línea de transición hubo la necesidad de utilizar pseudo potenciales, el que se eligió fue *LAND2LZ*.^{xv} De igual manera se utilizaron las mismas bases en el caso de los *superfanos extendidos*. Los cálculos fueron realizados utilizando la teoría de funcionales de la densidad en la aproximación de *B3LYP*, para la obtención de las estructuras, Hartree-Fock (HF) con un nivel de con una base 6-31G, para el cálculo de los orbitales.

En este capítulo se describirá los resultados de las moléculas desde el punto de vista estructural con la descripción de su conformación, las longitudes y ángulos principales de cada una de ellas, conformaciones y grupo puntual para posteriormente hacer una comparación entre los resultados obtenidos y las estructuras reportadas.⁵⁴

La simbología que se va a utilizar a lo largo del análisis estructural será:

a a la k	Longitudes de enlace y distancia entre átomos
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ y τ	Ángulos importantes de la molécula
ω	El ángulo dihedral del anillo para comprobar si es plano
ξ	Al ángulo entre los planos de los dos anillos del compuesto para comprobar si son paralelos
ϖ	El ángulo dieran que se forma con los dos anillos aromáticos

GEOMETRÍA MOLECULAR

[3₄] COBALTO SUPERFANO

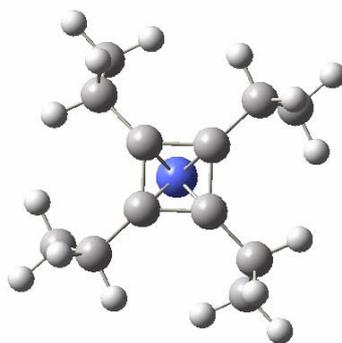


Fig. 2-8. vista frontal del [3₄]cobalto superphano

^{xv} Ojo buscar mañana en la red

El numero total de átomos que forman a esta molécula son 45 con una formula condensada de $C_{20}H_{24}Co$, una masa molecular de 323.34 *umas*, pertenece al grupo puntual de C_{4h} . Esta constituida por anillos aromáticos de cuatro carbonos cada uno (*ciclobutadieno*) unidos entre si por puentes alifáticos de tres carbonos (*propanos*). En el interior de la jaula se encuentra un átomo de cobalto el cual tiene un estado de oxidación de +3 esto se puede determinar siguiendo la regla de los 18 *electrones* y se puede comprobar por el siguiente cálculo (*Fig. 2-9*):

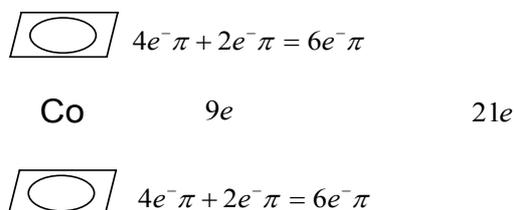


Fig. 2-9. Suma total de 21e- para cumplir con la regla de los 18 electrones. El átomo de cobalto debe tener un número de oxidación de +3

En el [34] *cobaltosuperfano*, los anillo aromáticos son plano (ω) y paralelos entre si (ξ). La distancia entre los carbonos del *ciclobutadieno* es constante (1.50 Å) y el ángulo interno del ligante entre todos los carbonos es de 90° (γ) *Fig. 2-11*.

El átomo del metal se encuentra en el centro de la cavidad del *superfano*, lo cual se puede comprobar ya que la distancia entre los dos anillos aromáticos es de 3.26 Å (**a**) y al distancia del centro del anillo aromático al átomo del metal se observa que es de 1.63 Å (**c**). Las principales distancias se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 2-1. Ángulos del [34]cobalto superfano

	Angulo
α	116.6
β	118.1
τ	169.9
γ	90.0
ω	0.0
ξ	0.0
ϖ	0.0

Tabla 2-2. Longitudes del [34]cobalto superfano

	Longitud (Å)
a	3.26
b	2.70
c	1.63
d	1.50
e	1.51
f	1.57

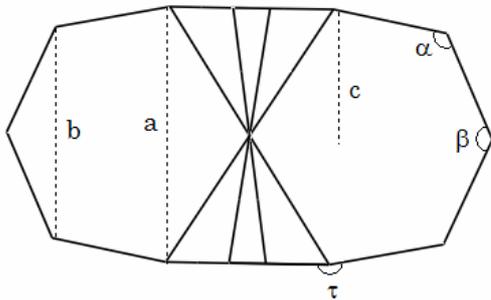


Fig. 2-10. ángulos y longitudes del [34]cobalto superfano i

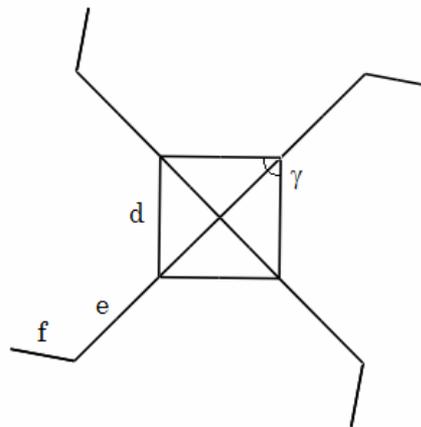


Fig. 2-11. ángulos y longitudes del [34]cobalto superfano ii

[4₅]FERROSUPERFANO

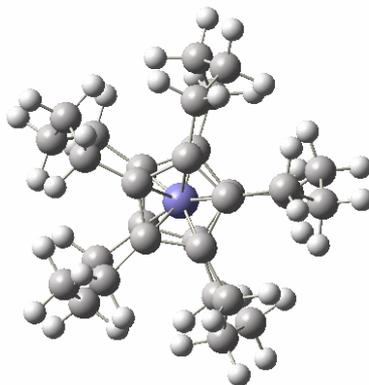


Fig. 2-12. [4₅]ferrosuperphano

El número total de átomos que forman esta molécula son 71 con una fórmula condensada de $C_{30}H_{40}Fe$, un masa molecular de 456.49 *umas* y pertenece al grupo puntual de D_5 . Esta constituida por dos anillos aromáticos de cinco carbonos cada uno (*ciclopentadieno*) unidos entre si por puentes alifáticos de cuatro carbonos (*butanos*). En el interior de la jaula se encuentra un átomo de hierro el cual tiene un número de oxidación de +2, esto se puede comprobar siguiendo la regla de los 18 *electrones* y el siguiente cálculo:

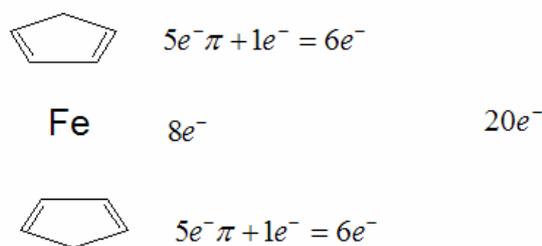


Fig. 2-13. Suma total de $20e^-$ para cumplir con la regla de los 18 electrones. El átomo de hierro tiene un número de oxidación de +2

En el $[4s]$ ferrosuperfano los anillos aromáticos son planos (ω) y son paralelos entre si (ξ), entre ellos el ángulo diedral es de 7.6° (ϖ). La distancia entre los carbonos del *ciclopentadieno* es constante y tiene un valor de 1.45 \AA (g), el ángulo interno de los carbonos del ligante es de 108° (γ).

La distancia entre los anillos aromáticos es 3.26 \AA (a) determinar la distancia que hay del centro del anillo aromático al átomo del metal se observa que es de 1.63 \AA (c) con lo que se puede concluir que el átomo del metal se encuentra en el centro de la cavidad del *Fano*. Las principales distancias y ángulos se muestran en las siguientes tablas y figuras:

Tabla 2-3. Ángulos del $[4s]$ ferrosuperfano

	Angulo
α	119.6
β	118.0
τ	161.6
δ	108.0
ω	0.0
ξ	0.0
ϖ	7.4

Tabla 2-4. Longitudes del $[4s]$ ferrosuperfano

	Longitud (\AA)
a	3.35
b	3.64
c	1.65
d	1.51
e	1.55
f	1.55
g	1.45

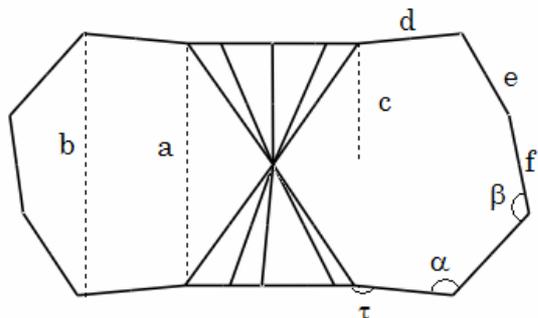


Fig. 2-14. ángulos y longitudes del [45]ferrosuperfano i

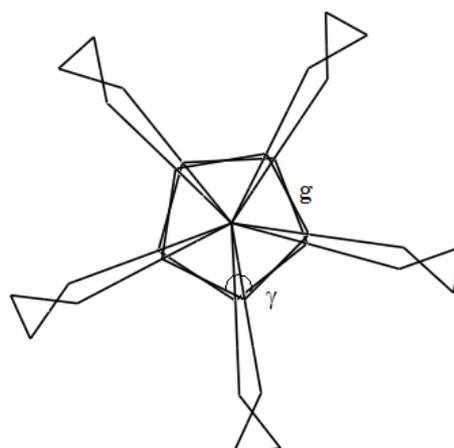


Fig. 2-15. ángulos y longitudes del [45]ferrosuperfano ii

[26]CROMOSUPERFANO

El numero total de átomos que forman a esta molécula son 49 con una formula condensada de $C_{24}H_{24}Cr$, un masa molecular de 364.45 *umas*, pertenece al grupo puntual de es D_{6h} . Esta constituida por dos bencenos, unidos entre si por puentes alifáticos de dos átomos de carbono (*etanos*). En el interior de la jaula se encuentra un átomo de cromo el cual tiene un número de oxidación de cero, lo cual se puede comprobar siguiendo la regla de los 18 *electrones* por el siguiente cálculo (Fig. 2-17):

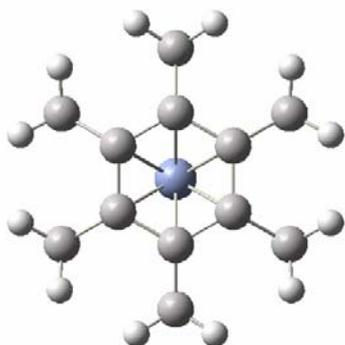


Fig. 2-16. [26]cromosuperfano

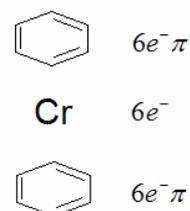


Fig. 2-17. Suma total de 18 *electrones*. El átomo de fierro debe tener un número de oxidación de 0. Regla de los 18 *electrones* para el [26]cromosuperfano

En el $[2_6]$ cromosuperfano los anillos aromáticos son plano (ω), paralelos entre si (ξ), y eclipsados (ϖ). La distancia entre los átomos de carbonos del *fenilo* es de 1.47 Å (γ) y el ángulo que forman es de 120° (γ).

El átomo del metal se encuentra en el centro de la cavidad del *superfano*, lo cual se puede comprobar al comparar tanto la distancia que hay entre los anillos aromáticos la cual es de 2.76 Å (a) y la distancia entre el anillo de *benceno* y el átomo del metal siendo exactamente la mitad, 1.38 Å (c). Las principales distancias se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 2-5. Ángulos del $[2_6]$ cromo superfano

	Angulo
α	112.1
τ	157.9
δ	120.0
ξ	0.0
ω	0.0
ϖ	0.1

Tabla 2-6. Longitudes del $[2_6]$ cromo superfano

	Longitud (Å)
a	2.76
b	1.38
c	1.59
d	1.47
e	1.55

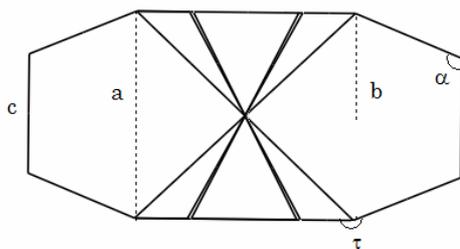


Fig. 2-18. longitudes y ángulos del $[2_6]$ cromosuperfano i

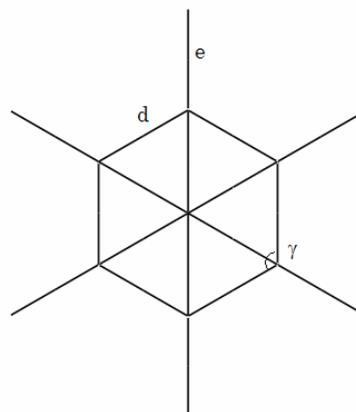


Fig. 2-19. longitudes y ángulos del $[2_6]$ cromosuperfano ii

DICICLOPENTADIENILCOBALTO [3₄]SUPERFANO

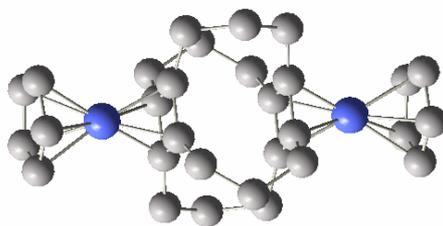


Fig. 2-20. Dicyclopentadienilcobalto [3₄]superfano

El número total de átomos que forman a esta molécula son 66 con una fórmula condensada de $C_{30}H_{34}Co_2$, un masa molecular de 512.46 *umas* y un grupo puntual de C_1 . Esta constituida por dos *ciclopentadienilos* en la parte externa y una jaula interna ([3₄] *superfano*) formada por anillos de *butadienilos* unidos entre si por puentes alifáticos de tres átomos de carbonos (*propanos*). El cobalto se encuentra como unión del *superfano* y el ligante. En este caso el átomo de cobalto tiene un número de oxidación de +3 y siguiendo la regla de los 18 *electrones* se puede comprobar lo anterior (Fig. 2-21).

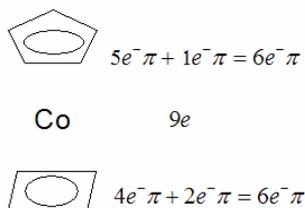


Fig. 2-21. Suma total de 21e- para cumplir con la regla de los 18 *electrones*. El átomo de cobalto debe tener un número de oxidación de +3

En el *dicyclopentadienilcobalto* [3₄] *superfano* los dos anillos aromáticos son diferentes, mas sin embargo lo que tienen en común es que ambos son planos (ω) y son paralelos entre si (ξ). Las distancias de los átomos de carbonos en ambos anillos aromáticos son iguales (g y h). Entre el *ciclopentadienilo* (ligante) y el *ciclobutadienilo* (*Superfano*) se encuentran alternados con un ángulo de 15°. Sin embargo los anillos aromáticos de *superfano* (*ciclobutadienilos*) se encuentran eclipsados.

En este caso el átomo del metal no se encuentra exactamente en medio de los dos anillos aromáticos encontrándose mas cerca del *ciclobutadieno* (d) lo cual se puede comprobar al comparar la distancia entre el ligante y el anillo aromático del *superfano*. (3.54Å) y la distancia entre el átomo del metal y el ligante (2.38 Å) comprobando que se encuentra mas cerca del *ciclopentadienilo* con lo que se comprueba que el ligante tiene un déficit de electrones y los esta tomando del metal de ahí que se encuentre mas cerca del anillo aromático de cuatro átomos que del des cinco átomos. Las principales distancias se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 2-7. Ángulos del diciclo-pentadienilcobalto [3₄]superfano

Ángulo	
α	114.7
β	117.0
τ	172.4
δ	107.9
γ	90.0
ω	0.0
ϖ	0.0
ξ	0.0

Tabla 2-8. Longitudes del diciclo-pentadienilcobalto [3₄]superfano

Longitud Å	
a	3.03
b	2.64
c	3.54
d	2.38
e	1.50
f	1.55
g	1.47
h	1.43

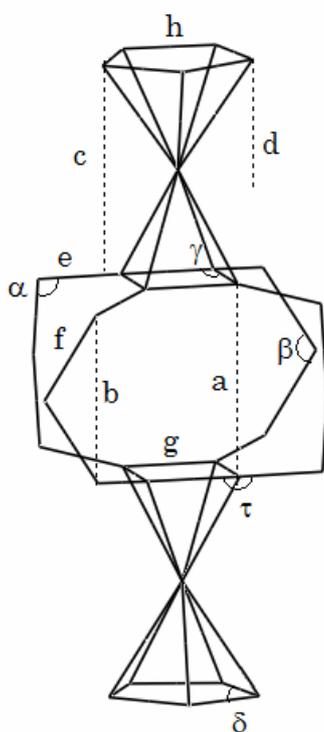


Fig. 2-22. Ángulos y longitudes del diciclo-pentadienilcobalto [3₄]superfano

DICICLOPENTADIENILFERRO[4₅]SUPERFANO

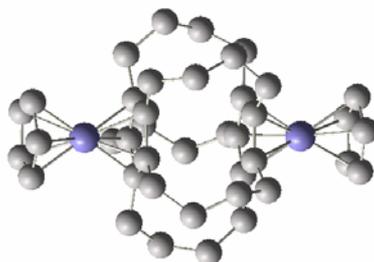


Fig. 2-23. Vista lateral del dicitropentadienilferro[4₅]superfano

El número total de átomos que forman a esta molécula son 92 con una fórmula condensada de $C_{40}H_{50}Fe_2$, un masa molecular de 642.53 *umas* y pertenece al grupo puntual D_{5h} . Esta constituida por dos *ciclopentadienilos* en la parte externa y una jaula interna ([4₅] *superfano*) formada también por *ciclobutadienilos* unidos entre si por puentes alifáticos de cuatro carbonos (*butanos*). El *hierro* se encuentra como unión del *superfano* y el ligante. En este caso el átomo de *hierro* tiene un número de oxidación de +2 para comprobarlo hay que hacer la suma de electrones (Fig. 2-24):

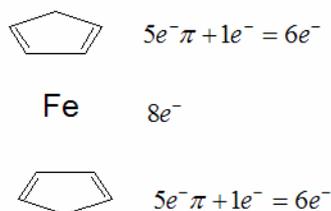


Fig. 2-24. Suma total de 20e⁻ para cumplir con la regla de los 18 electrones. El átomo de hierro debe tener un número de oxidación de +2

En el dicitropentadienilferro [4₅] *superfano* a diferencia del compuesto anterior, los anillos aromáticos tanto del ligante y como del *superfano* son anillos de cinco carbonos (*ciclopentadienilos*), el ángulo diedral de todos los anillos tiene valor de cero (ω) por lo que se concluye que son planos y paralelos entre. Si se observa a la molécula desde su vista frontal (Fig. 2-25) se puede notar tres ángulos diedrales.

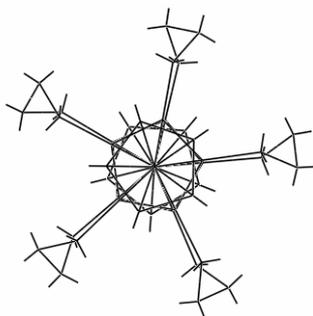
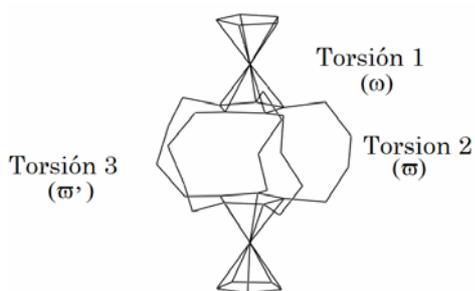


Fig. 2-25. Vista frontal del Dicitropentadienilferro[4₅]superfano



El ángulo diedral 1 es entre el ligante y el superfano, teniendo un valor de 28.1° . El ángulo diedral 2 es entre los *ciclopentadienilos* del *superfano* teniendo un valor de 3.2° y el último ángulo es el que forma entre los ligantes exteriores y este es de 15.3° . (Fig. 2-26)

Fig. 2-26. Ángulos diedrales del Dicyclopentadienilferro[45]superfano

La distancia de los átomos de carbono en los anillos tanto del ligante y como del *superfano* son iguales (**h** e **i**). En este compuesto el átomo del metal se encuentra exactamente en medio del ligante y la tapa del *superfano* (**d**). Las principales distancias se muestran en las siguientes tablas:

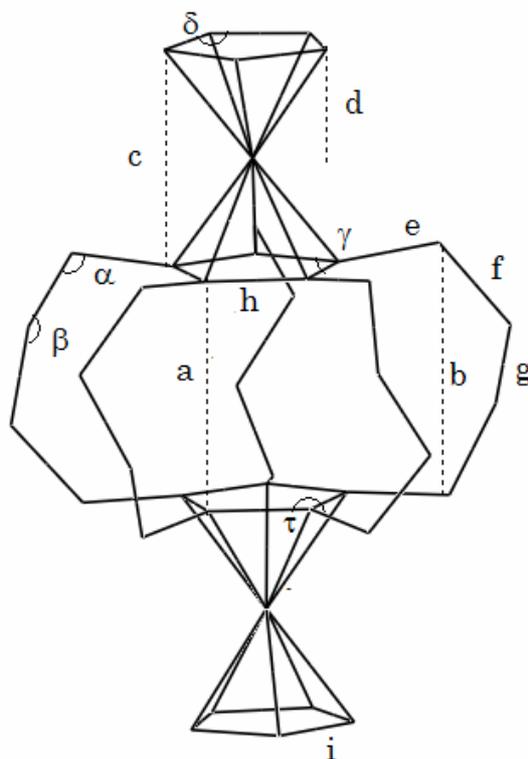


Fig. 2-27. Ángulos y longitudes del Dicyclopentadienilferro[45]superfano

Tabla 2-9. Ángulos del *Diciclopentadienilferro[4 η]superfano*

Angulo	
α	108.1
β	117.0
τ	125.9
δ	108.0
γ	108.0

Tabla 2-10. Longitudes del *Diciclopentadienilferro[4 η]superfano*

Longitud Å	
a	3.03
b	2.64
c	3.30
d	1.15
e	1.51
f	1.50
g	1.55
h	1.44
i	1.44

DIFENILCROMO [2 ϵ]SUPERFANO

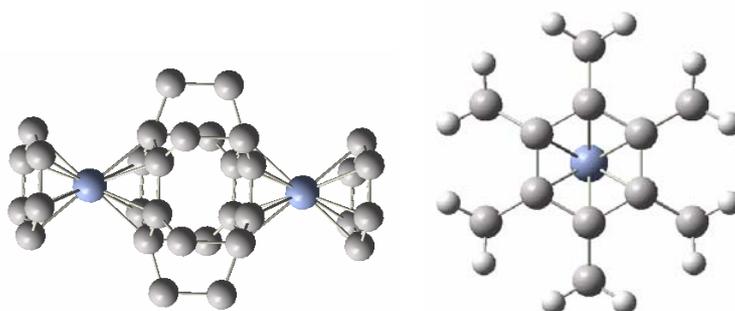


Fig. 2-28. *Difenilcromo [2 ϵ]superfano*

El número total de átomos que forman a esta molécula son 92 con una fórmula condensada de $C_{36}H_{48}Cr_2$, un masa molecular de 642.53 *umas* y pertenece al grupo puntual D_{6h} . Esta constituida por dos *fenilos* en la parte externa y una jaula interna formada por *bencenos* unidos entre si por puentes alifáticos de cuatro carbonos (*etanos*). El *fierro* se encuentra como unión del *superfano* [2ϵ *superfano*] y el ligante. En este caso, del átomo de *fierro* tiene un número de oxidación de 0 para comprobarlo hay que hacer la siguiente suma de electrones y seguir la regla de los 18 *electrones*. (Fig. 2-29)

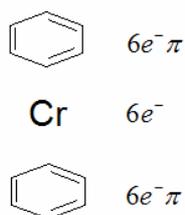


Fig. 2-29. Suma total es $18e^-$. El átomo de cromo debe tener un número de oxidación de 0

En el *Difenilcromo [2₆] superfano* los dos anillos aromáticos del ligante y del superfano son planos y paralelos entre si. Al analizar la molécula desde su vista frontal (Fig. 2-30) se puede observar que al igual que el compuesto anterior (*Diciclopentadienilferro [3₅] superfano*) tienen tres ángulos diedrales diferentes.

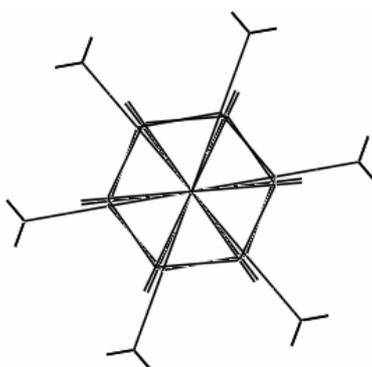
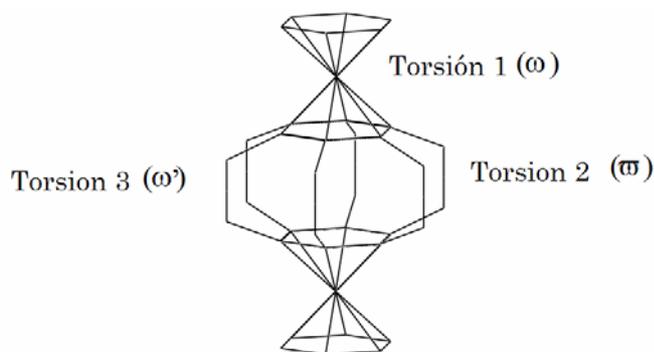


Fig. 2-30. Vista frontal del *Difenilcromo [2₆] superfano*



El ángulo diedral 1 es entre el ligante y el superfano, teniendo un valor de 28.1° . El ángulo diedral 2 es entre los *fenilos* del *superfano* teniendo un valor de 3.2° y el último ángulo es el que forma entre los ligantes exteriores y este es de 15.3° (Fig. 2-31)

Fig. 2-31. Ángulos diedrales del *Difenilcromo [2₆] superfano*

La distancia de los átomos de carbono del *fenilo*, tanto del ligante como el de los anillos del *superfano*, son iguales (**f**). En este compuesto el átomo del metal se encuentra a la misma distancia entre los grupos *fenilos*, esta distancia es de 1.38 \AA (**d**). Lo cual se puede demostrar al comparar la distancia entre el ligante y la jaula del superfano (2.56 \AA). Las principales longitudes y ángulos del compuesto se muestran en las siguientes figuras:

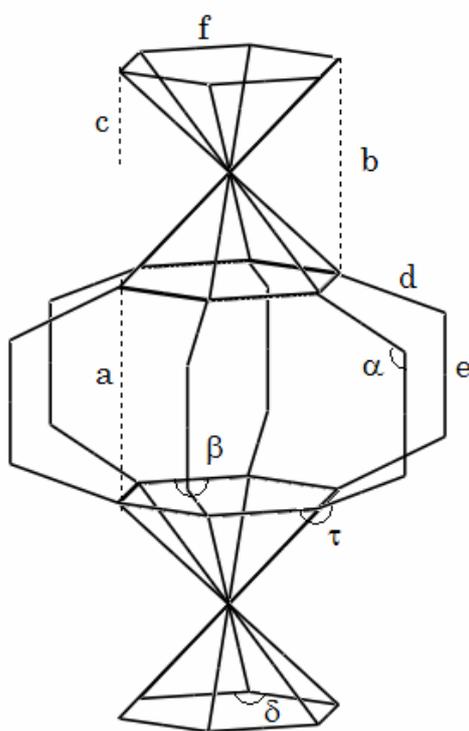


Fig. 2-32. *Ángulos y longitudes del Difenilcromo [26]superfano*

Tabla 2-11. *Ángulos del Difenilcromo [26]superfano*

Angulo	
α	108.1
β	120.0
τ	156.8
δ	120.0
ξ	0.0

Tabla 2-12. *Longitudes del Difenilcromo [26]superfano*

Longitud Å	
a	2.56
b	3.26
c	1.38
d	1.52
e	1.61
f	1.42
g	1.55

DIMERO DEL DICICLOPENTADIENILFERRO [45] SUPERFANO

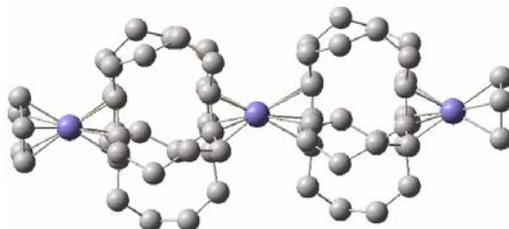


Fig. 2-33. Dimero del Diciclopentadienilferro[45]superfano

El numero total de átomos que forman a esta molécula son 163 con una formula condensada de $C_{70}H_{90}Fe_3$, un masa molecular de 1099.03 *umas* y una grupo puntual al que pertenece es el C_1 . Esta constituida por dos unidades de *Diciclopentadienilferro [45] superfano* En los tres casos el átomo de hierro tiene un número de oxidación de +2, comprobándolo con la regla de los 18 *electrones*:

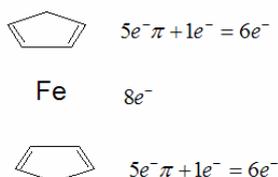


Fig. 2-34. Suma total de 20e- para cumplir con la regla de los 18 electrones. El átomo de hierro debe tener un número de oxidación de +2

Esta molécula tiene la cualidad de que los anillos aromáticos no se encuentran paralelos sobre todo en la región alrededor del átomo del átomo metálico central, donde se unen los monómeros, este un ángulo es de 5.5° (ξ') en cambio entre el ligante y el superfano el hay en ángulo de 0.2° (ξ'') que puede ser despreciable. Pero en todos los casos los ángulos diedrales de los anillos es cero (ω)

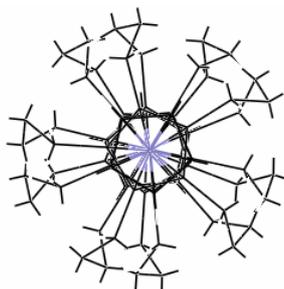


Fig. 2-35. Vista frontal del dimero del Diciclopentadienilferro[45]superfano

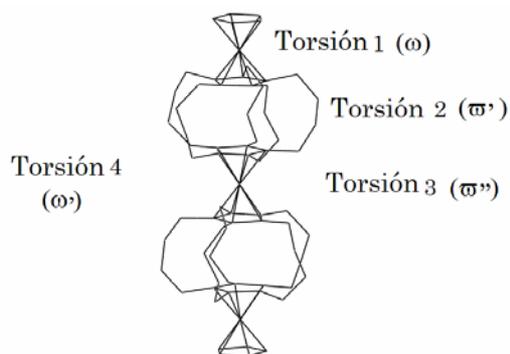


Fig. 2-36. Ángulos diedrales del dímero del Diciclopentadienilferro[4₅]superfano

Tiene cuatro ángulos diedrales, donde el ángulo diedral 1 es entre el ligante y el superfano, teniendo un valor de 31.7°. el ángulo diedral 2 es entre los *ciclopentadienilos* del *superfano* teniendo un valor de 9.8°, el tercero entre las jaulas del *superfano* con un valor de 42° y el último ángulo es el que forma entre los ligantes exteriores y este es de 35.5° (Fig. 2-36).

La distancia entre los átomos de carbonos en los *ciclopentadienilos* del ligante y el *superfano* son iguales (**h** e **i**). En este compuesto el metal se encuentra exactamente en medio de los dos anillos (**d**) esta distancia indica que esta mas cerca del *ciclopentadienilos* (**d**). Las principales distancias se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 2-13. Ángulos del dímero del *diciclopentadienilferro[4₅]superfano*

	Angulo
α	115.9
β	115.8
τ	160.1
δ	107.9
γ	107.9
ξ'	5.5
ξ''	0.2
ω	0.0

Tabla 2-14. Longitudes dímero del *diciclopentadienilferro[4₅]superfano*

	Longitud Å
a	2.96
b	3.57
c	3.74
d	1.87
e	1.52
f	1.54
g	1.54
h	1.38
i	1.38
j	3.85
k	1.92

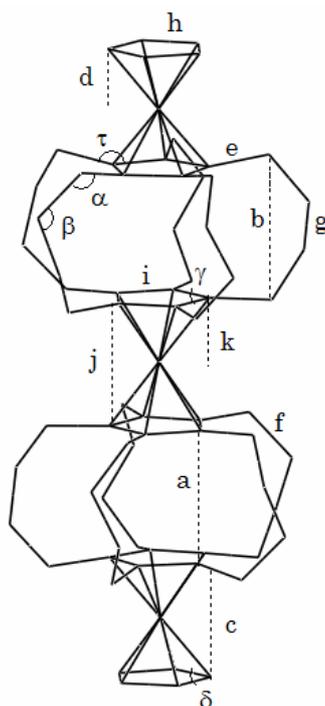


Fig. 2-37. ángulos y longitudes del dímero del Diciclopentadienilferro[45]superfano

OBSERVACIONES SOBRE LA ESTRUCTURA

Al analizar las estructuras anteriores, compararlas entre si, con *superfanos* homólogos (Fig. 2-38), y compuestos sintetizados en el laboratorio de manera general destacan las siguientes consideraciones⁵⁴:

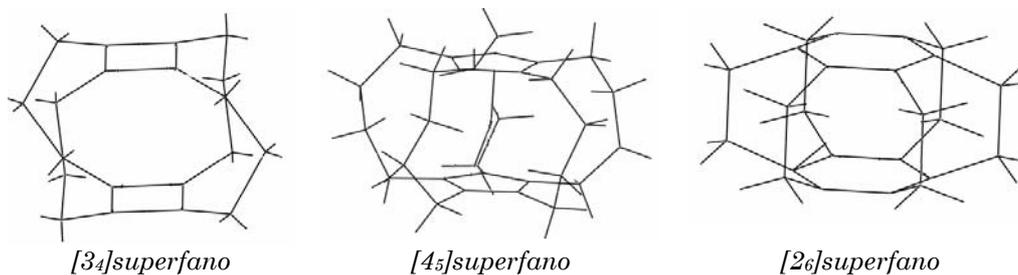


Fig. 2-38. Superfanos homólogos

1. Todas las moléculas tienen altas grupo puntuales a excepción del *diciclopenta difenilcobalto* [34]superfano y el dímero del *Diciclopentadienilferro*[45]superfano:

Tabla 2-15. Simetrías de los *superfanos* y *fanos extendidos*

Compuesto	Grupo puntual
<i>[3₄]superfano</i>	C _{2h}
<i>[4₅]superfano</i>	D ₅
<i>[2₆]superfano</i>	D _{6h}
<i>[3₄]cobalto superfano</i>	C _{4h}
<i>[4₅]ferrosuperfano</i>	D ₅
<i>[2₆]cromosuperfano</i>	D _{6h}
<i>Diciclopentadienilcobalto [3₄]superfano</i>	C ₁
<i>Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	D _{5h}
<i>Difenilcromo [2₆]superfano</i>	D _{6h}
<i>Dimero del Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	C ₁

En el *diciclopentadienilcobalto [3₄] superfano* el grupo puntual es debido a los anillos aromáticos que lo forman al ligante como al *superfano* (*ciclopentadienilo* y *ciclobutadieno* respectivamente) los cuales quedan alternados presentando la siguiente estructura:

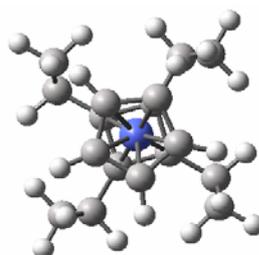


Fig. 2-39. Estructura alternada del diciclopentadienilcobalto [3₄]superfano

En el caso del dímero de *Diciclopentadienilferro [4₅] superfano* se encuentran los anillos alternados (*Fig. 2-40*), además la molécula no es lineal (*Fig. 2-41*) ya que entre las jaulas internas (unidades de *[4₅] superfano*) hay un ángulo de 5.5° (ξ), lo que impide que haya grupo puntual en la molécula o no sea simétrica.

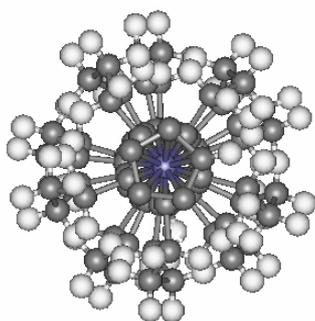


Fig. 2-40. Vista frontal del dimero

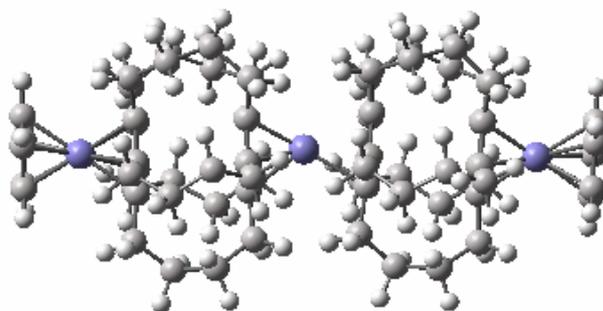


Fig. 2-41. Vista lateral del dimero

En lo que respecta a los ángulos diedrales la mayoría de ellos se encuentra eclipsado a diferencia de

- a. Diciclopentadienilferro[4₅]superfano
 - b. [3₅]superfano
 - c. dimero del diciclopentadienilferro[4₅]superfano
2. La distancia de los átomos de carbono en los puentes alifáticos concuerda con la distancia propia de un enlace sencillo, lo que se puede comprobar al comparar en la siguiente tabla:

Tabla 2-16. Longitudes del enlace alifático en los *superfanos de coraza y extendidos*

Compuesto	Distancia carbón alifático Å	
<i>Alcano</i> (carbón alifático)	1.54	
[3 ₄]cobalto <i>superfano</i>	1.51	1.57
[4 ₅]ferro <i>superfano</i>	1.51	1.55
[2 ₆]cromo <i>superfano</i>	1.55	1.59
Diciclopentadienilcobalto [3 ₄] <i>superfano</i>	1.50	1.51
Diciclopentadienilferro[4 ₅] <i>superfano</i>	1.55	1.51
Difenilcromo [2 ₆] <i>superfano</i>	1.52	1.59
Dimero del Diciclopentadienilferro[4 ₅] <i>superfano</i>	1.52	1.54

3. En lo que respecta a los anillos aromáticos tanto del ligante como de la jaula del *superfano* tienen la longitud característica de un enlace aromático. Lo que se puede comprobar al comparar del enlace *carbono-carbono* del *benceno* (*Alqueno cíclico conjugado*) con diferentes *superfanos*, *superfanos de coraza* y *fanos extendidos*.

Tabla 2-17. Longitud del doble enlace en los *superfanos de coraza* y *extendidos*

Compuesto	Distancia carbón en resonancia Å	
	<i>Fano</i>	<i>ligante</i>
<i>Alqueno cíclico conjugado</i> 1.40 Å		
<i>[3₄]superfano</i>	1.39	
<i>[4₅]superfano</i>	1.40	
<i>[2₆]superfano</i>	1.41	
<i>[3₄]cobalto superfano</i>	1.50	
<i>[4₅]ferrosuperfano</i>	1.45	
<i>[2₆]cromosuperfano</i>	1.47	
<i>Diciclopentadienilcobalto [3₄]superfano</i>	1.47	1.43
<i>Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	1.44	1.44
<i>Difenilcromo [2₆]superfano</i>	1.42	1.42
<i>Dímero del Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	1.39	1.39

4. El ángulo interno de los ligantes así como también de los anillos aromáticos de los *superfanos* es el ángulo característico de los compuestos.

	Ángulo interno	
<i>Ciclobutadienilo</i>	90.0	
<i>Ciclopentadienilo</i>	108.0	
<i>Fenilo</i>	120.0	

Tabla 2-18. ángulo interno de los ciclos aromáticos

Compuesto	Ángulo	
	Ligante	Superfano
<i>[3₄]cobalto superfano</i>	90.0	90.0
<i>[4₅]ferrosuperfano</i>	107.8	107.8
<i>[2₆]cromosuperfano</i>	120.0	120.0
<i>Diciclopentadienilcobalto [3₄]superfano</i>	107.9	90.0
<i>Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	108.0	108.0
<i>Difenilcromo [2₆]superfano</i>	120.0	120.0
<i>Dimero de Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	107.9	107.9

5. El hecho de que haya un átomo metálico en el interior de la cavidad, provoca que la distancia entre los anillos aromáticos del *superfanos de coraza* aumente con respecto a los *Fanos extendidos* y los *superfanos* analizados. Esto es de esperarse ya que el átomo ocupa un espacio y provoca una repulsión entre al átomo metálico y el anillo aromático. Se puede también observa que el *superfano* y la jaula interna del *fano extendido* tienen longitudes muy parecidas (**a**). *Fig. 2-42*

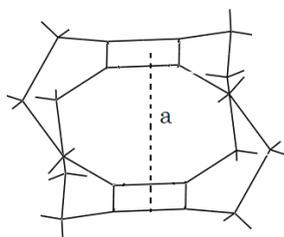


Fig. 2-42. Distancia que separa a los anillos aromáticos

Tabla 2-19. Distancia entre los anillos aromáticos de los *superfanos*, *superfanos de coraza* y *extendidos*.

Compuestos	Distancia Å
<i>[3₄]superfano</i>	3.07
<i>[3₄]cobalto superfano</i>	3.26
<i>Diciclopentadienilcobalto [3₄]superfano</i>	3.06

<i>[4₅]superfano</i>	2.99
<i>[4₅]ferrosuperfano</i>	3.35
<i>Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	3.03
<i>Dimero del Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	2.96
<i>[2₆]superfano</i>	2.66
<i>[2₆]cromosuperfano</i>	2.76
<i>Difenilcromo [2₆]superfano</i>	2.56

Surge la pregunta ¿la distancia entre los anillos aromáticos no debería ser mayor al agregar un átomo metálico en el interior de la cavidad del *superfano de coraza*? Esto se puede responder al analizar las estructuras desde el punto de vista electrónico (capítulo 4)

6. Se pudo observar en las estructuras que hay un ángulo que se forma con el anillo aromático y el primer átomo de carbono del puente alifático, el cual se nombrara τ (Fig. 2-43). Con los datos mostrados en la siguiente tabla se observa que este ángulo aumenta al disminuir la longitud de los puentes alifáticos.

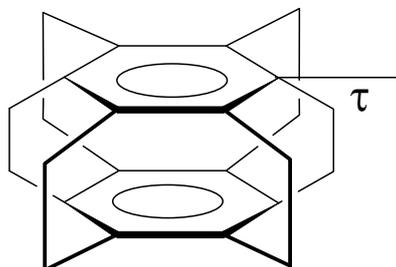


Fig. 2-43. ángulo τ (ángulo plano con puente alifático)

Tabla 2-20. Ángulo τ en los superfanos, *superfanos de coraza* y *extendidos*

Compuesto	Ángulo τ
<i>[3₄]superfano</i>	10.6
<i>[3₄]cobalto superfano</i>	10.1
<i>Diciclopentadienilcobalto [3₄]superfano</i>	7.6
<i>[4₅]superfano</i>	15.9

<i>[4₅]ferrosuperfano</i>	18.9
<i>Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	18.8
<i>Dimero del Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	19.9
<i>[2₆]superfano</i>	20.3
<i>[2₆]cromosuperfano</i>	22.1
<i>Difenilcromo [2₆]superfano</i>	23.2

Se observa que el compuesto con mayor τ es la serie del *[2₆] superfano*, ya que sus puentes alifáticos son *etanos* a diferencia de la serie del *[4₅] superfano* en el cual los puentes son *butanos* y los ángulos son los menores de todos.

COMPARACIÓN ENTRE *FANOS* CALCULADOS Y SINTETIZADOS

Los compuestos que cuentan con reporte de preparación en el laboratorio dentro de la serie estudiada son:

- a) *diciclopentadienilcobalto [3₄]superfano*⁶⁰
- b) *[4₅]ferrosuperfano*⁶¹
- c) *[2₆]superfano*⁶²

Al comparar los *fanos* analizados con sus homólogos sintetizados sobresalen las siguientes observaciones:

1. Serie de 4 átomos en los anillos aromáticos

De esta serie el único que ha sido sintetizado y analizado por difracción de Rayos X es el

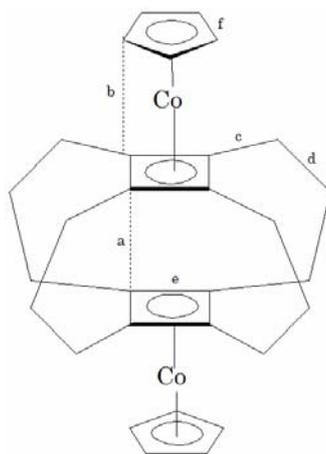


Fig. 2-44. Longitudes del dicitropentadienilcobalto [3₄]superfano

Tabla 2-21. Longitudes comparadas entre los fanos con cuatro miembros

	Dicitropentadienilcobalto [3 ₄]superfano		
	[3 ₄]cobalto superfano	Calculado	Sintetizado
a	3.26	3.03	2.95
b		3.54	3.28
c	1.51	1.50	1.50
d	1.57	1.55	1.52
e	1.50	1.47	1.45
f		1.43	1.45

Se puede observar que la longitud entre los anillos aromáticos es mayor en el [3₄]cobalto superfano debido a la presencia del átomo metálico. En el caso del dicitropentadienilcobalto [3₄] superfano hay una diferencia del 2.7% entre el valor calculado y el superfano sintetizado. Con lo que respecta a las longitudes de los puentes alifáticos son muy parecidas entre si, con lo cual se puede validar los resultados obtenidos con lo que respecta a la serie del [3₄] superfano.

2. Serie del [4₅] superfano. En el compuesto se tiene la ventaja que se ha sintetizado el Fano de coraza ([4₅]ferrosuperfano), al hacer una comparación entre los compuestos que tienen anillo de cinco átomos se observa que las principales longitudes y ángulos (Fig. 2-45) son muy semejantes que en el compuesto analizado por análisis de rayos X. Con lo que respecta a la distancia de los átomos de carbono del anillo (a) aromático tanto en los tres tipos de fanos (superfano, coraza y extendidos) la máxima diferencia es del 1.3% y la presenta el [4₅]ferrosuperfano, en el mismo compuesto la diferencia entre los anillos aromáticos (f) del 3.3% lo que provoca a su vez un diferencia entre la distancias de los puentes alifáticos (c y d) aunque hay que destacar que tanto el compuesto analizado y el sintetizado tienen la misma grupo puntual. En el Dicitropentadienilferro[4₅]superfano se observan las diferencias esperadas:

- a. La distancia entre los anillos aromáticos que es menor por la falta del metal (f)
- b. Lo que conlleva también a las disparidades de los valores (c y d)

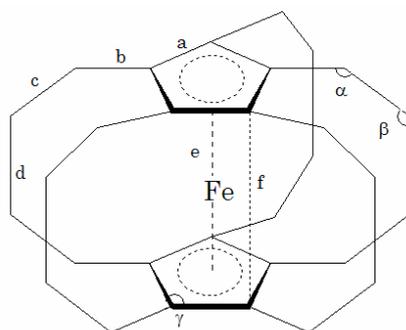


Fig. 2-45. Longitudes comparadas del $[4_5]$ ferrosuperfano

Tabla 2-22. Longitudes y ángulos comparativas entre los fanos con cinco miembros

	$[4_5]$ ferrosuperfano (rayos X)	$[4_5]$ superfano	$[4_5]$ ferrosuperfano	Diciclopentadienilferro $[3_5]$ superfano
a	1.43	1.40	1.45	1.44
b	1.51	1.51	1.51	1.51
c	1.42	1.56	1.55	1.50
d	1.44	1.55	1.55	1.55
e	1.62	1.55	1.65	
f	3.24	2.99	3.35	3.03
γ	108.50	107.70	107.80	108.00
β	122.30	115.90	118.00	117.00
α	125.90	118.60	119.00	118.00

3. Serie de 6 átomos de carbono en el anillo aromático. De esta serie los que han sido sintetizado son los *ciclofanos* (en posición *para-*, *meta-* y *para-*) y el $[2_6]$ *superfano* (Fig. 2-46). Para apoyar los datos obtenidos se calculo el $[2_6]$ *superfano* con la misma base y nivel de teoría y se comparo con las longitudes obtenidas por Rayos X encontrándose que sus valores son muy parecidas. Al analizar al $[2_6]$ *superfano* y $[2_6]$ *chromosuperfano* se puede observar que es mayor la distancia en el compuesto coraza al igual que las dos comparaciones anteriores. En lo que respecta a la grupo puntual ambos compuestos tienen la misma, pero en el ángulo τ es mayor en el compuesto coraza, lo cual también es debido a la presencia del metal en el interior de la cavidad.

Mas sin embargo lo que valida en verdad los resultados es la comparación del $[2_6]$ *superfano* (rayos X) y la jaula interna del *Difenilcromo* $[2_6]$ *superfano* ya que tienen las mismas características estructurales aquí se puede observar:

- La diferencia del ángulo (τ) la cual es debida a que el *Difenilcromo* $[2_6]$ *superfano* presenta un ángulo diedral de 3.2° y al no variar la longitud de los puentes alifáticos la tensión se libera aumentando dicho ángulo.
- la distancia entre los anillos aromáticos (**d**) que es menor en la jaula interna de *Fano de coraza* esto se puede deber a la repulsión que se produce entre el átomo metálico y el anillo aromático.

Por último cabe comparar las distancias ligante-metal-anillo aromático de este sistema. Destaca la similitud de la distancia entre los átomos del anillo (**a**) y el ángulo que forman (**β**). Es de esperarse que la distancia entre el ligante y el anillo aromático sea mayor por la ausencia de puentes.

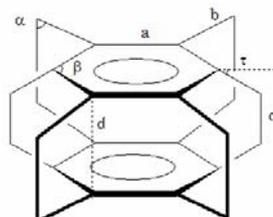


Fig. 2-46. Longitudes comparadas del $[2_6]$ superfano

Tabla 2-23. Longitudes y ángulos comparativos entre los fanos con seis miembros

	$[2_6]$ superfano Difracción de rayos X	$[2_6]$ superfan o calculado	$[2_6]$ cromosuperfan o	Difenilcromo $[2_6]$ superfan o (jaula interna)	Difenilcromo $[2_6]$ superfan o (ligante-fano)
a	1.41	1.41	1.47	1.42	1.42
b	1.52	1.52	1.55	1.52	
c	1.58	1.61	1.59	1.60	
d	2.62	2.66	2.76	2.56	3.26
α	110.10	110.30	112.10	108.10	
β	120.00	120.00	120.00	120.00	120.00
τ	20.30	20.30	22.10	23.20	

BARRERAS DE ROTACIÓN

Los *superfanos extendidos*, al igual que los moléculas del tipo *ferrocenoides* (Fig. 2-47) presenten la propiedad de isomería fluxional, en la cual los anillos aromáticos pueden cambiar de eticidad como en el caso del *berilioceno*, que se ha observado que puede estar unido a los 6 átomos de carbono (η^6) o solo a un átomo (η^1) (Fig. 2-48). En el caso de *ferroceno* los ciclopentadienilos giran libremente y paralelos entre si (Fig. 2-49).

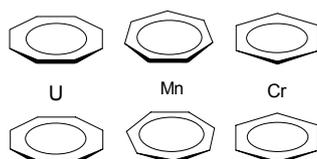
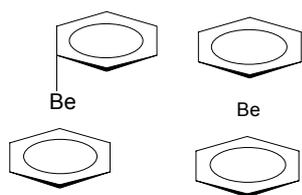


Fig. 2-47. Diferentes moléculas del tipo ferrocenoides



$\eta^1\eta^5$ Beriliceno η^5 Beriliceno

Fig. 2-48. Eticidad en el beriliceno

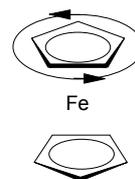


Fig. 2-49. Giro libre del ciclopentadieno en el ferroceno

Las mismas propiedades antes mencionadas la pueden presentar también los *Fanos extendidos* (Fig. 2-50). Al calcular las barreras de rotación se comprobó que estos compuestos presentan la propiedad de isomería fluxional y los ligantes se encuentran girando casi libremente, paralelos a los anillos aromáticos de la jaula interna.

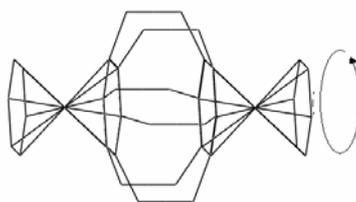


Fig. 2-50. Giro del ligante en los Difenilcromo [2c]superfano

Para dicho cálculo se fue girando el anillo manteniendo fija la estructura y calculando la energía en cada uno de los puntos. La energía se muestra tanto en unidades atómicas (u. a) y Hartree, dichas tablas se mostrarán en el análisis de de cada una de los moléculas a analizar.

DICICLOPENTADIENILCOBALTO [34] SUPERFANO

Analizando la molécula del *diciclopentadienilcobalto [34] superfano* desde su cara frontal se puede observar que el *ciclopentadienilo* y el *ciclobutadienilo* del *Fano* están alternados (Fig. 2-51) por lo que hay que hacer un giro de 72° para obtener la estructura inicial. Se hizo el giro tanto hacia la izquierda como la derecha, se obtuvieron las siguientes energías

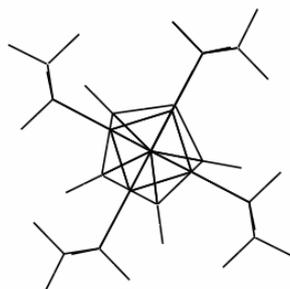
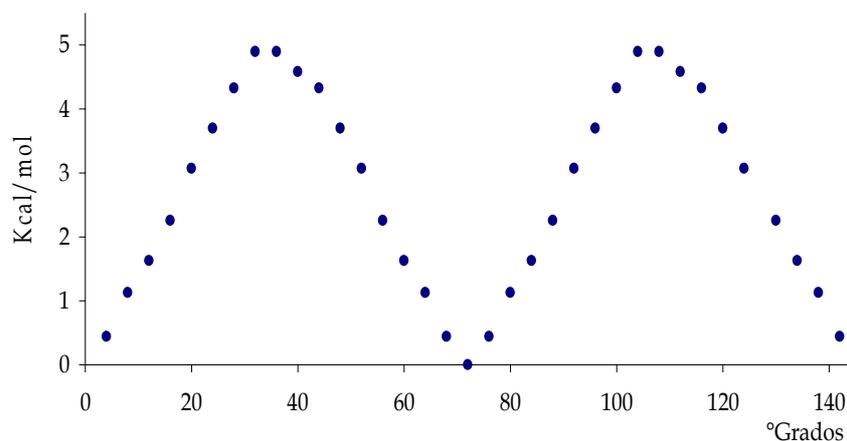


Fig. 2-51. Cara frontal del diciclopentadienilcobalto [34]superfano {

Tabla 2-24. Energía de la barrera de potencial en el *diciclopentadienilcobalto [3₄]*superfano

Giro	Energía	ΔE	ΔE
°	(U.A.)	(U.A.)	(kcal/mol)
0	-1710.798	0.000	0.00
8	-1710.796	0.002	1.13
16	-1710.794	0.004	2.26
20	-1710.793	0.005	3.07
28	-1710.791	0.007	4.33
32	-1710.790	0.008	4.89
40	-1710.790	0.007	4.58
48	-1710.792	0.006	3.70
52	-1710.793	0.005	3.07
60	-1710.795	0.003	1.63
64	-1710.796	0.002	1.13

Al graficar el delta de energía en kilocalorías/mol contra el giro tanto a la izquierda como a la derecha se puede observar la tendencia de ir subiendo hasta llegar a un máximo de 32° y posteriormente volver a bajar y repetirse el comportamiento de volver a subir repitiéndose esto cada 72° (Fig. 2-52)



*Fig. 2-52. Barrera de potencial del diciclopentadienilcobalto [3₄]*superfano

El máximo valor de la barrera de rotacional es de 4.89 Kcal/mol lo cual nos demuestra que el ligante se encuentra girando casi libremente y posiblemente cambiando de etacididad, sin que se presente una diferencia notable en la energía de la molécula. Lo anterior también se puede comprobar tanto en el *Diciclopentadienilferro [4₅]* superfano, el *Difenilcromo [2₆]* superfano y como en el *dímero del Diciclopentadienilferro [4₅]* superfano.

DICICLOPENTADIENILCOBALTO [3₄] SUPERFANO

Al analizar la molécula de *diciclopentadienilcobalto [3₄] superfano* desde su cara frontal se puede notar que el anillo de *ciclopentadienilo* del ligante así como el del *Fano* están alternados con un ángulo diedral de 28.2° (*Fig. 2-53*), por lo que hay que hacer un giro de 72° para obtener la estructura inicial. Se hizo el giro tanto hacia la izquierda como la derecha, se obtuvieron las siguientes energías.

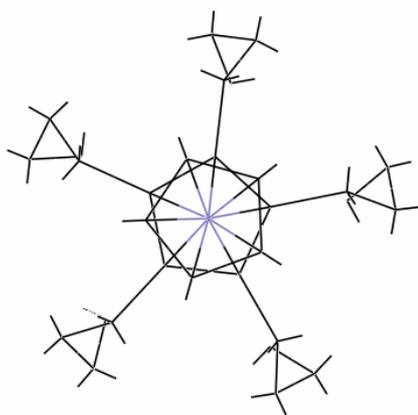


Fig. 2-53. Ángulo diedral en el Diciclopentadienilferro[4_s]superfano

Tabla 2-25. Energía de la barrera de rotación en el Diciclopentadienilferro[3₅] superfano

Giro	Energía	ΔE	ΔE
°	(U.A.)	(U.A.)	(kcal/mol)
0	-1800.840	0.000	0.00
7	-1800.841	-0.001	0.82
14	-1800.842	-0.003	1.63
22	-1800.843	-0.004	2.45
29	-1800.845	-0.005	3.26
36	-1800.846	-0.006	4.08
43	-1800.845	-0.005	3.26
50	-1800.843	-0.004	2.45
58	-1800.842	-0.003	1.63
65	-1800.841	-0.001	0.82

Al graficar los valores anteriores se puede observar una tendencia cíclica (*Fig. 2-54*) en la cual el máximo de energía se encuentra en 36° con un valor de 4.1 kcal/mol y posteriormente vuelve a bajar hasta llegar a 72° repitiendo el comportamiento aumentando en 107° y bajando nuevamente. Al igual que la molécula anterior (*diciclopentadienilcobalto [3₄] superfano*) muestra el giro casi libre del ligante, cambiando posiblemente de eticidad sin que se presente una diferencia notable en la energía de la molécula.

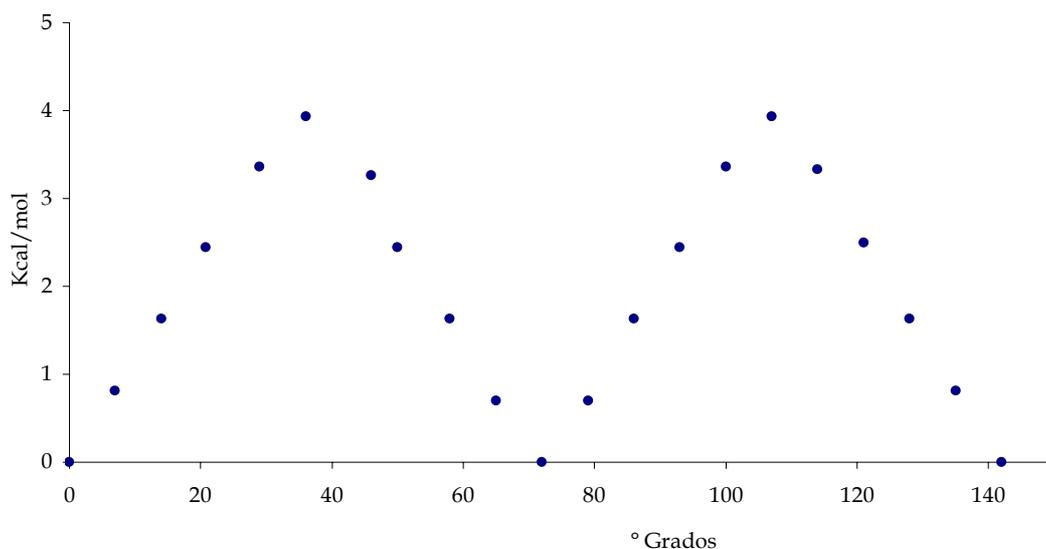


Fig. 2-54. Diferencia de las energías en el Dicyclopentadienilferro[4s]superfano

DIFENILCROMO [2₆] SUPERFANO

Se podría pensar que tanto el *fenilo* del ligante y el *benceno* del *Fano* estarían eclipsados como en el caso del [2₆] *superfano* y [2₆] *cromosuperfano* mas sin embargo en el *Difenilcromo* [2₆] *superfano* se presenta un ángulo diedral de 5.7° (Fig. 2-55) por lo que hay que hacer un giro de 60 grados para obtener la posición inicial. Al realizar este giro se obtuvieron las siguientes energías:

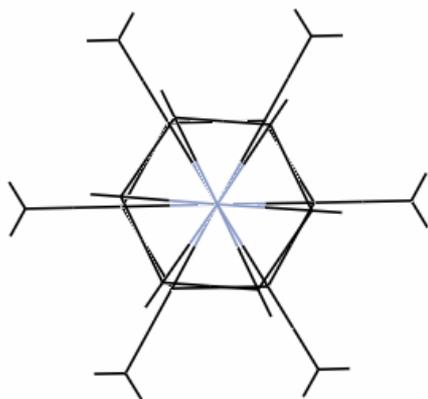


Fig. 2-55. Ángulo del torsión del Difenilcromo [2₆]superfano

Tabla 2-26. Energía de la barrera de potencial en el Difenilcromo [2₆]superfano

Giro	Energía	ΔE	ΔE
°	(U.A.)	(U.A.)	(kcal/mol)
0	-1565.636	0.0000	0.000
6	-1565.636	0.0002	0.126
12	-1565.636	0.0004	0.251
18	-1565.635	0.0009	0.565
24	-1565.635	0.0018	1.130
30	-1565.633	0.0030	1.883
36	-1565.635	0.0018	1.130
42	-1565.635	0.0009	0.565
48	-1565.636	0.0004	0.251
54	-1565.636	0.0002	0.126

Al graficar los valores (Fig. 2-56). se puede observar que al ir aumentando el ángulo diedral de los anillos la energía de la molécula va en aumento hasta llegar a un máximo de 1.88 kcal/mol en el ángulo de 32° teniendo una barrera de rotación muy pequeña por lo que se puede concluir que el ligante se encuentra girando casi libremente y posiblemente cambiando de etacidad en el proceso ya que no hay un cambio notable en la energía de la molécula.

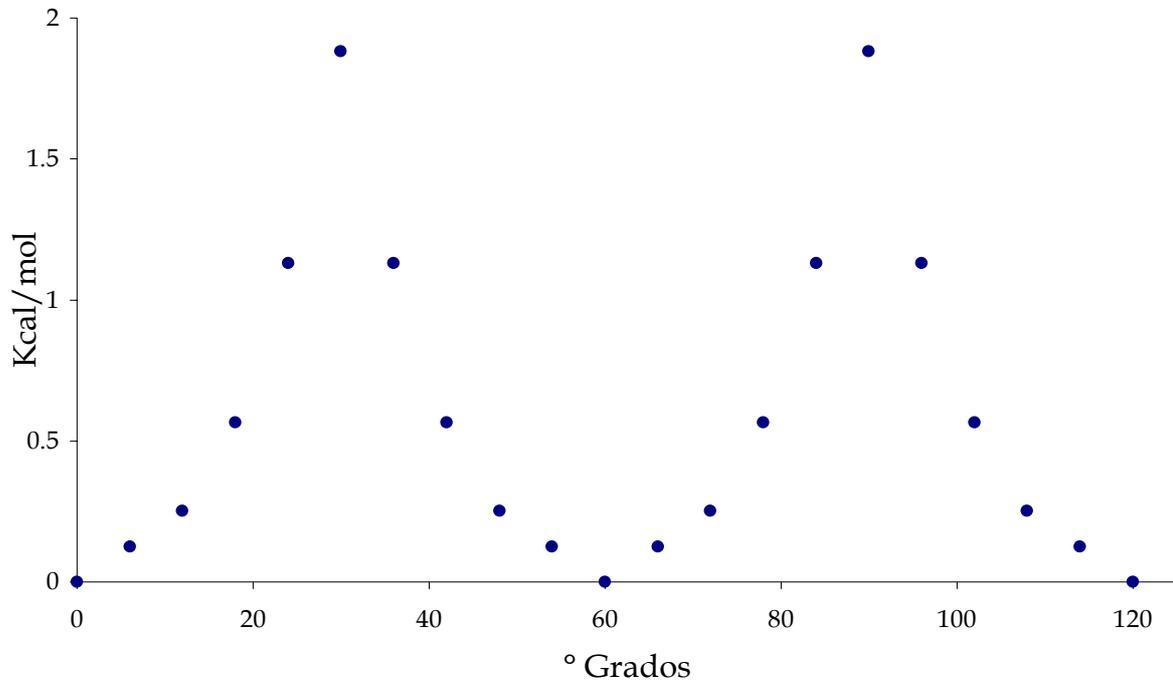


Fig. 2-56. Barreras de rotación del Difenilcromo [2c]superfano

DIMERO DE DICICLOPENTADIENILFERRO [4₅] SUPERFANO

El ligante del dímero hay que hacer un giro de 72° para obtener nuevamente la estructura inicial, se obtuvieron las siguientes energías.

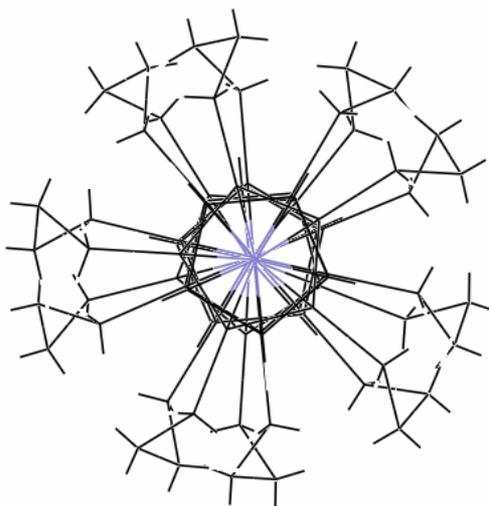


Fig. 2-57. Vista frontal de dímero del Diciclopentadienilferro[4₅]superfano

Tabla 2-27. Energía de la barrera de potencial en el dímero del Diciclopentadienilferro[3₅]superfano

Giro	Energía	ΔE	ΔE
°	(U. A.)	(U. A.)	(kcal/mol)
0	-6456.010	0.000	0.00
10	-6456.012	0.003	1.63
17	-6456.016	0.007	4.27
21	-6456.019	0.010	6.09
30	-6456.023	0.014	8.53
37	-6456.028	0.019	11.67
44	-6456.023	0.014	8.53
51	-6456.019	0.010	6.09
58	-6456.016	0.007	4.27
65	-6456.012	0.003	1.63

Al graficar, los valores anteriores (Fig. 2-58) se puede observar la misma tendencia que en los tres compuestos anteriores, sube la energía 11.6 kcal/mol donde el ángulo es de 37° con lo que se puede concluir también que el ligante no se encuentra girando libremente, como en los compuestos anteriores.

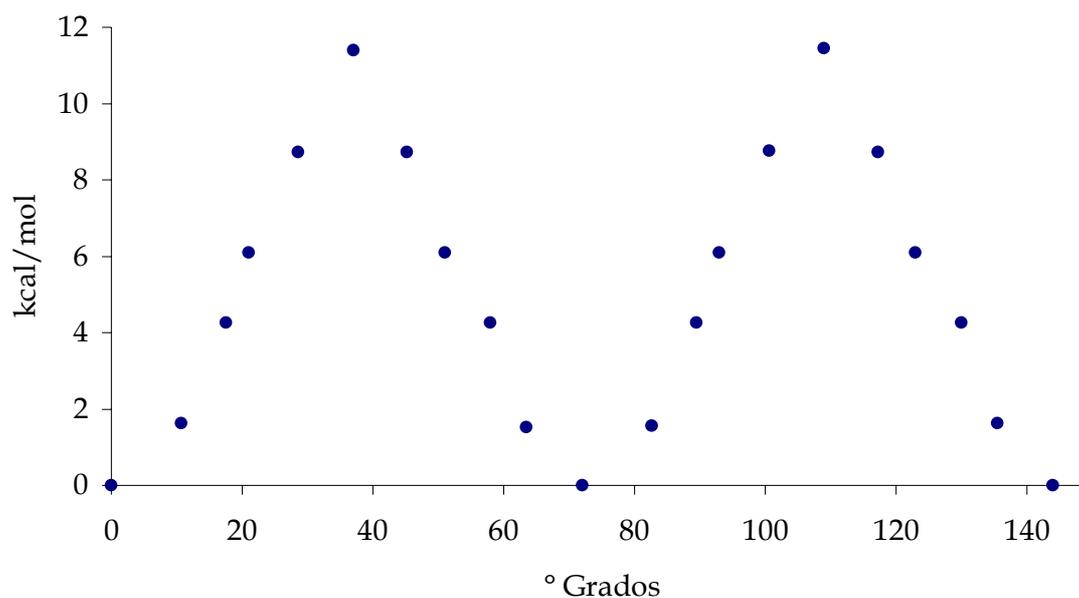


Fig. 2-58. Barrera de rotación del dímero del Diciclopentadienilferro[45]superfano

Tabla 2-28. grupo puntual molecular y energía de rotación

Compuesto	Barrera de rotación kcal/mol	Simetría
<i>Diciclopentadienilcobalto [34]superfano</i>	4.894	C ₁
<i>Diciclopentadienilferro[45]superfano</i>	4.079	D _{5h}
<i>Difenilcromo [26]superfano</i>	1.883	D _{6h}
<i>Dimero del Diciclopentadienilferro[45]superfano</i>	11.672	C ₁

Con lo que se puede concluir también que mayor número de operaciones de grupo puntual o grupo puntual menor es la energía de potencial en estos compuestos ya el *Difenilcromo [26]superfano* es el de menor barrera de potencial mientras que el *dimero del Diciclopentadienilferro[45]superfano* y el *diciclopentadienilcobalto [34]superfano* tiene mayor barrera de rotación.



CAPITULO 3

PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

ORBITALES MOLECULARES

En este capítulo se analizarán los orbitales moleculares para poder determinar la transanularidad electrónica, y la aromaticidad tanto espaciales como en el plano de las especies bajo estudios. Se buscará una relación entre la energía, su estructura y el ángulo que formarían la densidad electrónica con el plano del anillo aromático, de cada una de las moléculas.

[34] COBALTO SUPERFANO

El [34] cobalto superfano tiene 81 orbitales moleculares ocupados en los que podemos encontrar degeneración en los conjuntos de orbitales LUMO y HOMO (Fig. 3-1). Pertenece al grupo puntual de C_{4h} .

Se puede observar la deslocalización de la densidad electrónica del orbital HOMO tanto arriba y abajo de los anillos aromáticos, lo cual es una propiedad característica de la aromaticidad (Fig. 3-2). En este orbital molecular también se puede observar la estructura tipo tubo que definió Heilbronner, característica primordial de la transanularidad electrónica o interacción π - π de los anillos aromáticos (Fig. 3-5 y Fig. 3-6). La representación irreducible para este orbital es e_u con una energía -2.15eV. El orbital LUMO también está degenerado aunque no presenta la propiedad de deslocalización y de transferencia espacial aunque se puede observar transferencia del tipo σ - σ en los puentes alifáticos (Fig. 3-3), la representación irreducible es para este orbital es e_g con una energía de 7.99eV.

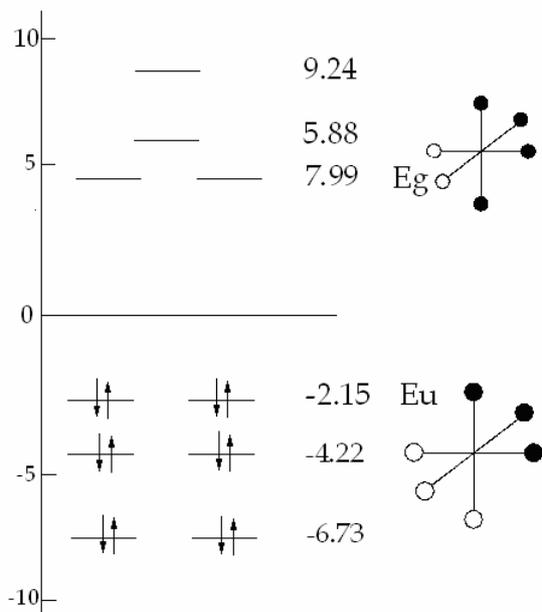


Tabla 3-1. Valor de los orbitales del [34]cobalto superfano

Orbital	eV	Δ eV
LUMO+2	9.24	
LUMO+1	5.88	
LUMO	7.99	
HOMO	-2.15	10.14
HOMO-1	-4.22	
HOMO-1	-6.73	

Fig. 3-1. Diagrama de los orbitales moleculares del [34]cobalto superfano

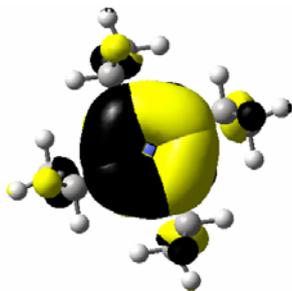


Fig. 3-2. Delocalización de los orbitales HOMO del [34]cobalto superfano

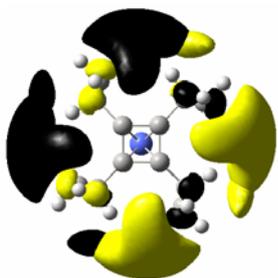


Fig. 3-3. Visión frontal del orbital LUMO del [34]cobalto superfano

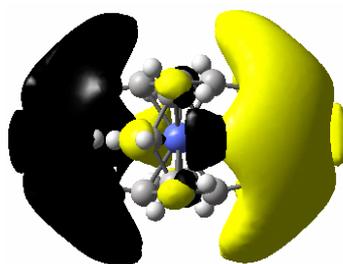


Fig. 3-4. Visión lateral del orbital LUMO del [34]cobalto superfano

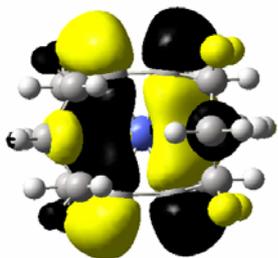


Fig. 3-5. Transanularidad en el orbital HOMO del [34]cobalto superfano

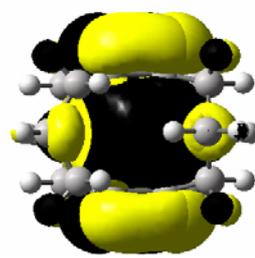


Fig. 3-6. Transanularidad del orbital HOMO en el [34]cobalto superfano

En los compuestos aromáticos los orbitales moleculares están perpendiculares al plano (90°), lo que no sucede en los superfanos. Esto se puede demostrar al graficar las curvas de energía del orbital HOMO, en esta grafica se observa que presenta un ángulo de 78° con respecto al plano del anillo aromático (Fig. 3-7). Además en esta grafica de curvas de nivel se observa la contribución del orbital atómico d_{xz} del metal en la transanularidad electrónica.

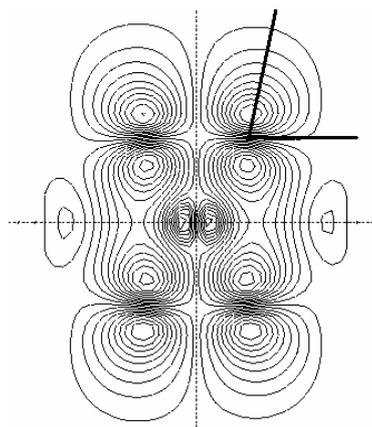


Fig. 3-7. Grafica de superficies del [34]cobalto superfano en el orbital 81

Al hacer un análisis de carga se puede observar que los átomos de carbono (Fig. 3-8) que están en los anillos aromáticos tienen una carga parcialmente negativa de -0.211 al igual que los átomos de los puentes alifáticos aunque con valores menores de -0.068 y -0.048, esto apoya la observación que la transanularidad electrónica o transferencia de carga se da a través del espacio con muy poca contribución de los brazos de la jaula ya que la carga está concentrada sobre los anillos del *Fano*.

En cuanto al metal se observa que se encuentra cargado positivamente por lo que se puede deducir que el átomo del metal está cediendo carga al sistema con lo que se confirma que el átomo del metal tiene un estado de oxidación positivo. (Tabla 3-2)

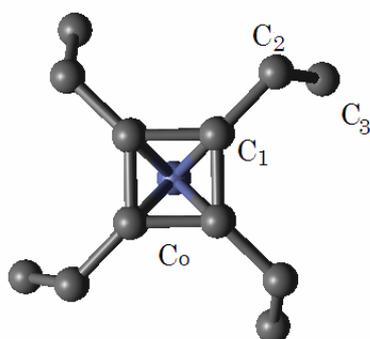


Fig. 3-8. Átomos analizados en el [34]cobalto superfano

Tabla 3-2. Cargas del compuesto [34]cobalto superfano

Carbón	Carga
C ₁	-0.211
C ₂	-0.068
C ₃	-0.048
Co	1.429

[4₅]FERRO SUPERFANO

El [4₅] ferrosuperfano tiene 118 orbitales moleculares ocupados en los que podemos encontrar degeneración tanto en los orbitales LUMOS y HOMOS pertenece al grupo puntal D₅. En lo que respecta al orbital HOMO podemos observar deslocalización de la densidad electrónica en el anillo aromático tanto arriba como abajo del mismo (Fig. 3-10) con lo que se demuestra la

presencia de la aromaticidad en el plano. La transanularidad electrónica o aromaticidad espacial también se puede ver en este orbital donde los orbitales atómicos están conectados formando tubos a través del espacio de la cavidad del Fano (Fig. 3-11). La representación irreducible del orbital HOMO es E_1 con una energía de -4.825eV.

El orbital LUMO también está degenerado aunque en este orbital no se puede observar ni la deslocalización del anillo aromático, la transanularidad electrónica ni la interacción σ a través de los brazos (Fig. 3-12 Fig. 3-13). La representación irreducible para este orbital es e_2 con una energía de 0.4eV.

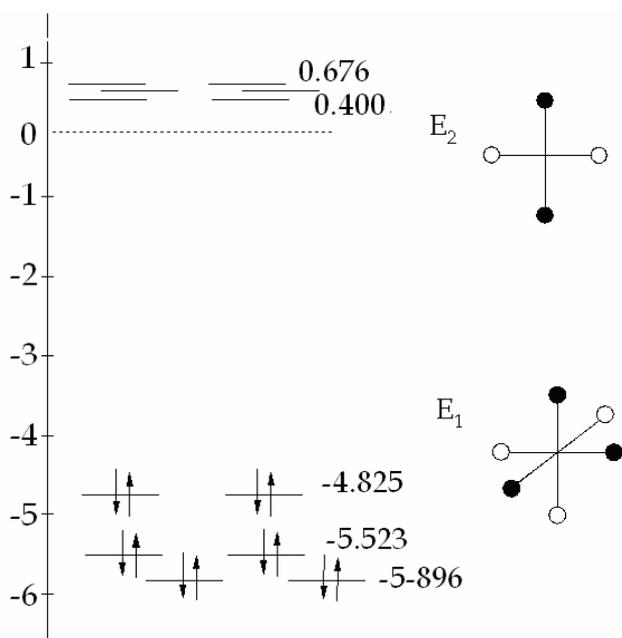


Tabla 3-3. Valor de los orbitales del [34]cobalto superfano

Orbital	eV	Δ eV
LUMO+2	0.68	
LUMO+1	0.66	
LUMO	0.40	5.23
HOMO	-4.83	
HOMO-1	-5.52	
HOMO-2	-5.90	

Fig. 3-9. Diagrama de los orbitales moleculares del [45]ferrosuperfano

En lo que respecta a la propiedad de transanularidad electrónica únicamente se puede observar en el orbital HOMO (Fig. 3-11).

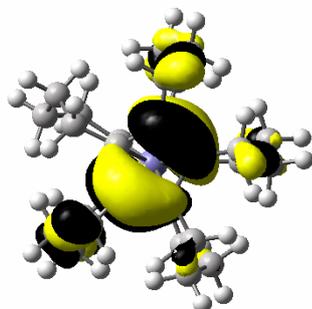


Fig. 3-10. Orbital HOMO del [45]ferrosuperfano

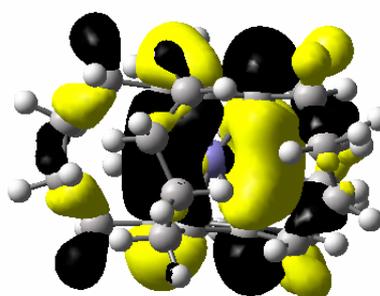


Fig. 3-11. Transanularidad en el orbital HOMO del [45]ferrosuperfano

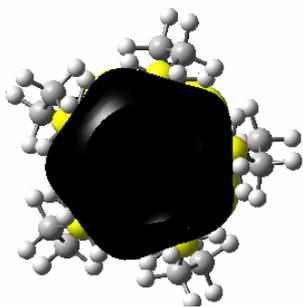


Fig. 3-12. Visión frontal del orbital LUMO del [4s]ferrosuperfano

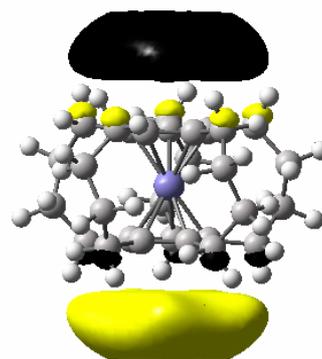


Fig. 3-13. Visión lateral del orbital LUMO del [4s]ferrosuperfano

Al analizar la gráfica de energía del orbital HOMO se observa que la densidad electrónica forma un ángulo de 102 con respecto al plano del anillo aromático. También se puede observar que al igual que en el compuesto anterior ([34] cobalto superfano) el átomo del metal contribuye con la transanularidad o aromaticidad espacial. En este caso el orbital del átomo metálico que esta contribuyendo es el $d_{x^2-y^2}$. (Fig. 3-14)

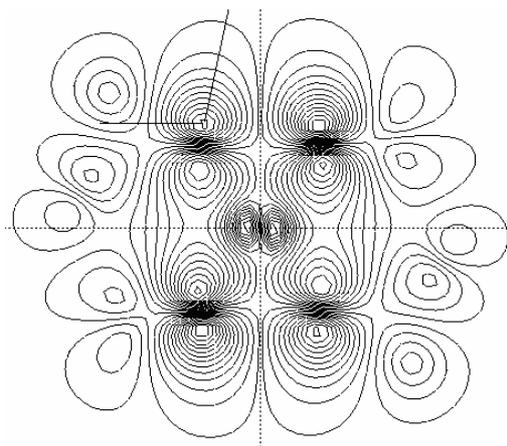


Fig. 3-14. Grafica de superficies del [4s]ferrosuperfano en el orbital 118

Al hacer un análisis de carga se puede observar que los átomos de carbono del anillo aromático (C_1) tienen una carga parcialmente negativa de -0.058 mientras que los átomos de carbono de los puentes alifáticos (C_2 , C_3) tienen una carga parcial de -0.016 y -0.015 respectivamente. El átomo metálico (Fe) tiene una carga positiva de 0.292. Con estos datos se puede apoyar que la transferencia de carga se da a través del espacio ya que los puentes tienen una carga parcialmente negativa muy pequeña (Fig. 3-15 y **Tabla 3-4**). De estos resultados se puede deducir que la transferencia de carga es en mayor grado a través de los anillos siendo menor en los brazos

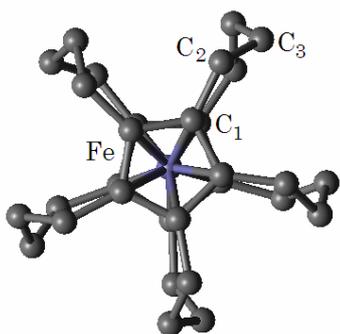


Fig. 3-15. Átomos analizados en el [45]ferrosuperfano

Tabla 3-4. Cargas del compuesto [45]ferrosuperfano

Carbón	Carga
C ₁	-0.058
C ₂	-0.016
C ₃	-0.015
Fe	0.292

[2₆]CROMO SUPERFANO

El [2₆] cromosuperfano tiene 91 orbitales moleculares ocupados con un grupo espacial de D_{6h} . Los orbitales HOMO y LUMO están degenerados (Fig. 3-16 y **Tabla 3-5**). El orbital HOMO presenta deslocalización en el plano del anillo aromático tanto arriba como abajo del mismo, que conlleva una aromaticidad en el plano (Fig. 3-17 Fig. 3-18). Hay contribución de los puentes alifáticos lo que se conoce como interacción σ . Fig. 3-19, Fig. 3-20

La representación irreducible para el orbital HOMO es e_{2g} con una energía de -2.56eV. En el orbital LUMO no se puede apreciar deslocalización transanularidad electrónica ni espacial a través de lo puentes alifáticos (Fig. 3-21 y Fig. 3-22). La representación irreducible para este orbital es e_{1u} con una energía de 8.945eV.

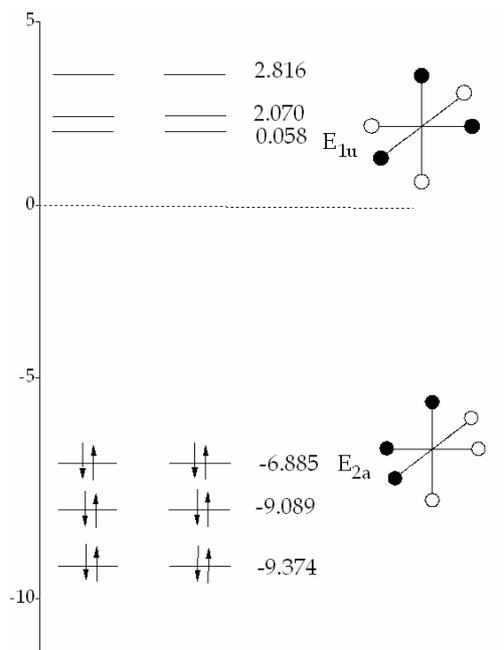


Fig. 3-16. Diagrama de los orbitales moleculares del [26]cromosuperfano

Tabla 3-5. Valor de los orbitales del [26]cromosuperfano

	eV	Δ eV
LUMO+2	2.816	
LUMO+1	2.070	
LUMO	2.058	
HOMO	-6.885	8.945
HOMO-1	-9.084	
HOMO-2	-9.374	

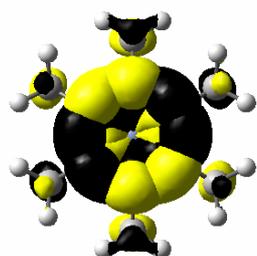


Fig. 3-17. Orbitales HOMO degenerados del [26]cromosuperfano (visión frontal)

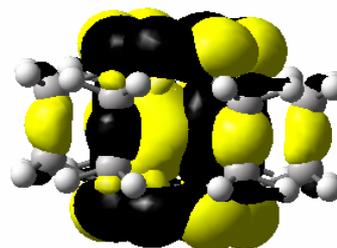


Fig. 3-18. Transferencia de carga y visión lateral del orbital HOMO del [26]cromosuperfano

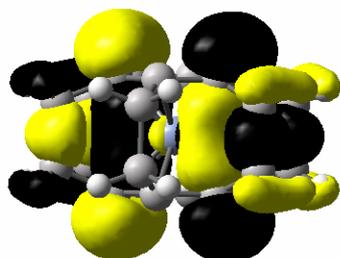


Fig. 3-19. Transferencia de carga en el orbital HOMO-1 del [26]cromosuperfano

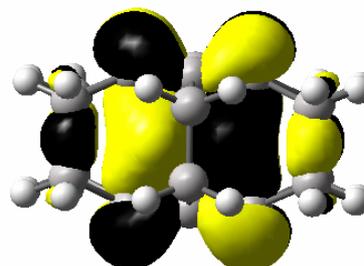


Fig. 3-20. Transferencia de carga en el orbital HOMO-2 del [26]cromosuperfano

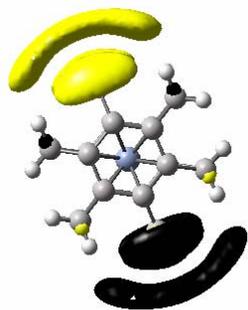


Fig. 3-21. *Visión frontal del orbital 92 de [26]cromosuperfano*

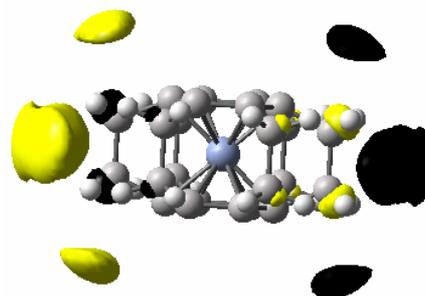


Fig. 3-22. *Visión lateral del orbital 92 del [26]cromosuperfano*

Al analizar la gráfica de superficies de energía del orbital HOMO se puede observar que la densidad electrónica y el plano del anillo forman un ángulo de 72° . Al centro de la gráfica de superficies se puede observar la contribución del orbital del átomo metálico en la transferencia de carga y este orbital es el d_{xy} . (Fig. 3-23)

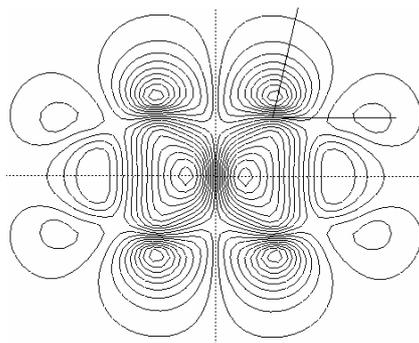


Fig. 3-23. *Gráfica de superficies del [34]cobalto superfano en el orbital 81*

Al hacer un análisis de carga se puede observar algo que no ocurre en los dos compuestos anteriores (*[34] cobalto superfano* y *[45] ferrosuperfano*) en el metal se concentra la mayor carga parcial negativa, siendo aun mayor que en el mismo anillo aromático dejando los puentes alifáticos sin carga parcial negativa (Fig. 3-24 y **Tabla 3-6**). Esto se debe a que es un sistema tan rico de electrones, el cromo tiene una configuración electrónica $4s^1 3d^5$ tiene todos sus electrones desapareados, y cuando se forma el enlace Ligante-Metal, los electrones del ligante se desaparean y completan la configuración electrónica del metal quedando el átomo cargado parcialmente negativo. (Fig. 3-25)

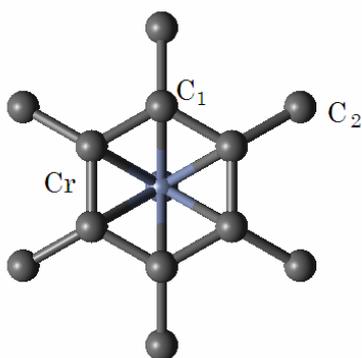


Fig. 3-24. Átomos analizados en el [26]cromosuperfano

Tabla 3-6. Cargas de los átomos en el compuesto [26]cromosuperfano o

Carbón	Carga
C ₁	-0.0033
C ₂	0.0235
Cr	-0.2433

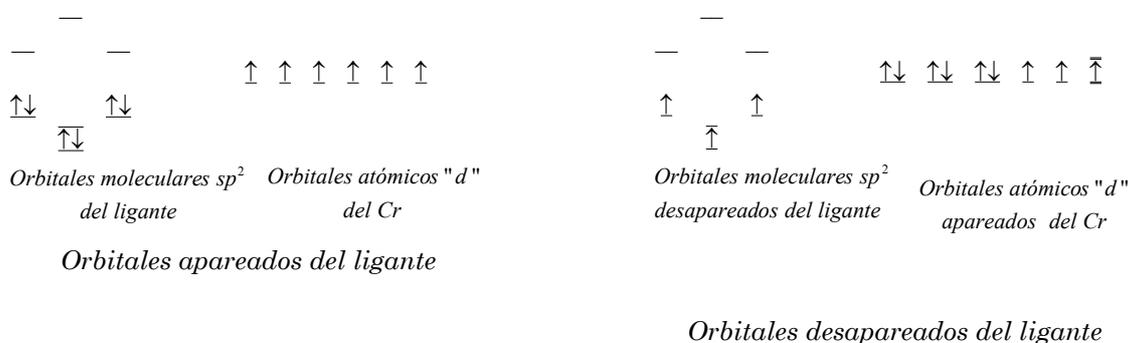


Fig. 3-25. Desapareamiento de los electrones ligante causante de la carga parcial negativa del átomo metálico

DICICLOPENTADIENILCOBALTO [3₄]SUPERFANO

El diciclopentadienilcobalto[3₄]superfano tiene 124 orbitales moleculares, los orbitales frontera están degenerados y su grupo puntual es C_1 (Fig. 3-26). En el orbital HOMO se puede observar la deslocalización de la densidad electrónica en los anillos aromáticos, tanto del ligante como en la jaula del *superfano* (Fig. 3-27 y Fig. 3-28), también en este orbital se presenta la propiedad de transanularidad electrónica a través del espacio y hay de dos tipos:

1. la que une al ligante, al átomo metálico y a la tapa del *superfano*, del tipo de interacción π .
2. la que une a las tapas del *superfano*. (interacción π) con una contribución de los puentes alifáticos (interacción σ).

La energía del orbital HOMO es de -6.757eV . El orbital LUMO también está degenerado y no presenta la propiedad de deslocalización ni transanularidad electrónica. La energía de este orbital es de 2.233eV . (Fig. 3-29 y Fig. 3-30)

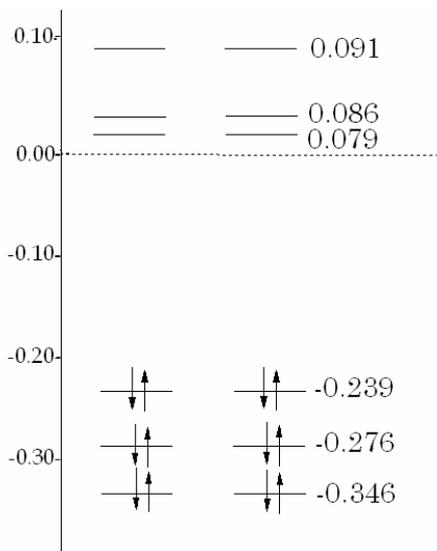


Tabla 3-7. Valor de los orbitales del dicitropentadienilcobalto [34]superfano

	eV	Δ eV
LUMO+2	2.573	
LUMO+1	2.431	
LUMO	2.233	
HOMO	-6.757	8.990
HOMO-1	-7.803	
HOMO-2	-9.781	

Fig. 3-26. Diagrama de los orbitales moleculares del dicitropentadienilcobalto [34]superfano



Fig. 3-27. Orbital degenerado HOMO del dicitropentadienilcobalto [34]superfano

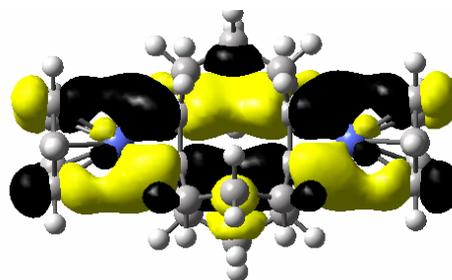


Fig. 3-28. visión lateral del orbital HOMO donde se muestra la transferencia de carga del dicitropentadienilcobalto [34]superfano

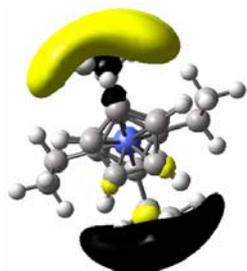


Fig. 3-29. Visión frontal del orbital LUMO del dicitropentadienilcobalto [34]superfano

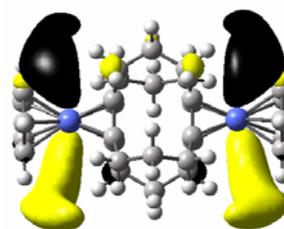


Fig. 3-30. Visión lateral del orbital LUMO dicitropentadienilcobalto [34]superfano

Al analizar las gráficas de superficies tanto de la jaula interna como del ligante externo del orbital HOMO (Fig. 3-31) se observa:

1. El ángulo que forma la densidad electrónica del ligante con respecto al plano del anillo aromático es menor (78°).
2. Se observa la contribución del átomo metálico en la transanularidad entre el ligante y la tapa del *superfano* lo cual provoca una desviación de la densidad electrónica con respecto al anillo de *ciclopentadienilo* que sin esta debería ser perpendicular al plano.

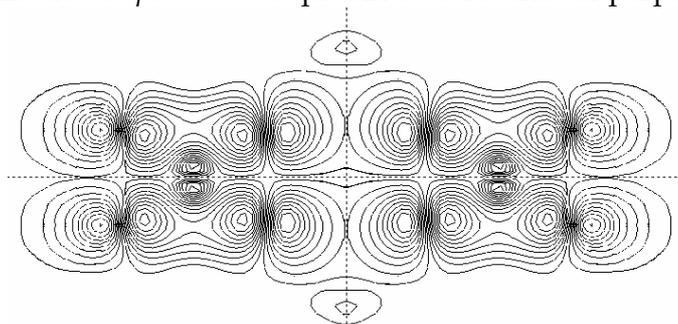


Fig. 3-31. Gráfica de superficies del diciclopentadienilcobalto [34]superfano

Al hacer un análisis de carga se observa que los anillos aromáticos tanto del *ciclopentadienilo* y del *ciclobutadieno* están cargado parcialmente negativo, al igual que en los brazos alifáticos, lo cual comprueba que la carga esta concentrada en los anillos aromáticos y por los brazos (Fig. 3-32 y **Tabla 3-8**)

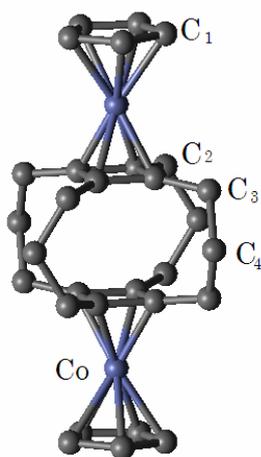


Fig. 3-32. Átomos analizados en el diciclopentadienilcobalto [34]superfano

Tabla 3-8. Cargas de los átomos en el compuesto diciclopentadienilcobalto [34]superfano

Carbón	Carga
C ₁	-0.062
C ₂	-0.059
C ₃	-0.020
C ₄	-0.014
Co	0.137

DICICLOPENTADIENILFERRO[4₅]SUPERFANO

El *diciclopentadienilcobalto [3₄]superfano* tiene 161 orbitales moleculares, el orbital HOMO y el LUMO están degenerados y pertenece al grupo puntual D_{5h} (Fig. 3-33 y **Tabla 3-9**). La característica del orbital HOMO es que presenta la propiedad de deslocalización de la densidad electrónica así como también la transanularidad electrónica (interacción π) que a diferencia que el *diciclopentadienilcobalto [3₄]superfano* carece de transferencia por los brazos o puentes alifáticos (interacción σ). La representación irreducible del orbital es e_1' con una energía de -7.720eV (Fig. 3-34 y Fig. 3-35).

El orbital LUMO también esta degenerado y no presenta, al igual que los compuestos anteriores, la propiedad de delocalización y transanularidad electrónica a través de los brazos (interacción σ) o espacial (Fig. 3-36). El orbital tiene una representación irreducible de E_2' y una energía de 2.210eV.

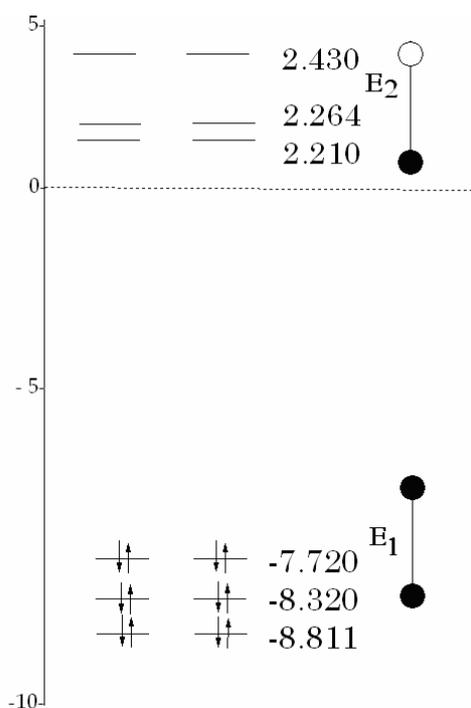


Tabla 3-9. Valor de los orbitales del *Diciclopentadienilferro[4₅]superfano*

	eV	Δ eV
LUMO+2	2.436	
LUMO+1	2.264	
LUMO	2.210	
HOMO	-7.720	9.93
HOMO-1	-8.320	
HOMO-2	-8.811	

Fig. 3-33. Diagrama de los orbitales moleculares del *Diciclopentadienilferro[4₅]superfano*

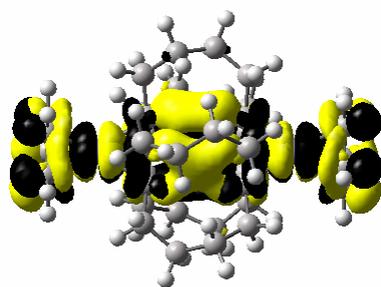


Fig. 3-34. Transanularidad electrónica y vista lateral del orbital HOMO en el Diciclopentadienilferro[45]superfano

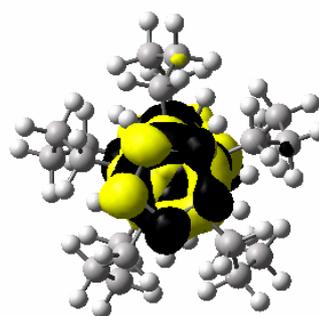


Fig. 3-35. Delocalización y vista frontal del orbital HOMO del Dicyclopentadienilferro[45]superfano

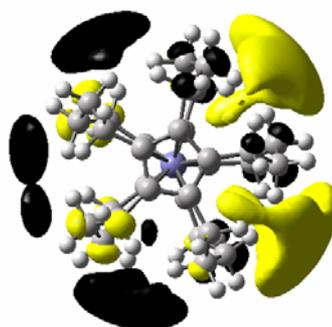


Fig. 3-36. Orbital LUMO del Dicyclopentadienilferro[45]superfano

Al analizar la gráfica de superficies de la jaula interna del HOMO se observa que los anillos aromáticos, tanto del ligante así como del anillo aromático del Fano están unidos por medio de una interacción π con aporte del átomo metálico (orbital d_{xz}). También se observa que en la parte central del *superfano extendido* que las tapas del superfano están conectadas por medio de la transanularidad electrónica del tipo π .

El ángulo que forma la densidad electrónica del plano del ligante con el plano del anillo es de 100° . En cambio el ángulo de los orbitales de la jaula interna es de 86° . (Fig. 3-37)

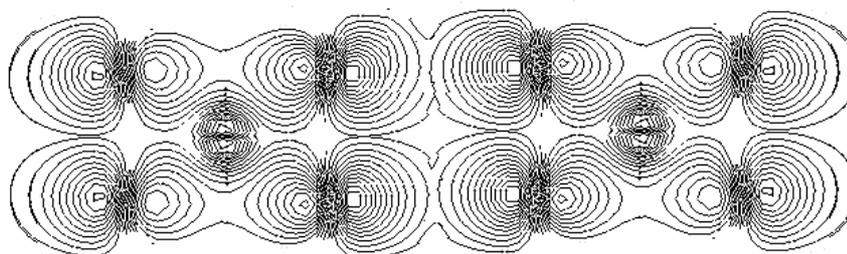


Fig. 3-37. Gráfica de superficies del Dicyclopentadienilferro[45]superfano en el orbital 161

Lo antes mencionado se comprueba al hacer una análisis de cargas en el cual se observa que los ligantes están cargados parcialmente negativos al igual que el los átomos de carbono del anillo aromático del *superfano* en cambio los brazos alifáticos, también cargados parcialmente negativos pero con una carga menor apoya la presencia de la transanularidad electrónica del tipo π . (Fig. 3-38 y Tabla 3-10)

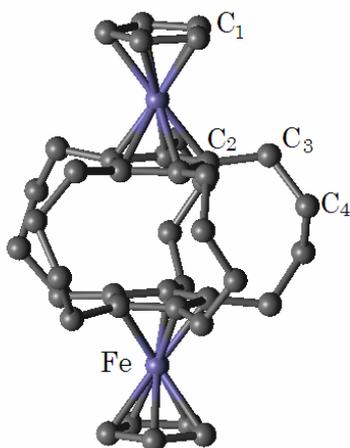


Fig. 3-38. Átomos analizados en el Diciclopentadienilferro[4s]superfano

Tabla 3-10. Cargas de los átomos en el compuesto Diciclopentadienilferro[4s]superfano

Carbón	Carga
C ₁	-0.054
C ₂	-0.025
C ₃	-0.015
C ₄	-0.015
Fe	0.236

DIFENILCROMO [2₆]SUPERFANO

El Difenilcromo [2₆]superfano tiene 140 orbitales moleculares ocupados los orbitales frontera, tanto HOMO como LUMO se encuentran degenerados y el grupo puntal de la molécula es de D_{6h} (Fig. 3-39). El orbital HOMO presenta la deslocalización electrónica tanto arriba como abajo del anillo aromático del ligante al igual que el anillo aromático del Fano. En este orbital se presenta la propiedad de transanularidad (interacción π) pero únicamente entre el ligante y la tapa del Fano. En lo que respecta a la jaula interna no hay interacción π ó σ (Fig. 3-40, Fig. 3-41). La representación irreducible para este orbital es e_{2u} con una energía de -6.138eV.

El orbital LUMO tampoco presenta ni la propiedad de delocalización y transferencia de carga (Fig. 3-42 y Fig. 3-43). La representación irreducible para este orbital es E_{1u} con una energía de 0.067eV. (Tabla 3-11)

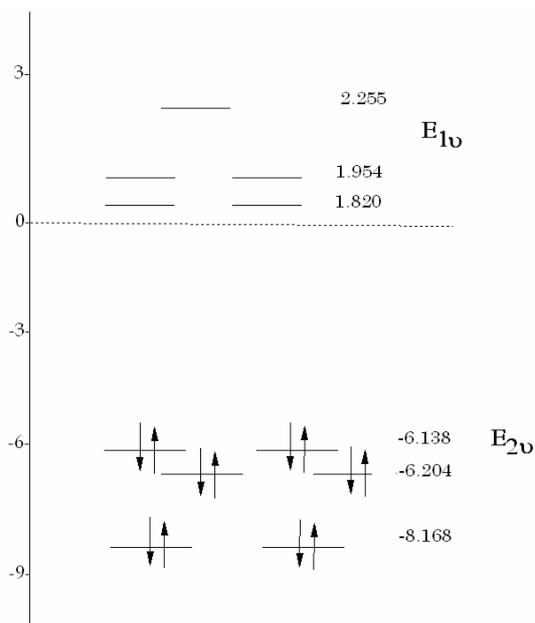


Tabla 3-11. Valor de los orbitales del Difenilcromo [26]superfano

	eV	Δ eV
LUMO+2	2.255	
LUMO+1	1.954	
LUMO	1.820	
HOMO	-6.138	8.00
HOMO-1	-6.204	
HOMO-2	-8.168	

Fig. 3-39. Diagrama de los orbitales moleculares del Difenilcromo [26]superfano

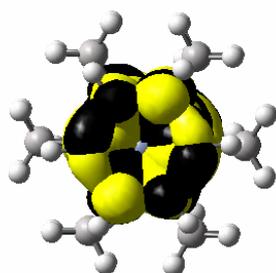


Fig. 3-40. Vista frontal del orbital HOMO del compuesto Difenilcromo [26]superfano

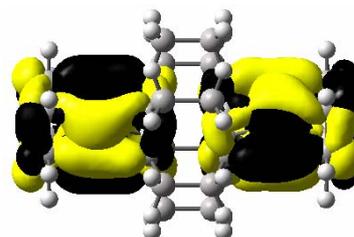


Fig. 3-41. Vista lateral del orbital HOMO del compuesto Difenilcromo [26]superfano donde se muestra la transanularidad electrónica parcial en la jaula.

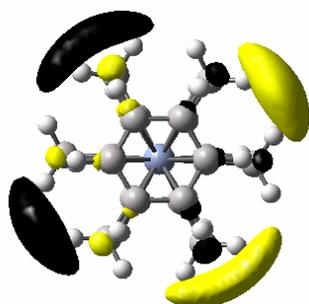


Fig. 3-42. Vista frontal del orbital LUMO del Difenilcromo [26]superfano

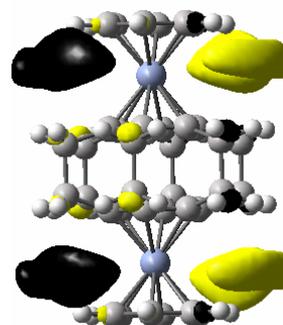


Fig. 3-43. Vista lateral del orbital LUMO del Difenilcromo [26]superfano

Al analizar la gráfica de superficies de la sección *ligante- átomo metálico- anillo aromático* del *superfano*, el ángulo que forma la densidad electrónica con el plano del anillo del ligante es de 87° en cambio en la región del átomo metálico este ángulo es de 60° (Fig. 3-44) lo cual muestra que el átomo metálico está atrayendo toda la densidad electrónica debido a que sus orbitales atómicos están desapareados. (Fig. 3-45)

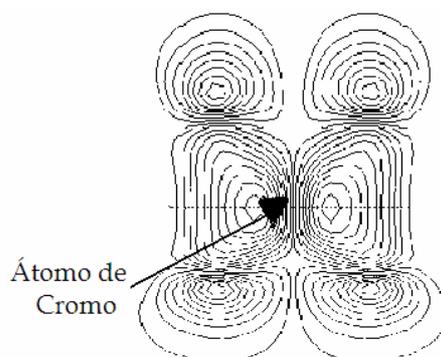


Fig. 3-44. Gráfica de superficies del Difenilcromo $[2_6]$ superfano en el orbital HOMO

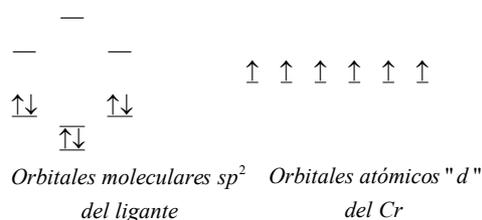


Fig. 3-45. Orbitales desapareados del cromo

Al hacer un análisis de carga se puede observar que la mayoría de la carga está concentrada en el ligante y en el anillo del *superfano* mientras que a través de los brazos no hay transferencia de carga. Lo cual también confirma que no presenta la propiedad de transanularidad electrónica del tipo σ y además el metal no permite que circule la carga en el interior de la jaula (Fig. 3-46 y Tabla 3-12)

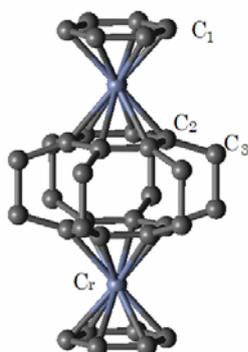


Fig. 3-46. Átomos analizados en el Difenilcromo $[2_6]$ superfano

Tabla 3-12. Cargas de los átomos en el compuesto *Difenilcromo [2₆]superfano*

Carbón	Carga
C ₁	-0.021
C ₂	-0.010
C ₃	0.006
Cr	-0.157

OBSERVACIONES DE LOS ORBITALES MOLECULARES DE LOS *SUPERFANOS DE CORAZA*

Los *superfanos de coraza* como se explicó en el primer capítulo son aquellos que en el interior de la cavidad contiene una pequeña molécula o un átomo, y las observaciones para este tipo de moléculas son:

1. Los orbitales frontera se encuentran degenerados.
2. Todos los anillos aromáticos presentan deslocalización de la densidad electrónica, tanto arriba como abajo del anillo aromático (*Fig. 3-47*).

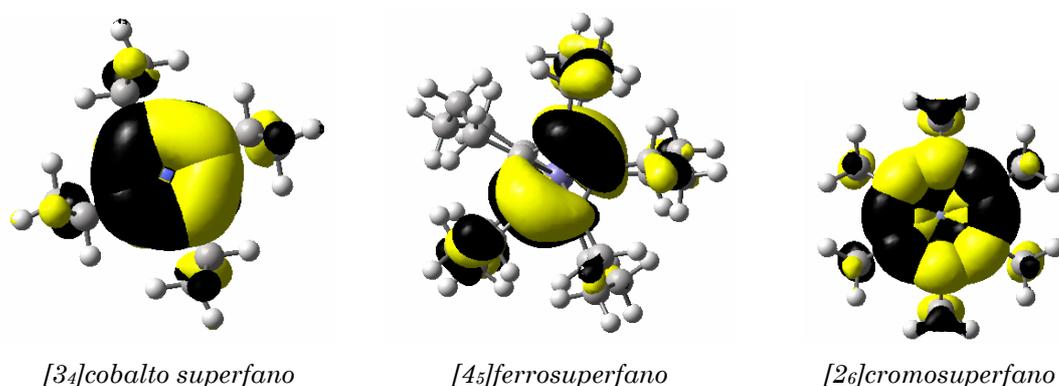


Fig. 3-47. Delocalización del orbital HOMO

3. Presentan la propiedad de transanularidad electrónica del tipo π y del tipo σ . (*Fig. 3-48*)

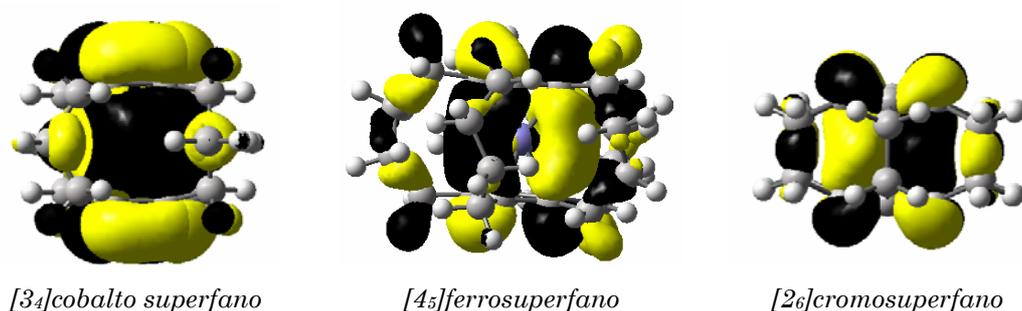


Fig. 3-48. Transanularidad electrónica del tipo π y σ

4. En todos los compuestos hay contribución del átomo metálico en la transanularidad electrónica, estando los anillos aromáticos conectados por lo cual lo hace viables como unidades para la construcción de un *nanocable orgánico*. (*Fig. 3-49*)

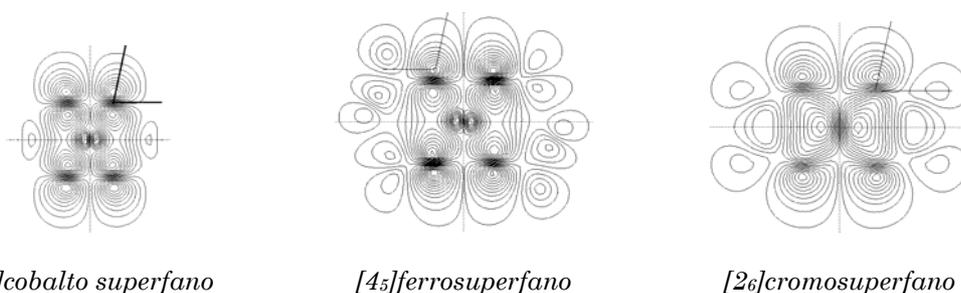


Fig. 3-49. Aportación del átomo metálico en la transanularidad electrónica y conexión de los anillos aromáticos

5. En los orbitales LUMO no se presenta la propiedad de transanularidad electrónica ni deslocalización. (*Fig. 3-50*)

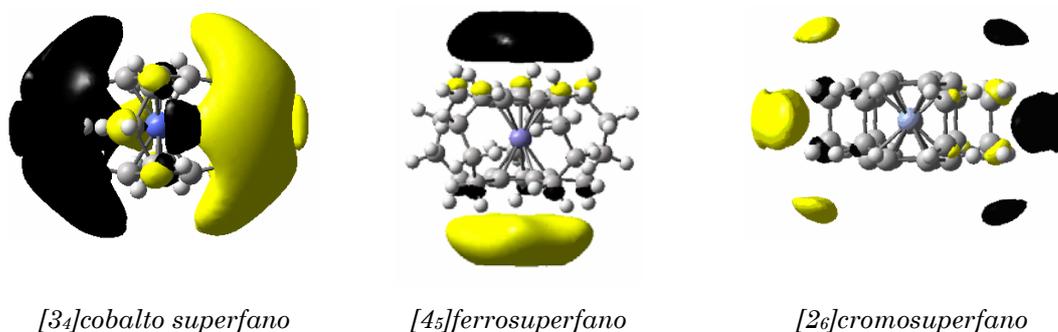
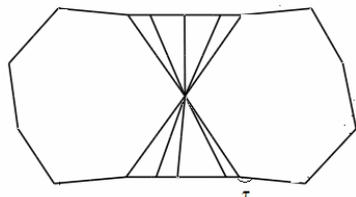


Fig. 3-50. No hay comunicación entre los anillos aromáticos

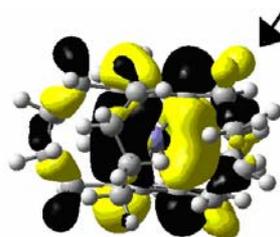
6. El ángulo que forma la densidad electrónica con el plano del anillo depende de dos factores
- a. El número de anillos en el puente ya que si este aumenta en ángulo tiende más a acercarse a 90° ya que la repulsión entre los orbitales de los puentes alifáticos disminuye como en el caso del *[3₄]cobalto superphano*, *[2₆]cromosuperphano*, etc.
 - b. Y si los orbitales de los puentes alifáticos se encuentran por arriba del anillo aromático este ángulo aumenta a más de 90° como en el caso del *[4₅]ferrosuperphano*. (*Fig. 3-51*)

Tabla 3-13. ángulo de densidad electrónica

Compuesto	Ángulo	Numero de átomos en el puente
<i>[3₄]cobalto superphano</i>	78	3
<i>[4₅]ferrosuperphano</i>	102	4
<i>[2₆]cromosuperphano</i>	72	2



Ángulo tau en el [45]ferrosuperfano



Orbital del puente alifático

Fig. 3-51. Causa del aumento del ángulo en el [45]ferrosuperfano

7. Si se toma en cuenta la teoría de bandas desde el punto de vista del fenómeno de conducción eléctrica, se define a un aislante como un compuesto que tiene una brecha^{xvi} superior a 5.47eV (Fig. 3-52). se puede decir que el [45]ferrosuperfano es el único compuesto de esta serie que tiene un menor carácter más aislante.

Tabla 3-14. Energías comparativas de los superfanos de coraza

Compuesto	HOMO eV	LUMO eV	ΔeV
[34]cobalto superfano	-2.15	7.99	5.84
[45]ferrosuperfano	0.400	-4.825	5.225
[26]cromosuperfano	-6.885	2.058	8.945

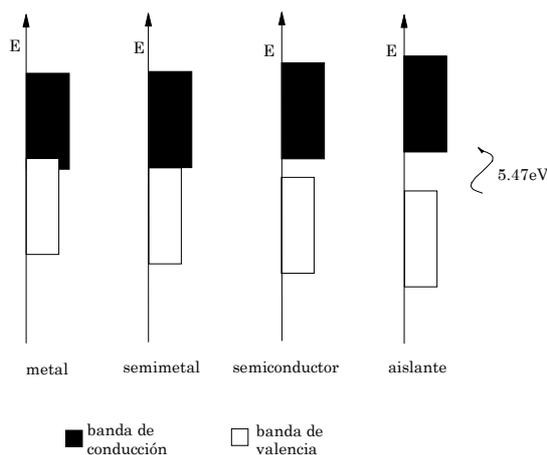


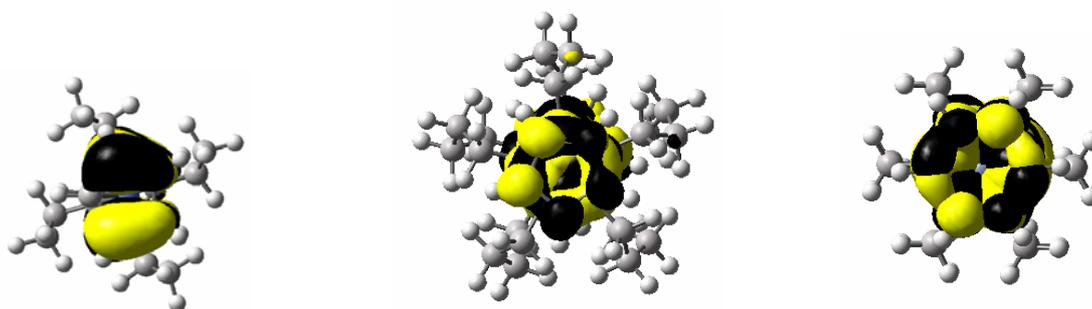
Fig. 3-52. Teoría de bandas

^{xvi} Diferencia entre el orbital HOMO y LUMO

OBSERVACIONES DE LOS ORBITALES MOLECULARES DEL LOS *FANOS* EXTENDIDOS

En los *superfanos extendidos* sobresalen las siguientes observaciones:

1. Los orbitales frontera se encuentran degenerados
2. En todos los anillos aromáticos tanto del ligante como del anillo de *superfano* la densidad electrónica esta deslocalizada tanto arriba como abajo del anillo aromático.



Diciclopentadienilcobalto [34]superfano

Diciclopentadienilferro[45]superfano

Difenilcromo [26]superfano

Fig. 3-53. Delocalización del orbital HOMO

3. El compuesto que presenta transanularidad electrónica del tipo π y σ (Fig. 3-54) a lo largo de toda la molécula es el *diciclopentadienilcobalto [34]superfano*, además se puede observar en la gráfica de superficies la conectividad de los orbitales del compuesto siendo viable como monómero para el *nanoclabe orgánico*. (Fig. 3-55)

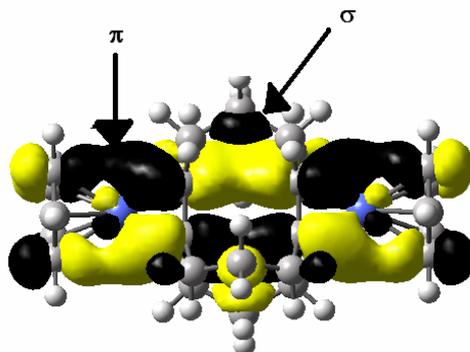


Fig. 3-54. Interacción π y σ del *diciclopentadienilcobalto [34]superfano*

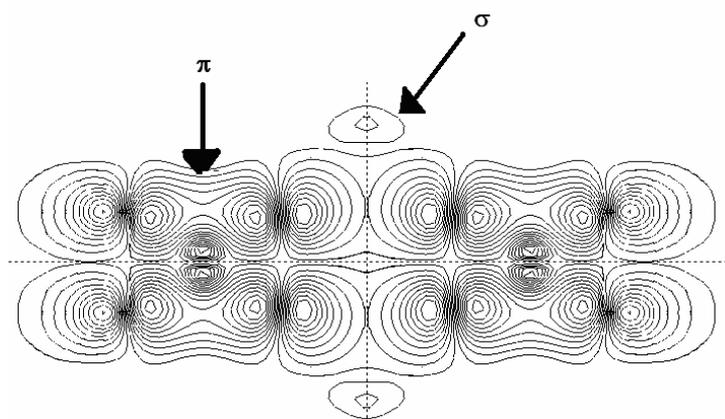


Fig. 3-55. Gráfica de superficies de la interacción π y σ del dicalcopentadienilcobalto [34]superfano

4. El compuesto que presenta únicamente interacción π a lo largo de la molécula es el Dicalcopentadienilferro[45]superfano (Fig. 3-56), lo cual también se puede comprobar al analizar la gráfica de superficies de la densidad electrónica (Fig. 3-57).

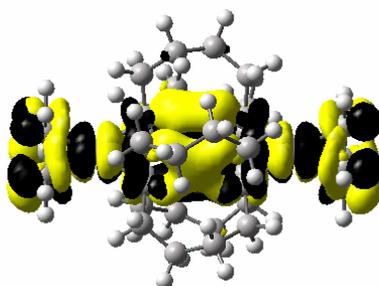


Fig. 3-56. Interacción π del Dicalcopentadienilferro[45]superfano

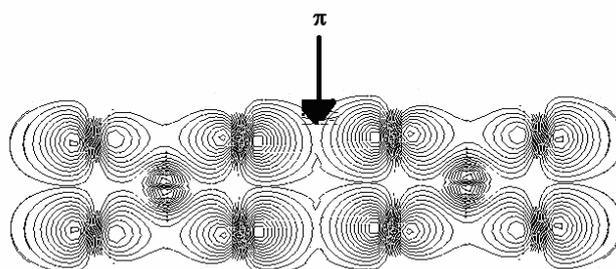


Fig. 3-57. Gráficas de superficies del Dicalcopentadienilferro[35]superfano

5. El Difenilcromo [26]superfano es el único compuesto en que la transanularidad electrónica no es a lo largo de toda la molécula (Fig. 3-58) y aun analizando la gráfica de superficies no se puede observar que haya conectividad entre los anillos aromáticos por lo que descarta para la construcción del nanocable orgánica (Fig. 3-59).

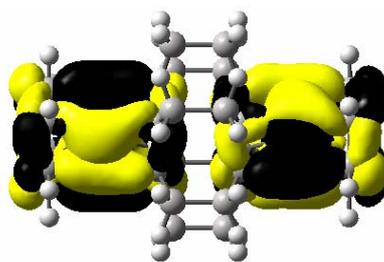


Fig. 3-58. *Transanularidad electrónica entre el ligante y la tapa del anillo*

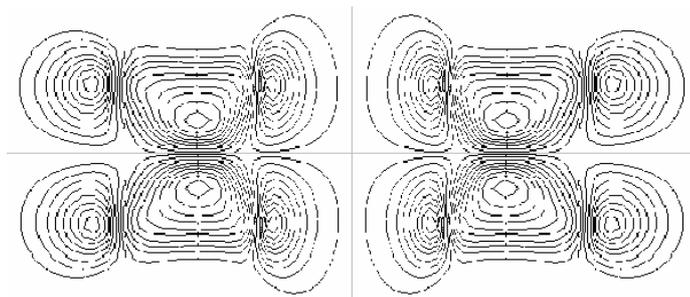
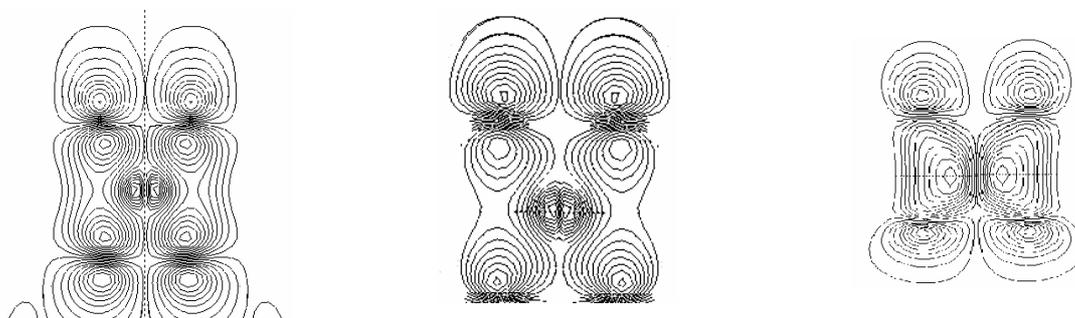


Fig. 3-59. *Gráfica de superficies del Difenilcromo [2e]superfano*

6. En todos los compuestos hay contribución del átomo metálico en la transanularidad electrónica.



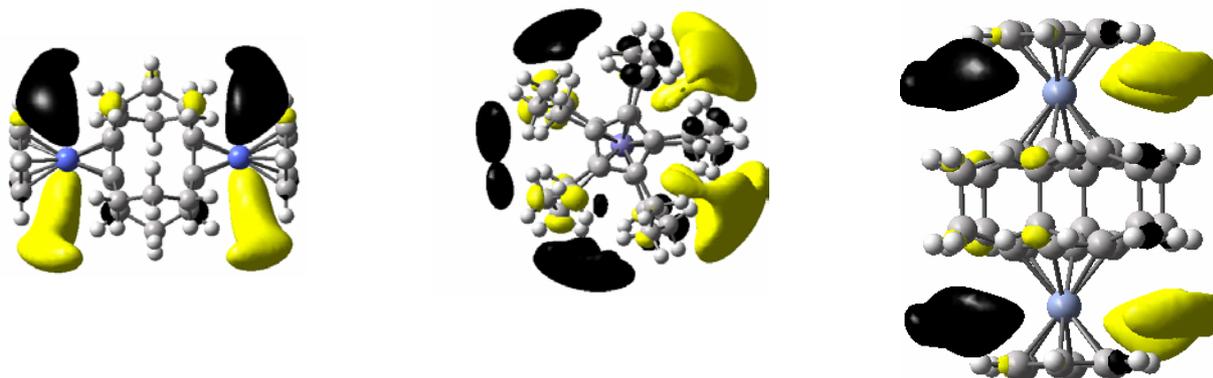
*Diciclopentadienilcobalto
[34]superfano*

Diciclopentadienilferro[45]superfano

Difenilcromo [2e]superfano

Fig. 3-60. *Aportación del átomo metálico en la transanularidad electrónica*

7. En los orbitales LUMO no se presenta la propiedad de transanularidad electrónica.



*Diciclopentadienilcobalto
[34]superfano*

Diciclopentadienilferro[45]superfano

Difenilcromo [26]superfano

Fig. 3-61. No hay comunicación entre los anillos aromáticos

8. El ángulo que forma la densidad electrónica tiene la siguientes características:
- El metal también es un factor importante para el desvío de la densidad electrónica con respecto al plano del anillo
 - La presencia de un metal con orbitales desapareados como en el caso del cromo atrae mas a los electrones acentuando mas el ángulo de la densidad electrónica.
 - Los puentes alifáticos del *superfano central* también se ven afectados por el número de átomos de los puentes alifáticos ya que al tener menor número de átomos mayor es la distorsión en el plano.

Tabla 3-15. ángulos de la densidad electrónica en los superfanos extendidos

Compuesto	Ángulo °		Numero de átomos de carbono en los puentes
	ligante	Superfano	
<i>Diciclopentadienilcobalto [34]superfano</i>	78	102	3
<i>Diciclopentadienilferro[45]superfano</i>	100	86	4
<i>Difenilcromo [26]superfano</i>	87	60	2

9. Si tomamos en cuenta la teoría de bandas se define a un aislante como un compuesto que tiene una brecha superior a 5.47eV se puede concluir que todos los *superfanos extendidos* se comportan como aislantes.

Tabla 3-16. Energías comparativas de los orbitales en los *fanos extendidos*

Compuesto	HOMO eV	LUMO eV	Δ eV
<i>Diciclopentadienilcobalto [3₄]superfano</i>	-6.757	2.233	8.99
<i>Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	-7.720 E ₂	2.210 E ₁	9.93
<i>Difenilcromo [2₆]superfano</i>	-6.138 E _{1v}	1.820 E _{2v}	8.00

CONSTRUCCIÓN DEL DIMERO

El principal el objetivo para la realización de este trabajo es determinar la molécula ideal para ser la base (monómero) de un “nanocable orgánico”. Para ellos se requiere que tenga las siguientes características:

- a. Presentar transanularidad electrónica a lo largo de toda la molécula, ya que se requiere que conduzca la corriente eléctrica.
 - i. Presentar transanularidad electrónica únicamente del tipo π , ya que la presencia de un orbital HOMO en los puentes alifáticos los puede hacer propensos a que se lleve a cabo reacciones electrofílicas sobre ellos y se rompa la estructura.
 - ii. Comprobar en la gráfica de superficies el tipo de transanularidad y el tipo de conectividad.

De los *fanos extendidos* el único que cumple con las características anteriores es el *Diciclopentadienilferro[4₅]superfano*. Es la razón por la cual se construyo y analizo esta molécula.

DIMERO DEL DICICLOPENTADIENILFERRO [4₅] SUPERFANO

La molécula tiene un total de 293 orbitales moleculares ocupados y una grupo puntual de C₁ lo cual implica no tener orbitales degenerados aunque cuando se analiza la lista de orbitales se observa que hay algunos que tienen valores semejantes y que pueden tomarse como si fueran degenerados, ya que para completar una región de la densidad electrónica se requieren de dos de ellos.

Tabla 3-17. Energía de los orbitales del dimero del *Diciclopentadienilferro*

Orbital	eV	Δ eV
294	0.284	
293	-0.200	0.484
292	-0.215	
291	-3.368	
290	-3.449	
289	-4.567	
288	-4.592	
287	-4.648	
286	-4.650	

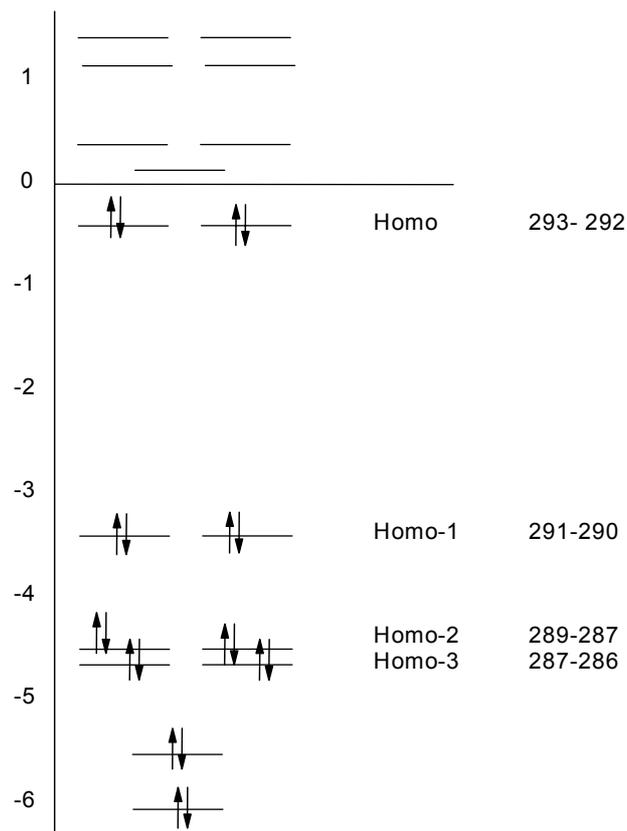
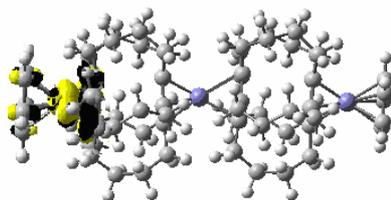
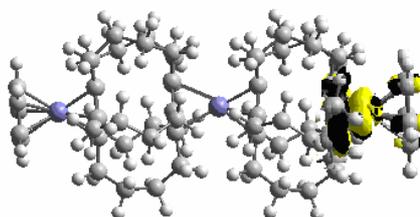


Fig. 3-62. Diagrama de orbitales del dimero del Dicyclopentadienilferro[4s]superfano

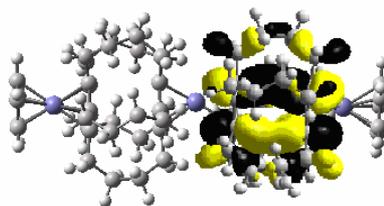
293-292



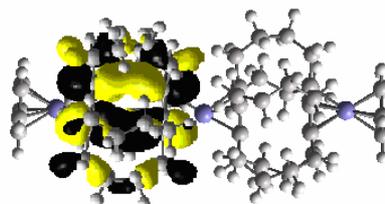
291-290



289



287



285-284

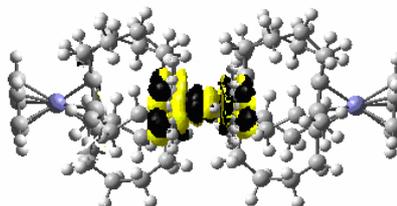


Fig. 3-63. Orbitales separados del dmero del Diciclopentadienilferro[4 ζ]superfano

La propiedad de deslocalización del anillo aromático solamente es posible observarla en los anillos de las jaulas del dimero (*Fig. 3-64*)

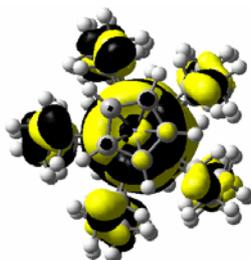


Fig. 3-64. Vista frontal de los orbitales en los que se puede observar la delocalización de los anillos aromáticos.

Al analizar los orbitales el dimero se puede observar que hay una conectividad entre los anillos a través del espacio y como en el interior de la jaula y hay una contribución del metal en la unión de las jaulas y con el ligante externo, con esto se corrobora su posible carácter de menor aislante.

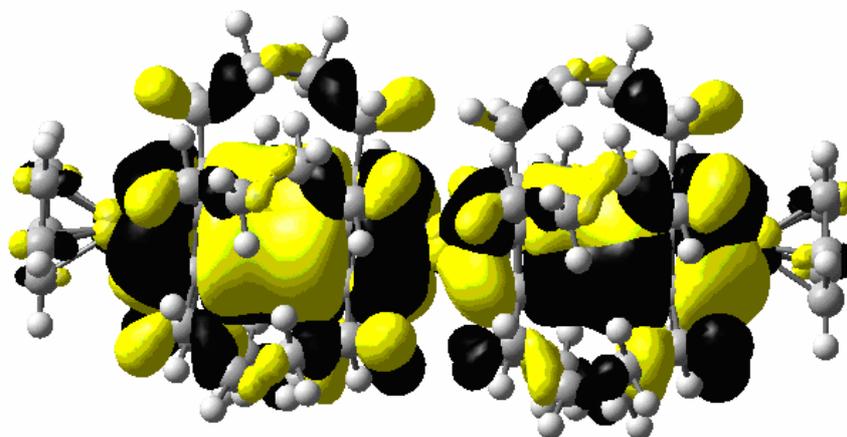


Fig. 3-65. Vista lateral del dimero del Diciclopentadienilferro[4_s]superfano donde se muestra la propiedad de transanularidad electrónica

Al hacer un análisis de carga se puede observar que la mayoría de la carga parcial esta concentrada en el ligante y la del anillo del *Fano* mientras que a través de los brazos hay muy poca transferencia de carga. En lo que respecta a los átomos metálicos se observa que aquel que se encuentra en el centro de la estructura es el que tiene mayor carga parcial positiva por lo que se puede concluir que es el que mas esta cediendo carga al sistema. (Fig. 3-66 y **Tabla 3-18**)

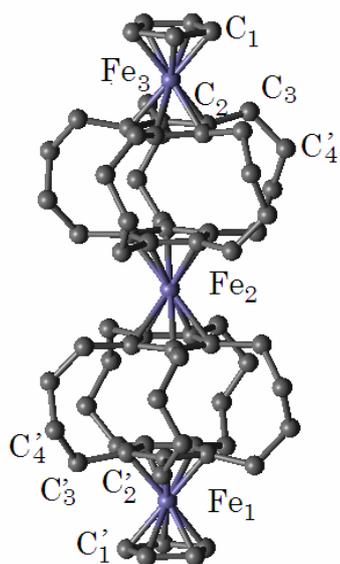


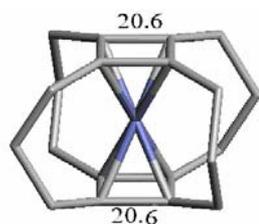
Fig. 3-66. Átomos analizados en el dimero

Tabla 3-18. Cargas de los átomos en el compuesto *Difenilcromo [2₆]superfano*

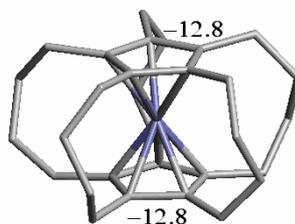
Carbón	Carga
C1	-0.141
C2	-0.123
C3	-0.020
C4	-0.021
C1'	-0.136
C2'	-0.104
C3'	-0.016
C4'	-0.019
Fe1	1.241
Fe2	1.312
Fe3	1.303

AROMATICIDAD

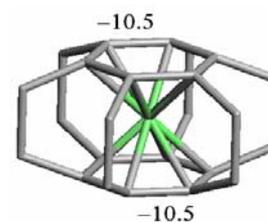
Al calcular los desplazamientos químicos (NICS) con nivel de teoría B3LYP y una base 631G⁶³ y colocando un átomo fantasma en el centro de los anillos se obtuvieron los siguientes datos:



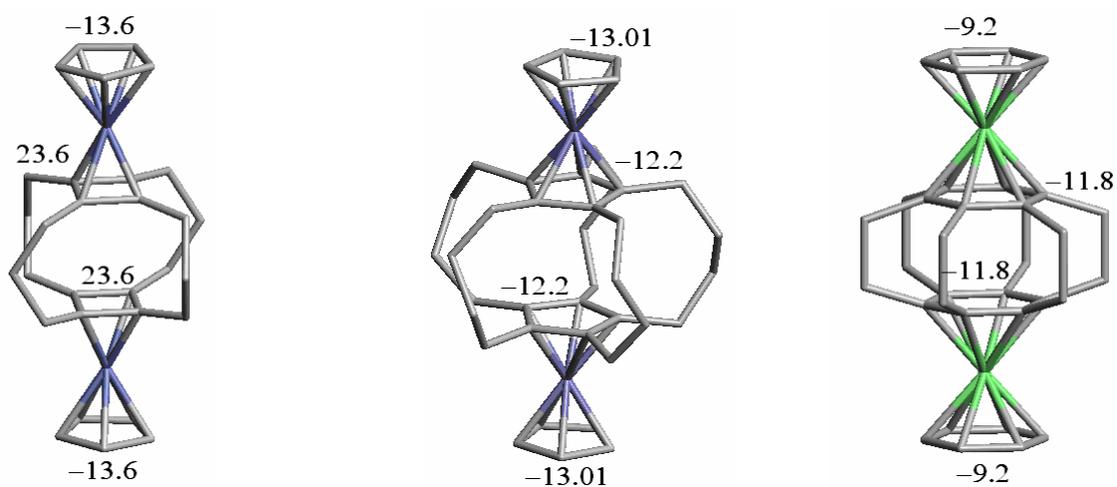
[3₄]cobalto superfano



[4₅]ferrosuperfano



[2₆]cromosuperfano



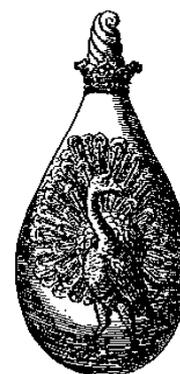
*Diciclopentadienilcobalto
[34]superfano*

Diciclopentadienilferro[45]superfano

*Difencilcromo
[26]superfano*

Fig. 3-67. Valores del desplazamiento químico los compuestos analizados

Se puede observar que el anillo de cuatro átomos de carbono se comporta como un compuesto antiaromático a diferencia del ciclopentadienilo y fenilo que tienen mayor carácter aromático. De esta manera se comprueba que los compuestos siguen la regla de Hückel sobre los compuestos aromáticos y antiaromáticos, a pesar de la donación de carga electrónica hacia los átomos metálicos.



CAPITULO 4

CONCLUSIONES

Después de haber analizado los *superfanos* se puede concluir lo siguiente:

1. La longitud de los enlaces alifáticos es muy cercana a la reportada por métodos experimentales, presentando una variación promedio del 2%. Lo mismo ocurre con el anillo aromático donde el valor de dicho enlace se encuentra entre la longitud de un enlace sencillo y uno doble.
2. La longitud de los puentes alifáticos va en aumento conforme se van alejando del núcleo aromático.
3. Todos los *superfanos* analizados y los anillo aromáticos son polisustituidos y presentan una conformación plana. Esto es debido a que se comprobó que los anillos aromáticos

son paralelos entre si, lo que se comprueba al obtener el ángulo entre planos (ω).

4. El comportamiento de las cargas a lo largo del puente va disminuyendo mientras se aleja del anillo aromático. En el caso de los *superfanos* que tiene tres átomos de carbono en los puentes, el segundo carbono de estos tiene una carga mayor. En los derivados metálicos esta cediendo carga al sistema de ahí su carga positiva en todos los casos
5. Los compuestos en donde el ligante y la tapa del *superfano* tienen el mismo número de átomos de carbono poseen altas simetrías.

Tabla 4-1. Tabla de grupo puntuales

Compuesto	Simetría
<i>[3₄]cobalto superfano</i>	C _{4h}
<i>[4₅]ferrosuperfano</i>	D ₅
<i>[2₆]cromosuperfano</i>	D _{6h}
<i>Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	D _{5h}
<i>Difenilcromo [2₆]superfano</i>	D _{6h}

6. el dímero del *Diciclopentadienilferro[4₅]superfano* tienen un ángulo diedral entre las dos unidades por lo que es de esperarse que la molécula este vibrando.

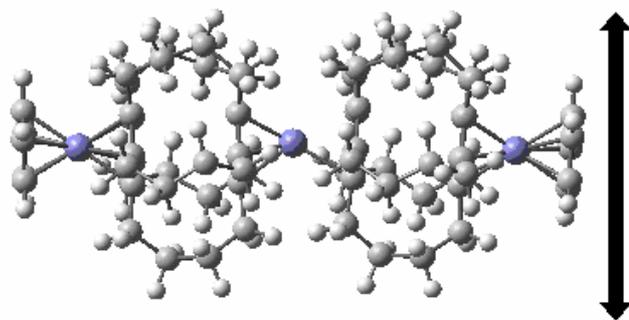


Fig. 4-1. Posible vibración del dímero del Diciclopentadienilferro[4₅]superfano

7. Todos los compuestos tienen longitudes de enlace muy semejantes a los valores obtenidos por Rayos X

Tabla 4-3 Longitudes y ángulos comparativas entre los fanos con cinco miembros

	<i>[4₅]ferrosuperfano</i> (rayos X)	<i>[4₅]superfano</i>	<i>[4₅]ferrosuperfano</i>	<i>Diciclopentadienilferro</i> <i>[3₅]superfano</i>
a	1.43	1.40	1.45	1.44
b	1.51	1.51	1.51	1.51
c	1.42	1.56	1.55	1.50
d	1.44	1.55	1.55	1.55
e	1.62	1.55	1.65	
f	3.24	2.99	3.35	3.03
α	108.50	107.70	107.80	108.00
β	122.30	115.90	118.00	117.00
γ	125.90	118.60	119.00	118.00

8. Al agregar el átomo metálico en el interior de la cavidad del superfano la distancia entre los anillos aromáticos aumenta debido a al volumen que ocupa dicho átomo.

Tabla 4-3 Distancia entre los anillos aromáticos de los superfanos, superfanos de coraza y extendidos.

Compuestos	Distancia Å
<i>[3₄]superfano</i>	3.07
<i>[4₅]superfano</i>	2.99
<i>[2₆]superfano</i>	2.66
<i>[3₄]cobalto superfano</i>	3.26
<i>[4₅]ferrosuperfano</i>	3.35
<i>[2₆]cromosuperfano</i>	2.76
<i>Diciclopentadienilcobalto [3₄]superfano</i>	3.06
<i>Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	3.03
<i>Difenilcromo [2₆]superfano</i>	2.56
<i>Dimero del Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	2.96

9. el ángulo τ depende de dos factores

- Desde el punto de vista de estructura al numero de átomos de carbono en los puentes. Que al ser menor aumenta el ángulo como en el caso del *[3₄]cobalto superfano* y *[2₆]cromosuperfano* .
- A la atracción que hay entre los dos anillos aromáticos del *superfano* que puede ser grande, obligue a los puentes alifáticos a quedar arriba del plano del anillo. (Fig. 4-2)

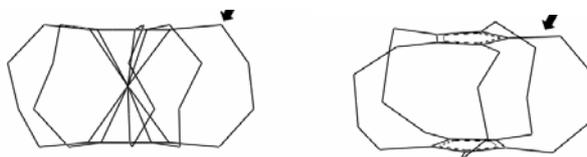


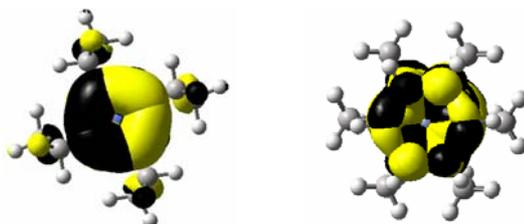
Fig. 4-2. Diferencias del ángulo τ

Todos los superfanos extendidos presentan la propiedad de isomería fluxional ya que sus barreras de rotación son muy pequeñas por lo que los compuestos presentan la propiedad de isomería fluxional a excepción del dímero que tiene una barrera de rotación mayor por lo que se puede decir que los ciclopentadienilos no se encuentran girando libremente.

Compuesto	Barrera de rotación Kcal/mol	distancia
<i>Diciclopentadienilcobalto [3₄]superfano</i>	4.89	3.54
<i>Diciclopentadienilferro[4₅]superfano</i>	4.07	3.30
<i>Difenilcromo [2₆]superfano</i>	1.88	3.26
<i>Dimero del Diciclopentadienilferro[3₅]superfano</i>	11.6	3.74

Con esto se concluye que el compuesto donde la distancia entre los anillos aromáticos es menor tiene también menor energía de rotación con lo que se apoya la existencia del “compuesto sándwich” de Dewar,⁶⁴ que se mantienen unidas gracias a la atracción entre sus caras (anillos aromáticos).

- Todos los compuestos siguen la regla de Hückel de aromaticidad y antiaromaticidad.
- Todos los compuestos presentan la propiedad de deslocalización del anillo aromático



[3₄]cobalto superfano *Difenilcromo [2₆]superfano*

Fig. 4-3. Delocalización en el anillo aromático

12. Los compuestos presentan la propiedad de transanularidad electrónica del tipo:

- a. sigma y pi a excepción del $[2_6]$ cromosuperfano

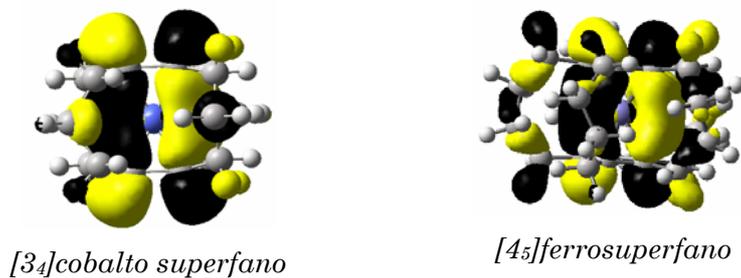
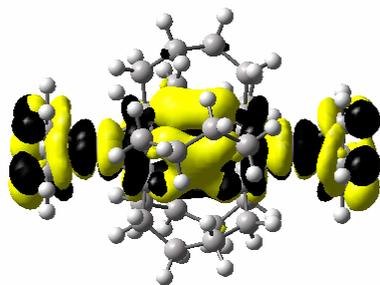


Fig. 4-4. Transanularidad electrónica del tipo sigma y pi

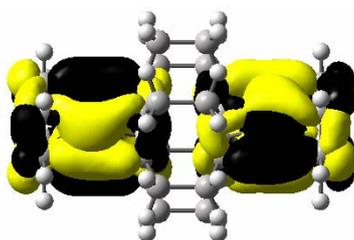
- b. presentan únicamente transanularidad del tipo pi



Diciclopentadienilferro[3₅]superfano

Fig. 4-5. Transanularidad del tipo pi

- c. En el compuesto en que la transanularidad se ve interrumpida por que sobre el átomo metálico se encuentra toda la densidad electrónica es el *Difenilcromo* $[2_6]$ superfano



Difenilcromo $[2_6]$ superfano

Fig. 4-6. Tansaularidad interrumpida

13. Todos los metales participan el la transanularidad entre los anillos aromáticos a excepción

del $[2_6]$ cromosuperfano y del *Difenilcromo* $[2_6]$ superfano

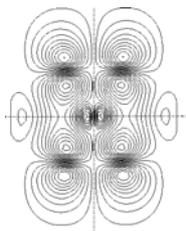


Fig. 4-7. Participación del átomo metálico en la transanularidad electrónica

14. Considerando la teoría del bandas:

- a. Entre los *superfanos de coraza* aquel compuesto que tiene mayor carácter conductor es el $[4_5]$ ferrosuperfano

Compuesto	Brecha energética
$[3_4]$ cobalto superfano	5.840
$[4_5]$ ferrosuperfano	5.225
$[2_6]$ cromosuperfano	8.945

- b. En los Superfanos extendidos el que posee mayor carácter conductor es el *Difenilcromo* $[2_6]$ superfano desde el punto de vista del criterio de teoría de bandas, aunque el criterios que se tomaron para la construcción del dímero fue que la transanularidad electrónica fuera a lo largo de toda la molécula y únicamente del tipo pi Por lo que el único que presentan esa propiedad es el *Diciclopentadienilferro* $[3_5]$ superfano.

Compuestos	Brecha energética
<i>Diciclopentadienilcobalto</i> $[3_4]$ superfano	8.990
<i>Diciclopentadienilferro</i> $[4_5]$ superfano	9.93
<i>Difenilcromo</i> $[2_6]$ superfano	8.00

15. el dímero del *Diciclopentadienilferro* $[4_5]$ superfano presenta la propiedad de transanularidad electrónica del tipo pi y sigma la cual hace a los brazos propensos a una reacción y romper la transanularidad electrónica

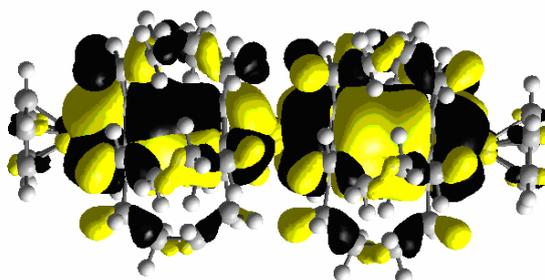


Fig. 4-8. *Transanularidad electrónica del dimero del Diciclopentadienilferro[45]superfano*

16. al construir el dimero brecha energética disminuye considerablemente lo que lo hace un compuesto viable para la fabricación de un “nanocable orgánico”, ya que se considera un compuesto menos aislante

Compuesto	Brecha eV
<i>Diciclopentadienilferro[45]superfano</i>	9.93
Dimero del <i>Diciclopentadienilferro[45]superfano</i>	0.484

17. Para trabajos futuros sobre este tema se pueden analizar las mismas jaulas pero variando el metal de transición en su interior para encontrar aquellos para favorecer la transanularidad electrónica del tipo pi. Construir moléculas variando colocando dos tipos de átomos metálicos en el interior de las jaulas y la construcción del trímero del *Diciclopentadienilferro [35] superfano* y los dímeros del *diciclopentadienilcobalto [34] superfano* y *Difenilcromo [26] superfano* para ver si en este último s puede favorecer la transanularidad electrónica a lo largo de toda la jaula.

Theoretical Study of 4-, 5-, 6-, and 7-Member Ring Superphane Cages with a Metal Atom Inside

N. MIRELES, L. E. SANSORES, A. MARTÍNEZ, R. SALCEDO

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apartado Postal 70-360, México D.F. 04519, México

Received 20 February 2003; accepted 21 February 2003

DOI 10.1002/qua.10577

ABSTRACT: Superphanes are a relatively new type of molecules with interesting properties. The best example is $[2_6](1,2,3,4,5,6)$ cyclophane. Superphane molecules with ring sizes ranging from 3 to 7 were previously studied by our group. It was shown that these cages have highly symmetrical structures and show the transannular effect. The same set of molecules is studied in this work but now with a metal atom inside the cage localized in the geometric center. Calculations were performed using Gaussian98 code at the B3LYP/6-31++G level. For metal atoms the basis used was LANL2DZ. Symmetrical structures were found in all cases with both rings flat and parallel to each other. Bond lengths between C atoms on each ring suggests electron delocalization. There is a transannular effect but now the electronic flow involves the metal atom. This effect is in particular strong in compounds **1** and **2**, whereas compound **3** shows an important interaction between the rings localized in the HOMO-1 besides an important presence of the side-chains. The same effect is observed in the case of compound **4**, but now the interaction is in the LUMO+1. The delocalization in compound **1** suggests that the butadienyl fragments have some degree of aromatization. © 2003 Wiley Periodicals, Inc. *Int J Quantum Chem* 94: 51–56, 2003

Key words: superphanes; metal atoms; transannular effect

Introduction

Some superphanes that are constituted by rings connected by aliphatic bridges have been synthesized and described elsewhere in the literature

Correspondence to: L. E. Sansores; e-mail: sansores@servidor.unam.mx

[1, 2]. The most common example of this kind of molecules is the $[2_6](1,2,3,4,5,6)$ cyclophane [3, 4]. Further, it is the only compound of this family that has been synthesized and characterized by X-ray diffraction and photoelectron spectroscopy [3, 5]. Linder predicted the geometry of this compound using a self-consistent field (SCF) method [6]. Superphane $[3_3](1,2)$ cyclophane has been synthesized [7] but the addition of the third bridge has been unsuccessful.

We reported in a previous article [8] a theoretical study of $[3_3](1,2,3)$ cyclophane dication, $[3_4](1,2,3,4)$ -cyclophane, $[2_6](1,2,3,4,5,6)$ cyclophane, and $[2_7](1,2,3,4,5,6,7)$ cyclophane dication. The results in that article showed that all of them have highly symmetrical structures: Electron delocalization is not restricted to the rings; it is smeared in the center of the cage, giving rise to the transannular effect. For this reason each of the molecules have an aromatic or antiaromatic character.

Gleiter and coworkers [9–11] have been able to synthesize and characterize metal-capped cyclobutadienosuperphanes with one CpCo attached to each of the cyclobutadienes. The only successful cases are those that include an odd number of carbon atoms in the side-chains ($n = 3,5,7$). Hisatome and collaborators [12, 13] reported the synthesis and X-ray characterization of a superferrocenophane.

It is possible to imagine a collection of these molecules that have different ring sizes or bridge lengths with a metal atom inside the cage. This would give rise to a family of compounds with an interesting chemistry and special properties. The main aim of this article is to develop a systematic study of some symmetrical superphanes coming from cyclic aromatic moieties. Thus, we carried out theoretical calculations at the density functional theory (DFT) level on a set of molecules of this family that have a metal atom inside. Several features are analyzed, such as stability, delocalization

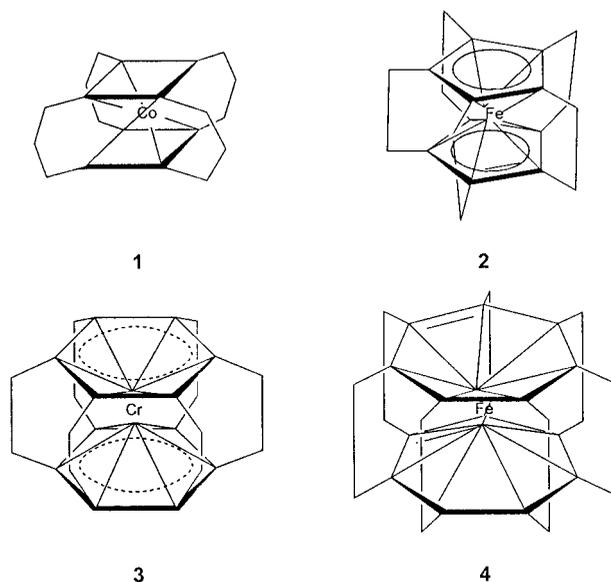


FIGURE 1. Compounds under study.

TABLE I
Bond lengths and angles of compound 1.

Bond	Length (Å)	Angle	Angle (°)
C1—C2	1.504	C1—C2—C3	90.0
C2—C α	1.509	Bu—C2—C α	169.3
C α —C β	1.580	C2—C α —C β	116.1
Ring1—Ring2	3.252	C1—C2—C2'—C1'	0.0
Co—Bu	1.626	Ring1—Ring2	0.0

pathways, through-space and through-bonds effects, stabilization of antiaromatic fragments via metallic interactions, and electronic phenomena.

The molecules under study are shown in Figure 1. Molecule 1 is $[3_4](1,2,3,4)$ superphane anion containing a cobalt atom, molecule 2 is $[4_5](1,2,3,4,5)$ superphane with an iron atom inside, molecule 3 contains a chromium atom and is $[2_6](1,2,3,4,5,6)$ superphane, and finally molecule 4 contains again an iron atom and is $[2_7](1,2,3,4,5,6,7)$ superphane. The metal atoms were chosen considering the most stable ion that can be adapted to the aromatic structure and charge of the organic fragment.

Computational Method

All DFT calculations were carried out at the B3LYP/6-31++G level [14], which combines the exact Hartree–Fock exchange with Becke's [15] and uses the Lee–Yang–Parr correlation function [16] to include the most important correlation effects. The version used was that included in the Gaussian98 code [17]; in the case of metal atoms, the basis is LAN2LDZ.

Results

STRUCTURAL DESCRIPTION

Geometry optimization shows that the four compounds are highly symmetrical, with the top and bottom rings parallel to each other. In all of them the rings have the shape of a flat regular polyhedron and the metal is located at the center of the molecule. In general, the bond between the ring and the first carbon in the side-chain is shorter than the other bonds in the chains. Bond lengths and angles are given in Tables I–IV.

TABLE II
Bond lengths and angles of compound 2.

Bond	Length (Å) theory	Length (Å) exp.	Angle	Angle (°) theory	Angle (°) exp.
C1—C2	1.447	1.430	C1—C2—C3	108.0	108.0
C2—C α	1.514	1.512	Cp—C2—C α	-174.8	-174.2
C α —C β	1.560	1.436	C2—C α —C β	118.0	122.7
C β —C β'	1.560	1.324	C α —C β —C β'	116.3	140.7
Ring1—Ring2	3.348	3.244	C1—C2—C2'—C1'	6.8	1.3
Fe—Cp	1.674	1.622	Ring1—Ring2	0.0	0.0

The negative value indicates that the α carbons bend outside of the compound. Experimental data are average values.

Geometry optimization of compound 1 gives a C_{4h} symmetry structure with flat parallel rings; it has two four-sided rings as the top and bottom of the structure, and the C—C distance in the ring is 1.504 Å, indicating that there is electron delocalization. The rings are in an eclipsed position and the cobalt is at the center of the molecule. The distance between the cobalt and the center of the rings is 1.626 Å. All side-chains are equal, with three single-bonded carbon atoms; the α carbons are at 1.509 Å from the nearest carbon on the ring, while the α — β carbons bonds are 1.580 Å. Bond lengths and angles are given in Table I.

After optimization, compound 2 has D_5 symmetry with flat parallel rings; it has a five-member ring at the top and another at the bottom. The rings are slightly rotated by a dihedral angle of 6.8°. The C—C bond length on the ring is 1.447 Å, typical of an aromatic Cp. The Fe is at the center of the compound at 1.674 Å from the center of either Cp. In this compound, the side-chains have four carbon atoms: The first, C α , is at 1.514 Å from the nearest carbon on the ring, while the other bond lengths are 1.560 Å, typical of a single bond. This is the only compound for which the α carbons are displaced

outside of the cage, probably due to longer chains. Bond lengths and angles are given in Table II.

The symmetry of compound 3 after geometry optimization is D_{6h} . It has two six-member rings at the bottom and top that are flat, parallel, and eclipse. The C—C bond length on the ring is 1.468 Å, typical of aromatic rings. The Cr is at 1.386 Å from the center of the rings. Side-chains have two carbon atoms: The first is at 1.557 Å from the nearest carbon on the ring while the second bond length is 1.593 Å, which is a slightly stretched single bond. Bond lengths and angles are given in Table III.

Compound 4 has a seven-member ring at the top and another at the bottom. Geometry optimization gives a structure with D_7 symmetry. The C—C bond length on the ring is 1.447 Å, typical of aromatic rings. The iron atom located at the center of the compound is at 1.674 Å from the center of either ring. The α carbons are at 1.560 Å from the nearest carbon on the ring and the distances C α —C β are 1.593 Å, corresponding to a slightly stretched single bond. The rings are flat and parallel but are slightly rotated one to the other by 4.6°. Bond lengths and angles are given in Table IV.

TABLE III
Bond lengths and angles of compound 3.

Bond	Length (Å)	Angle	Angle (°)
C1—C2	1.468	C1—C2—C3	120.0
C2—C α	1.557	Cp—C2—C α	160.0
C α —C α'	1.598	C2—C α —C α'	112.1
Ring1—Ring2	2.772	C1—C2—C2'—C1'	0.0
Cr—Ring1	1.386	Ring1—Ring2	0.0

TABLE IV
Bond lengths and angles of compound 4.

Bond	Length (Å)	Angle	Angle (°)
C1—C2	1.458	C1—C2—C3	128.6
C2—C α	1.560	Cp—C2—C α	160.0
C α —C α'	1.593	C2—C α —C α'	109.5
Ring1—Ring2	2.646	C1—C2—C2'—C1'	4.6
Fe—Ring1	1.323	Ring1—Ring2	0.0

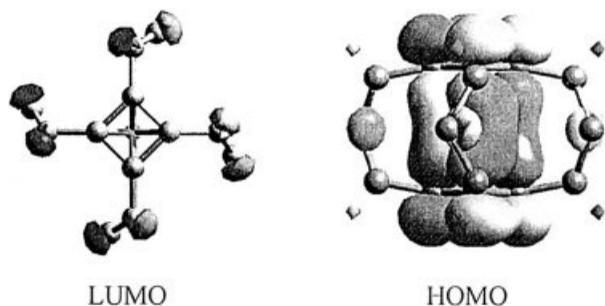


FIGURE 2. Spatial representation of the LUMO and HOMO of compound **1**. Transannular effect is seen in the HOMO.

ELECTRONIC STRUCTURE

The spatial representation of the HOMO and LUMO for compound **1** are shown in Figure 2. The HOMO belongs to the e_g irreducible representation and shows an interaction between the p orbitals of the carbon atoms on the rings and the d orbitals of the metal, giving rise to a through-space transannular effect mediated by the metal. There is also a small component of the HOMO on the side-chains, indicative of a smaller contribution through bonds to the transannular effect. The LUMO belongs to the e_u irreducible representation and is located on the side-chains only.

Figure 3 shows the spatial representation of the HOMO and LUMO of compound **2**. The HOMO belongs to the e_1 irreducible representation and again has contributions from the p_z orbitals of the carbon atoms from the rings and the d orbitals of the metal. The LUMO belongs to the e_2 irreducible representation and also has contribution from the p_z orbitals of the carbon atoms from the rings and d orbitals of the metal, but it is an antibonding molecular orbital and thus would not contribute to the transannular effect.

For compound **3**, Figure 4 shows the HOMO-1, HOMO, and LUMO. The HOMO-1 belonging to the

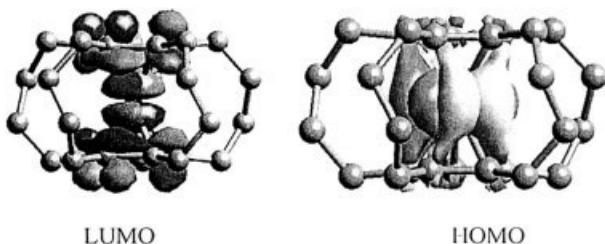


FIGURE 3. Spatial representation of the LUMO and HOMO of compound **2**. Transannular effect is seen in the HOMO.

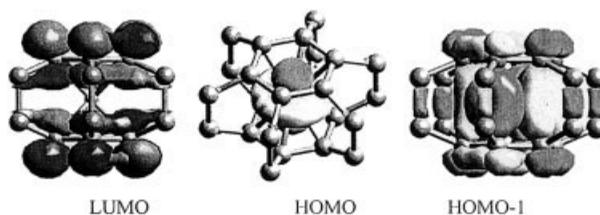


FIGURE 4. Spatial representation of the LUMO, HOMO, and HOMO-1 of compound **3**. Transannular effect is seen in the HOMO-1.

e_{1g} irreducible representation, which is only about 0.5 eV below the HOMO; it is similar to the HOMO of compound **1**, indicating an interaction between both rings mediated by the metal. The HOMO is the d_{22} of the metal without any interaction with the rings. The LUMO belongs to the e_{1u} irreducible representation and is located mainly on the rings with some contribution from the side-chains; this can also contribute to a transannular effect through the chains.

Figure 5 shows the HOMO, LUMO, and LUMO+1 for compound **4**. The HOMO belongs to the e_3 irreducible representation and is located on the rings. The LUMO belonging to the e_2 irreducible representation has contributions from the rings and the metal atom. This LUMO is antibonding and no contribution to the transannular effect is expected. The LUMO+1 shows a direct interaction between the rings and there is also some contribution from the side-chains; thus, through-space and side-chains transannular effect is expected.

Table V contains the charge values as obtained from a Mülliken analysis. The rings of compounds **1** and **2** are negatively charged, whereas there is a small positive charge in compounds **3** and **4**. All metal atoms are positively charged although iron and chromium in compounds **3** and **4** have a small charge value. This phenomenon is an indication of the charge transfer process from the metal atom to the rings. Therefore, in some cases (mainly compounds **1** and **2**) the aromaticity of those rings is

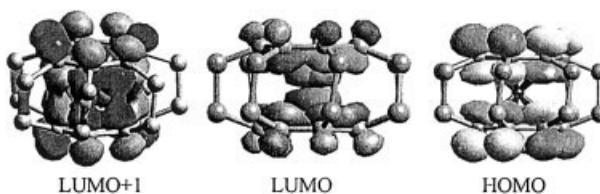


FIGURE 5. Spatial representation of the LUMO+1, LUMO, and HOMO of compound **3**. Transannular effect is seen in the LUMO+1.

TABLE V
Mülliken charges of the four compounds.

	Compound			
	1	2	3	4
C1	-0.18	-0.11	0.18	-0.11
C α	0.29	-0.31	0.43	0.43
C β	-0.23	-0.26		
Metal	1.29	1.31	2.71	1.54

enhanced by the contribution of the electrons coming from the metal atoms.

Discussion

Compound **2** is the only one experimentally prepared [12]. The experimental nuclear magnetic resonance (NMR) spectra indicates that this compound should have D_{5h} or D_{5d} point group; our results show that in gas phase the D_5 point group should be preferred. There is a good agreement between experimental data and the calculated structure. The theoretical displacement of the α carbons is 0.151 Å whereas the experimental value is 0.127–0.160 Å. The main differences are in the side-chains, where the experimental value for the C β –C β' distance is 1.286–1.356 Å, while the theoretical bond length is 1.56 Å. The authors of the experimental report mention that this feature can be explained on the basis of the anisotropic thermal motion and/or static disorder. This would also break the symmetry and probably reduce it to D_5 . However, the interaction between molecules in the solid state should give differences with respect to the gas phase.

The structure and electronic behavior of compounds **1**, **3**, and **4** were explained and analyzed in our previous article [8]. In this article we want to make a similar analysis considering the changes produced by the presence of the metal atom on the center of the cage. It is expected that the electronic flow due to the aromaticity or electron delocalization changes in this new arrangement and in fact this is the case. This effect is strong and in particular important in the case of compound **1**, in which originally we have two substituents with rectangular form and now the substituents are almost perfect squares. This behavior can be easily explained on the basis of the known antiaromaticity of the cyclobutadiene fragment [18]; it is a $4n$ Hückel sys-

tem, which can transfer electronic density to an appropriate metal cation and reach an aromatic state. Thus, the correspondent cyclophane molecule has a similar behavior that can offer an insight into the nature of the frontier orbitals outlined in Figure 2. Because the formal charge of the iron is +2, then electrons can flow to the cyclobutadiene rings to reach aromaticity. Similar effects are observed in compounds **2** and **4**.

In general, all structures suffer a kind of expansion with the presence of the metal atom: The lateral chains grow and concomitantly the distances between both decks is larger on the complexes than in the organic fragments. Nevertheless, the C α –C α' bond length in the cases of compounds **3** and **4** shrinks.

The organic fragments shown different electronic behavior than the complexes. The electronic structures previously described [8] without metal in the cage have interaction between both rings through p_z orbitals and this interaction can be appreciated on the LUMO. In the present case, this phenomenon is mediated by the metal atom and can be found on the HOMO. This feature is important because a polymerization of these compounds, with the rings face to face, could give a nanowire that would conduct an electronic flow. Calculations of these compounds are in progress.

Conclusions

It has been shown that superphane molecules can allocate a metal atom inside their cages, reaching highly symmetrical structure. In the case of compound **1**, the aromaticity of the four-member ring arises as a natural effect due to the one-direction electronic flow that allows the rings to reach stability. Compound **4** is also stable because the aromatic tropillium ion is formed in each ring. The synthesis of this compound would lead to an interesting species that may have important electronic features. There is a transannular effect between both rings mediated by the metal atom in the compounds under study. The main pathway for the electronic flow is through the metal atom but the effect through the side-chains is also present in some cases with a small contribution.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge Ms. Teresa Vázquez and Ms. Sara Jimenez for technical help. Also,

thanks are extended to CONACYT and DGAPA-UNAM for financial support and DGSCA-UNAM for computing time.

References

1. Gleiter, R.; Kratz, D. *Acc Chem Res* 1993, 26, 311–318.
2. Schulz, J.; Vögtle, F. *Topics Curr Chem* 1994, 172, 41–81.
3. Sekine, Y.; Boekelheide, V. *J Am Chem Soc* 1981, 103, 1777–1785.
4. Hanson, A. W.; Cameron, T. S. *J Chem Res Symp* 1980, 336–337.
5. Iwamura, H.; Katoh, M.; Kihara, H. *Tetrahedron Lett* 1980, 21, 1757–1760.
6. Lindner, H. J. *Tetrahedron* 1976, 32, 753–757.
7. Gleiter, R.; Merger, M. *Tetrahedron Lett* 1992, 33, 3473–3476.
8. Mireles, N.; Salcedo, R.; Sansores, L. E.; Martínez, A. *Int J Quantum Chem* 2000, 80, 258–263.
9. Gleiter, R.; Karcher, M.; Ziegler, M. L.; Nuber, B. *Tetrahedron Lett* 1987, 28, 195–198.
10. Gleiter, R.; Pflästerer, G.; Nuber, B. *J Chem Soc Chem Commun* 1993, 454–456.
11. Gleiter, R.; Merger, M. *Angew Chem Int Ed Engl* 1997, 36, 2426–2439.
12. Hisatome, M.; Watanabe, J.; Yamakawa, K.; Iitaka, Y. *J Am Chem Soc* 1986, 108, 1333–1334.
13. Hisatome, M.; Kawajiri, Y.; Yamakawa, K.; Harada, Y.; Iitaka, Y. *Tetrahedron Lett* 1982, 23, 1713–1716.
14. Becke, A. D. *J Chem Phys* 1993, 98, 5648.
15. Becke, A. D. *Phys Rev* 1988, A38, 3098.
16. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys Rev* 1988, 37, 785.
17. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseira, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A. Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, L. R.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian98*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
18. (a) Bally, T.; Masamune, S. *Tetrahedron*, 1980, 36, 343; (b) Gompper, R.; Seybold, G. In: Nozoe, T.; Breslow, R.; Hafner, K.; Ito, S.; Murata, I., eds. *Topics on Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, vol. 2; Hirokawa: Tokyo, 1977; p 29.

Theoretical Description of Aromaticity in Superphane Cages

N. MIRELES, R. SALCEDO, L. E. SANSORES, A. MARTÍNEZ

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apartado Postal 70-360, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México DF 04510, México

Received 24 January 2000; revised 1 June 2000; accepted 2 June 2000

ABSTRACT: We study the family of superphanes that are formed by two rings with bridges connecting the carbon atoms in neighboring ring, which result in the shape of a cage. We have considered from 3 to 7 member rings. The superphanes are charged so as to make them aromatic or antiaromatic. All calculations were done with the Gaussian 94 code at the B3LYP/6-31G** level. In all cases the geometry was optimized. The magnetic properties were also calculated at this level using the continuous set of gauge transformation method. The form of the lowest unoccupied and highest occupied molecular orbitals (LUMO and HOMO) indicate that they should show the transannular phenomena. NICS are reported and used to analyze the aromatic character. © 2000 John Wiley & Sons, Inc. *Int J Quantum Chem* 80: 258–263, 2000

Key words: superphanes; cyclophanes; aromaticity; transannular phenomena

Introduction

Superphanes that are constituted by rings connected by aliphatic bridges have been synthesized and describe elsewhere [1, 2]. The classical [2₆](1,2,3,4,5,6) cyclophane (compound **3**) is the best example of this kind of molecule. It is possible to design a collection of these molecules with different ring sizes or various bridge lengths. In Fig-

ure 1 a set of these superphanes are shown, with ring sizes ranging from 3 to 7 member rings.

Of this family, only compound **3** has been synthesized and characterized by X-ray diffraction analysis [3, 4]. It is highly symmetrical, D_{6h} , and the rings are in a eclipsed conformation, with the planar regular benzene rings separated by 2.624 Å. Photoelectron spectroscopy of this compound has also been reported [3, 5]. It was shown that through-space and through-bond interactions are important to understand the splitting of the benzene molecular orbitals (MOs); the first ionization energy of 7.55 eV is a low value for the [2_n] cyclophanes.

Linder in 1976 using a π -SCF (self-consistent field) force field method [6] predicted the geometry for compound **3**. The interaction between the rings in these systems means that the π orbitals are not

Correspondence to: L. E. Sansores.

Contract grant sponsor: CONACYT.

Contract grant number: 3157PA.

Contract grant sponsor: UNAM.

Contract grant number: IN101597.

Contract grant sponsor: Dirección General de Asuntos del Personal Académico.

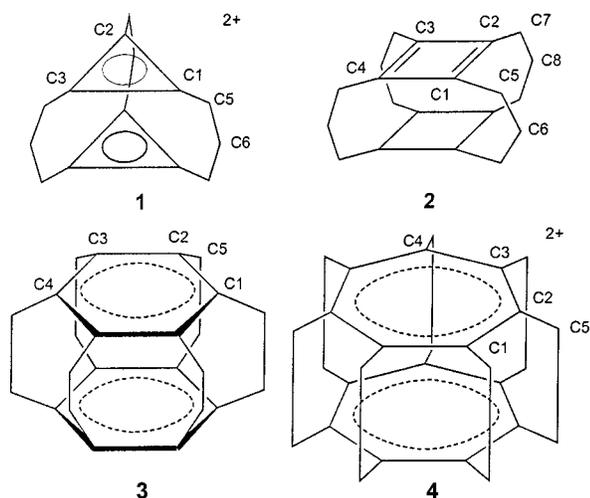


FIGURE 1. Compounds under study: **1** is $[3_3](1, 2, 3)$ cyclophane $^{2+}$, **2** is $[3_4](1, 2, 3, 4)$ cyclophane, **3** is $[2_6](1, 2, 3, 4, 5, 6)$ cyclophane, and **4** is $[2_7](1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)$ cyclophane $^{2+}$. The prime notation referred to in the text indicate the same position in the lower ring.

perpendicular to the ring plane and that there is a repulsion between the π orbitals.

Attempts to synthesize $[3_3](1, 2, 3)$ cyclophane (compound **1**) have only given the $[3_3](1, 2)$ cyclophane [7]. Nevertheless, new synthesis techniques indicate that its synthesis will probably occur soon. It is possible to synthesize $(\text{CoCp})_2[n_4](1, 2, 3, 4)$ cyclophane where the CoCp are attached to both rings [8, 9]. Oxidation of this compound with Ce^{IV} removes the CoCp and probably generates compound **2**, which immediately rearranges by an intramolecular Diels–Adler reaction [1, 10]. X-ray characterization of the $(\text{CoCp})_2[n_4](1, 2, 3, 4)$ cyclophane [8] shows that the four member rings are planar, parallel with each other, and that all bonds on the rings are 1.454 Å long. The distance between the rings is 2.944 Å.

The main feature to study that can yield interesting results is the presence of aromatic or antiaromatic fragments; many of the molecules characteristics can be seen from the viewpoint of aromaticity, for example, transannularity effects, reactivity, interaction with metals, etc. In this work the charge on the compounds has been adjusted so as to make the rings aromatic or antiaromatic and restricted to the dications and uncharged species.

The main aim of this work develops a systematic study, based on the aromatic behavior of some symmetrical superphanes made from cyclic moieties. Theoretical calculations at ab initio level have

been carried out on the set of molecules shown in Figure 1. An analysis of the aromaticity of these compounds was carried out in order to study stability, delocalization pathways, and through-space and through-bond effects.

All calculations were done with the Gaussian 94 code [11] at the B3LYP/6-31G** level. In all cases the geometry was optimized. The magnetic properties were also calculated at this level using the continuous set of gauge transformation method [12].

Results

GEOMETRICAL CONSIDERATIONS

The optimized structures can be seen in Figure 1. In general, the behavior is very similar for all of them, i.e., the rings are flat and parallel to each other.

The $[3_3](1, 2, 3)$ cyclophane dication, compound **1**, has a C_{3h} symmetry with the base and top rings parallel and completely regular. The bond lengths and angles are summarized in Table I. The bond length in the ring is 1.380 Å, which is short for a single bond and long for a double bond, indicating that there is electron delocalization in the ring. The bond lengths in the side chains correspond to those of single bonds. The bond angles in the side chains are distorted with respect to those expected for an sp^3 hybridization.

The $[3_4](1, 2, 3, 4)$ cyclophane, compound **2**, has symmetry C_{2h} , with the four member rings having the form of rectangles with sides 1.347 and 1.587 Å; these bond lengths indicate that there is no electron delocalization; two bonds are single and two are double. The rings are completely flat and parallel to each other; see Table II. The side chains are also equal in opposite pairs, but the bond lengths of all

TABLE I
Bond lengths and angles for $[3_3](1, 2, 3)$ cyclophane, compound **1**.

Bond	Length (Å)	Angles	Angle (deg.)
C1–C2	1.380	C1–C2–C3	60.0
C1–C5	1.483	C2–C1–C5	148.4
C5–C6	1.558	C3–C1–C5	150.0
Ring1–Ring2	3.029	C1–C5–C6	112.2
		C5–C6–C5'	116.5
		C1–C2–C2'–C1'	0.0
		Ring1–Ring2	0.0

TABLE II
Bond lengths and angles for [3₄](1, 2, 3, 4)
cyclophane, compound 2.

Bond	Length (Å)	Angles	Angle (deg.)
C1–C2	1.341	C1–C2–C3	90.3
C2–C3	1.587	C2–C3–C4	89.7
C1–C5	1.490	C2–C1–C5	136.2
C5–C6	1.552	C4–C1–C5	132.4
C2–C7	1.501	C1–C5–C6	114.5
C7–C8	1.550	C5–C6–C5'	116.8
Ring1–Ring2	3.068	C1–C2–C7	133.4
		C3–C2–C7	135.8
		C2–C7–C8	115.3
		C7–C8–C7'	117.1
		C1–C2–C3–C4	0.0
		C1–C2–C2'–C1'	0.0
		Ring1–Ring2	0.1

four chains correspond to single bonds. The bond angles in the side chains are again distorted with respect to those of an sp^3 hybridization. This result is different from what is found in (CoCp)₂[*n*₄](1, 2, 3, 4) cyclophane [8] since in this compound the four-member ring has all four sides of equal length. This is probably due to the type of bonding between the Co and the cyclobutadiene that improves the development of aromaticity of the rings with an associated delocalization of electrons. Additionally the ring–ring distance is bigger in our calculations than that reported for that (CoCp)₂[*n*₄](1, 2, 3, 4) cyclophane.

The [2₆](1, 2, 3, 4, 5, 6) cyclophane, compound 3, has D_6 symmetry. The bond lengths and angles are given in Table III. The rings are completely flat

TABLE III
Bond lengths and angles for the [2₆](1, 2, 3, 4, 5, 6) cyclophane, compound 3.

Bond	Length (Å)	Exp. ^a	Angles	Angle (deg.)
C1–C2	1.414	1.406	C1–C2–C3	120.0
C2–C5	1.523	1.518	C1–C2–C5	117.9
C5–C5'	1.606	1.580	C3–C2–C5	118.0
Ring1–Ring2	2.663	2.624	C2–C5–C5'	110.3
			C1–C2–C3–C4	0.0
			C1–C2–C2'–C1'	–0.4
			Ring1–Ring2	0.0

^a A. W. Hanson, T. S. Cameron, *J. Chem. Res. Symp.* 336, 1980, 336–337.

TABLE IV
Bond lengths and angles for the [2₇](1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)
cyclophane, compound 4.

Bond	Length (Å)	Angles	Angle (deg.)
C1–C2	1.414	C1–C2–C3	128.6
C2–C5	1.544	C1–C2–C5	114.0
C5–C5'	1.607	C3–C2–C5	114.4
Ring1–Ring2	2.602	C2–C5–C5'	108.6
		C1–C2–C3–C4	0.0
		C1–C2–C2'–C1'	4.0
		Ring1–Ring2	0.0

and parallel to each other, but the bottom ring is slightly rotated, by -0.4° , with respect to the top ring. The C–C bond length in the ring is 1.414 Å indicating electron delocalization. The bond lengths of the side chains correspond to single bonds, however, the bonding between C5–C5' is fairly long, 1.62 Å. The calculated bond lengths are slightly bigger than those obtained experimentally. This is to be expected since our calculations are in the gas phase and experiments are done in the solid phase [4].

The [2₇](1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) cyclophane dication, compound 5, has D_7 symmetry, and its characteristics are very similar to those of compound 3—the rings are flat and parallel with the bottom ring slightly rotated by 4° from the eclipse position. The C–C bond length in the ring is 1.414 Å, again indicating electronic delocalization. The bond lengths in the side chains correspond to single bonds, and the vertical bond (C5–C5') is also fairly stretched at 1.607 Å. The bond lengths and angles are summarized in Table IV.

ELECTRONIC STRUCTURE

Figure 2 shows the spatial representation for the lowest unoccupied and highest occupied molecular orbitals: LUMO, HOMO, HOMO-1 and HOMO-2 of compounds 1–4. In Table V the energies of the LUMO and HOMO orbitals are given.

In these compounds the LUMO shows a direct interaction between the two rings, indicating transannular effects. In compounds 1, 3, and 4 the LUMO forms a tubelike structure. The HOMOs of compounds 1, 3, and 4 are ring shaped from the π contributions of the carbons on the rings, indicat-

ing delocalization of the electrons. Compound 2 is different since, as is well known, the cyclobutadiene is antiaromatic and does not give delocalization on the rings; the HOMO is located on the short bonds of the four member rings, while the LUMO is on the long bonds. In compound 1, HOMO-1 and HOMO-2 correspond to σ orbitals, while in the other compounds the HOMO-1 also has interaction between the upper and lower rings. The behavior of HOMO-2 is different for each compound.

The behavior of the gap ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) does not show a trend, the smallest gap is for compound 2, indicating that it has the highest reactivity,

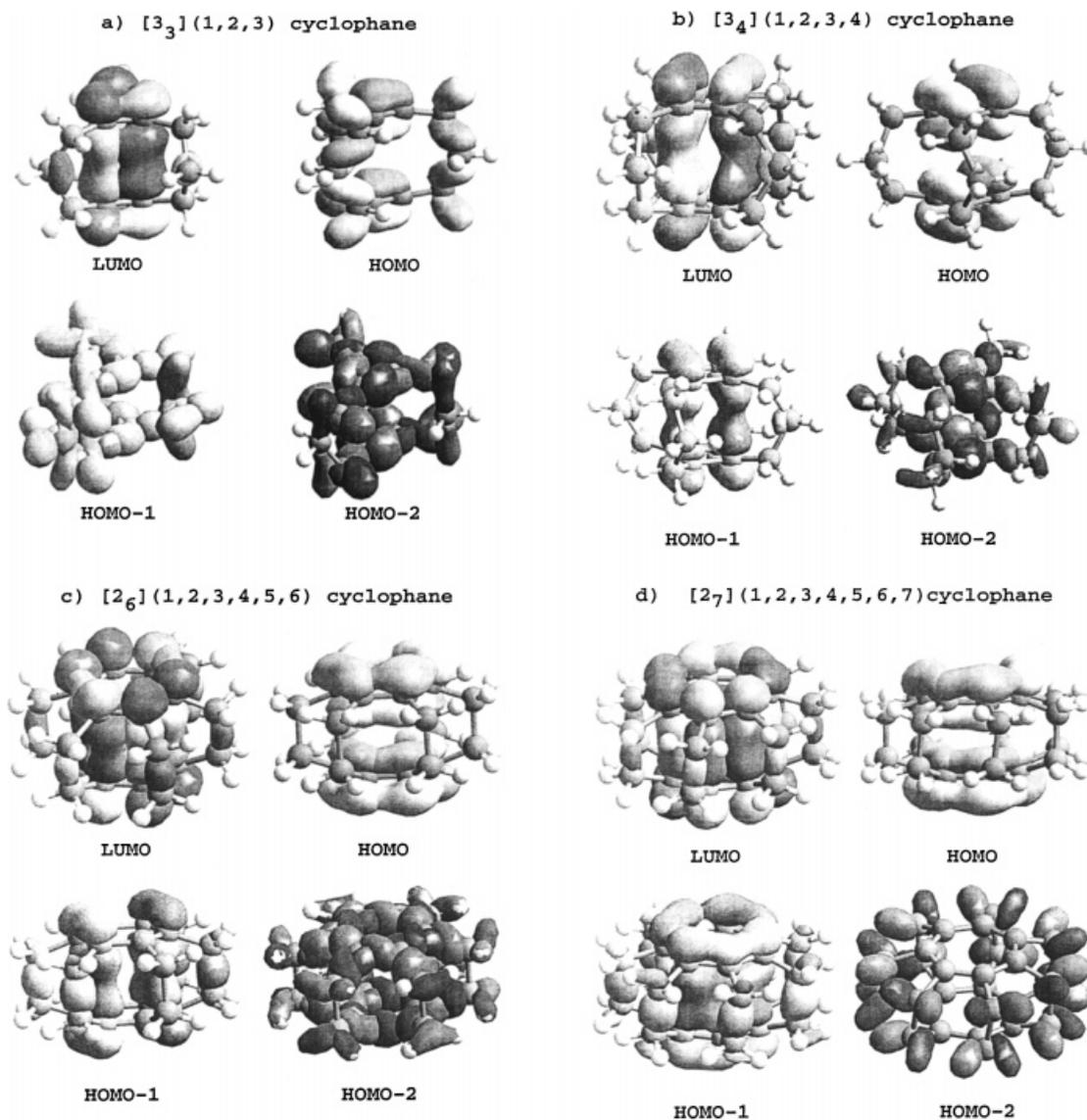


FIGURE 2. Spatial representation of the LUMO, HOMO, HOMO-1, and HOMO-2 of the compounds under study: (a) compound 1, (b) compound 2, (c) compound 3, and (d) compound 4.

TABLE V

Total energy (E_T), energy of the HOMO (E_{HOMO}), energy of the LUMO (E_{LUMO}), gap ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), total charge of the compound, and dipole moment for the compounds under study.

Compound	1	2	3	4
E_T (hartree)	-581.73669	-776.37851	-928.94915	-1069.82300
E_{HOMO} (eV)	-16.506	-3.475	-5.566	-16.400
E_{LUMO} (eV)	-9.788	-1.290	-0.052	-6.755
ΔE (eV)	6.718	2.185	5.514	9.645
Total charge	2.0	0.0	0.0	2.0
Dipole (D)	0.0	0.0	0.0	0.0

while the largest gap is that of compound **4**. Table VI gives the charges as obtained from a Mülliken analysis. In all cases the carbons on the side chains are negatively charged; and those rings are positively charged; however, the dipole moments are zero in all cases.

The transannular effect has been studied for the [2,2]paracyclophane [13]. It was established that the phenomenon arises mainly from a through-space pathway (i.e., the contribution through bond pathway is minimal). This behavior is followed in these compounds. Considering that we have more branches in the superphanes, an important contribution could be expected from the lateral saturated bridges to the wave function of the frontier orbitals—this is not the case. The main contributions arises from the π - π interactions between both rings.

It has been demonstrated that [2,2]paracyclophane is more reactive toward metals and organometallic fragments than *p*-xylene [13, 14]. This behavior is due to the presence of the transannular effect. The π - π repulsion between the rings increases the electron density in the outer faces of the ligand with a concomitant increase of the nucleophilicity relative to benzene. This behavior is

TABLE VI

Charges of the atoms in the compounds as obtained from a Mülliken analysis.

Compound	1	2	3	4
C1	0.1532	0.0345	0.0443	0.0214
C2	0.1532	0.0584	0.0443	0.0214
C5	-0.2975	-0.2528	-0.2406	-0.4737
C6	-0.2372	-0.1637		
C7		-0.2471		
C8		-0.1855		

present in all compounds; all of them show the transannular effect and a suitable nucleophilic orbital (LUMO) for interaction with metals.

MAGNETIC PROPERTIES

The magnetic susceptibilities for compounds **1** through **3** have been calculated and are summarized in Table VII. To calculate the nuclear independent center susceptibility (NICS), we followed the technique developed by Schleyer [15], a ghost atom was located at the center of each ring and at the geometrical center of the cage, and the magnetic susceptibility was calculated at this positions. The NICS are reported in Table VII (NICS1 at the center of the ring, NICS2 at the center of the compound). In all compounds susceptibilities at the C on the rings are much lower than those of the carbon atoms on the side chains. This is due to different hybridization, carbon atoms on the rings have an sp^2 hybridization

TABLE VII

Isotropic magnetic susceptibilities at atom positions χ_{C1} , χ_{C2} , χ_{C5} , χ_{C6} , χ_{C7} , and χ_{C8} , total isotropic magnetic susceptibility χ_{TOTAL} , and calculated NICS.

Compound ^a	1	2	3
χ_{C1} (ppm)	7.95	44.3	46.1
χ_{C2} (ppm)	7.95	47.4	46.1
χ_{C5} (ppm)	164.7	163.1	158.0
χ_{C6} (ppm)	172.0	176.6	
χ_{C7} (ppm)		165.3	
χ_{C8} (ppm)		162.5	
χ_{TOTAL} (ppm)	-100.0	-119.4	-195.9
NICS1 (ppm)	-18.3	22.0	-13.4
NICS2 (ppm)	-6.29	14.7	-19.7

^a NICS1 is at the center of one of the rings and NICS2 at the center of the compound.

while carbon atoms on the side chain are sp^3 . This is also indicative of electron delocalization. Negative NICS are indicative of an aromatic behavior, and thus compounds **1** and **3** have an aromatic behavior, while compound **2** has an antiaromatic one. The rings of the same compounds have similar behavior. Compound **2** has positive NICS both for the molecule as a whole and for the rings, which means that this compound has an antiaromatic behavior as expected from the presence of the cyclobutadiene. This high antiaromatic character indicates that compound **2** is very unstable; thus it should be very difficult to obtain in agreement with the experimental observations [10].

In compound **3**, the NICS at the center is bigger than that at the center of the ring, indicating that the transannular effect is very strong giving an aromatic character to the whole molecule. Compounds **1** and **2** have longer side chains, and as the chain size increases the transannular effect should diminish, allowing more electron delocalization on the rings. This is indicated by bigger NICS at the rings than at the center.

Compound **3** is an excellent candidate to attach a metal atom inside the cage because of the electronic delocalization at the central point. However, the electronic repulsion can compel the metal to react on one of the faces and complexes, as those reported with Cr and Ru [16–18] would be expected.

Conclusions

It has been shown that superphane cages with up to seven member rings have highly symmetric structures. As we move away from the rings, the bond lengths in the side chains increase, this being a consequence of the high electron delocalization. The electron delocalization is not only on the rings but in the whole molecule, as indicated by the direct interaction between the rings. This delocalization gives rise to the transannular effect, where charges can be transferred from one ring to the other. NICS value indicates that the molecules as a whole behave with an aromatic or antiaromatic character following Hückel's law of $4n + 2\pi$ electrons.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank CONACYT (grant 3157PA) and Dirección General de Asuntos del Personal Académico,

UNAM (grant IN101597) for financial support. We would like to acknowledge the Dirección General de Computo Académico at UNAM for providing computer time.

References

- Gleiter, R.; Kratz, D. *Acc Chem Res* 1993, 26, 311–318.
- Schulz, J.; Vögtle, F. *Topics Curr Chem* 1994, 172, 41–81; Gleiter, R.; Merger, M. *Angew Chem Int Ed Engl* 1997, 36, 2427–2439.
- Sekine, Y.; Boekelheide, V. *J Am Chem Soc* 1981, 103, 1777–1785.
- Hanson, A. W.; Cameron, T. S. *J Chem Res Symp* 1980, 336–337.
- Iwamura, H.; Katoh, M. *Tetrahedron Lett* 1980, 1757–1760.
- Lindner, H. J. *Tetrahedron* 1976, 32, 753–757.
- Gleiter, R.; Merger, M. *Tetrahedron Lett* 1992, 33, 3473–3476.
- Gleiter, R.; Karcher, M.; Ziegler, M. L.; Nuber, B. *Tetrahedron Lett* 1987, 28, 195–198.
- Gleiter, R.; Pflästerer, G.; Nuber, B. *J Chem Soc Chem Commun* 1993, 454–456.
- Gleiter, R.; Karcher, M. *Angew Chem Int Ed Engl* 1988, 27, 840–841.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T. A.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94 (Revision D.4)*; Gaussian: Pittsburgh, 1995.
- Keith, T. A.; Bader, R. F. W. *Chem Phys Lett* 1993, 210, 223–231; Keith, T. A.; Bader, R. F. W. *Chem Phys Lett* 1992, 194, 1–8.
- Dyson, P. J.; Humphrey, D. G.; McGrady, J. E.; Mingos, D. M. P.; Wilson, D. J. *J Chem Soc Dalton Trans* 1995, 4039–4043.
- Dyson, P. J.; Humphrey, D. G.; McGrady, J. E.; Suman, P.; Tocher, D. *J Chem Soc Dalton Trans* 1997, 1601–1605.
- Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. v. E. *J Am Chem Soc* 1996, 118, 6317–6320; Subramanian, G.; Schleyer, P. v. R.; Jiao, H. *Angew Chem Int Ed Engl* 1996, 35, 2638–264X; Jiao, H.; Schleyer, P. v. R.; Mo, Y.; McAllister, M. A.; Tidwell, T. T. *J Am Chem Soc* 1997, 119, 7075–7083.
- Finke, R. G.; Voegeli, R. H.; Laganis, E. D.; Boekelheide, V. *Organomet* 1983, 2, 347–355.
- Ohno, H. H.; Horita, H.; Otsubo, T.; Sakata, Y.; Misumi, S. *Tetrahedron Lett* 1977, 265–271.
- Bennett, M. A.; Mathesen, T. W. *J Organomet Chem* 1979, 175, 87–93.

BIBLIOGRAFÍA

¹ Cram, D. J. , Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5691, (1951)

² H. Hopf. *Angew. Chem.* 84, 471 (1972)

³ H. Hopf. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 419 (1972)

⁴ P. Rague, S. Christoph, A. Dransfeld, H. Jiao, N. Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 6317 (1996)

⁵ A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98, 1372 (1993)

⁶ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Phys Rev A.* 37, 785 (1988)

⁷ M. Krauss and W. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 357 (1984).

⁸ M. Krauss and W. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 357 (1984).

⁹ V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams, *Calculated Electronics Properties of Metals*, Perfamon, N. Y.

¹⁰ P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964)

¹¹ W. Kohn, L. J. , Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965)

¹² M. M. Pellegrin, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 18, 457 (1899)

¹³ A. Lüttringhaus, G. Eyring, *Liebigs Ann. Chem.* , 604, 111 (1957)

-
- ¹⁴ D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5691 (1951)
- ¹⁵ Gleiter, M. Karcher, R. Jahn, H. Irngartinger. *Chem. Ber*, **121**, 735 (1988).
- ¹⁶ V. Boekelheide, *Top. Curr. Chem.*, **87** (1983).
- ¹⁷ Sekine, Y. ; Brown, M. ; Boekelheide, V. *J. Am. Chem. Soc***101**, 3126, (1979). Sekine, Y. ; Boekelheide, V. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1777 (1981).
- ¹⁸ Hisatome, M. ; Watanabe, J. ; Yamakawa, K. ; Iitaka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1333, (1986)
- ¹⁹ Takeshita, M. ; Koike, M. ; Tsuzuki, H. ; Tashiro, M. *J. Org. Chem.* **57**, 4654 (1992)
- ²⁰ Roers, R. ; Rominger, F. ; Nuber, B. ; Gleiter, R. *Organometallics* **19**, 1578 (2000)
- ²¹ Gleiter, R. ; Kratz, D. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 311 (1993)
- ²² Gleiter, R. ; Karcher, M. ; Ziegler, M. L. ; Nuber, B. *Tetrahedron Lett.* **28**, 195 (1987)
- ²³ F. Vögtle P. Neumann, *Tetrahedron Lett.*, 3193 (1970)
- ²⁴ R. Gleiter, D. Kratz, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 311, (1993)
- ²⁵ R. Gleiter, M. Karcher, R. Jahn, H. Irngartinger. *Chem. Ber*, **121**, 735 (1988)
- ²⁶ J. Dale, *Angew., Chem. Edit.*, Vol 5 Num 12 (1966)
- ²⁷ R. Hoffmann, *Acc Chem Res.* Vol 4, num. 1 (1971), L. Ernst, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, **37**, 47 (2000)
- ²⁸ Kane V. V. , Wolf, A. D, Jones M. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2643 (1974)
- ²⁹ F. Vögtle. *Cyclopanes chemistry: synthesis, structure, and reactions.* ed. John Wiley & Sons. (1993)
- ³⁰ R. Gleiter, M. Karcher, R. Jahn, H. Irngartinger. *Chem. Ber*, **121**, 735 (1988)
- ³¹ H. Iwamura, M. Katoh, *Tetrahedron. Lett.*, Vol 21, 1757 (1980)
- ³² H. J. Linder, *Tetrahedron*, Vol 32, 3427 (1978)
- ³³ A. W., Hanson, T. S. Cameron. *J. Chem. Res. Synp.*, 336 (1980)
- ³⁴ Y. Sekine, V. Boekelheide. *J. Am. Chem. Soc*, **103**, 1777 (1981)
- ³⁵ M. Hisatome, J. Watanabe, Y. Kawajiri, K. Yamakawa. *Organometallics*, **9**, 497 (1990)
- ³⁶ M. Hisatome, J. Watanabe, Y. Kawajiri, K. Yamakawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1334 (1986)
- ³⁷ R. Gleiter, M. Merger. *Angew, Chem. Int. De. Engl.*, **36**, 2425, (1997)
- ³⁸ Krygowski, T. M. ; Cyranski, M. K. ; Czarnocki, Z. ; Häfelinger, G. ; Katritzky, A. R. *Tetrahedron.* **56**, 1783 (2000)
- ³⁹ Kekule, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3**, 98 (1865)
- ⁴⁰ J. P. Garratt, *Aromaticity*, John Wiley & Sons (1986)
- ⁴¹ S. Sakai, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 9422 (2003)

-
- ⁴² Julg A. , FranAois Ph. : *Theor. Chim. Acta* 7, 249 (1967). Bird C. W. : *Tetrahedron* 41, 1409 (1985).
- ⁴³ Krygowski T. M. , Cyrański M. K. , Czarnocki Z. , Haefelinger G. , Katritzky A. R. , *tetrahedron report* 520, *Tetrahedron*, 56, 1783-1796 (2000), Schleyer, P. v. R. ; Freeman, P. K. ; Jiao, H. ; Goldfuss, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 34, 337 (1995)
- ⁴⁴ Krygowski, T. M. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* , 33, 70 (1993), , Kveseth, K. ; Seip, R. ; Kohl, D. *A. Acta Chem. Scand*, A34,31 (1980)
- ⁴⁵ Krygowski, T. M. , Cyrański M. K. ,*Chem. Rew.* 101, 05 (2001)
- ⁴⁶ Jenneskens, L. W. , de Kanter, F. J. J. , Kraakman, P. A. , Turkenburg, L. A. M. , Koolhaas, W. E. , de Wolf, W. H. , Bickelhaupt, F. , Tobe, Y. , Kakiuchi, K. , Odaira, Y. K. *J. Am. Chem. Soc.* , 107, 3716 (1985)
- ⁴⁷ Ma. B. Y. , Sulzbach, H. , Remington . R. B. , Schaefer, H. F. , *J. Am. Chem. Soc.* 117, 8392. (1995)
- ⁴⁸ J. Dale, *Angwe., Chem. Edit.* , Vol 5 Num 12 (1966)
- ⁴⁹ Vögtle, Fritz, *Cyclophane chemistry : synthesis, structures, and reactions* (2000)
- ⁵⁰ G. W, Parsahll, *Organometallics*, 6, 687 (1987)
- ⁵¹ Dewar, M. J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* , 18, C79 (1951)
- ⁵² Chatt, J. ; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* , 2929 (1953)
- ⁵³ N. Mireles, R. Salcedo, A. Martinez. *A. Int. J. Quantum. Chem.* 80, 258 (2000)
- ⁵⁴ N. Mireles, R. Salcedo, A. Martinez. *A. Int. J. Quantum. Chem.* 94, 51 (2003)
- ⁵⁵ R. Gleoter, D. Kratz, *Acc. Chem. Res.* , 26, 311, (1993)
- ⁵⁶ R. Salcedo, A. Martinez, L. E. Sansores, N. Mireles *Recent res. Devel. Mol. Structure* 1, 77 (2002)
- ⁵⁷ R. Gleiter, *tetrahedrom Lett.* , 52, 4453 (1969)
- ⁵⁸ R. Hoffman. *Acc Chem. Res.* , 4,1 (1979)
- ⁵⁹ **Gaussian 03** M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr. , R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.

W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc. , Pittsburg

⁶⁰ R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Zieger, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* 28,195, **(1987)**

⁶¹ M. Hisatome, Y. Kawajiri, Y. Yamakawa, *Tetrahedron Lett.* 23, 1713 **(1982)**

⁶² Y. sekine, V. boekelheinde, *J. Am. Chem. Soc.* , 103, 1777 **(1981)**

⁶³ R. Salcedo, N. Mireles and. L. E Sansores, *J. Theor. Comput. Chem.* , , 2, 171 **(2003)**

⁶⁴ M. J. S. Dewar, G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* , 89, 3089 **(1967)**

