



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

ESTUDIO TEÓRICO, MEDIANTE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD, DE LAS PROPIEDADES  
ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y ENERGÉTICAS DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS,  
NEUTROS Y CARGADOS, DE ÁTOMOS DE NÍQUEL CON BENCENO:  $Ni_{1,2}-(C_6H_6)_m$ ,  $m \leq 4$

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA  
I.Q. RAUL RODOLFO FLORES MENA



TUTOR: Dr. Francisco Miguel Castro Martínez  
AÑO:2012



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE: Dr. Hugo Torrens Miquel

VOCAL: Dr. Roberto René Salcedo Pintos

VOCAL: Dra. Marcela Regina Beltrán Sánchez

VOCAL: Dr. Fernando Colmenares Landín

SECRETARIO: Dr. Fernando Cortés Guzmán

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

Universidad Nacional Autónoma de México  
Departamento de Física y Química Teórica.

**ASESOR DEL TEMA:**

Dr. Francisco Miguel Castro Martínez

---

**SUSTENTANTE:**

I.Q. Raúl Rodolfo Flores Mena

---

## **AGRADECIMIENTOS.**

Agradezco a la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO y al Programa de Posgrado en Ciencias Químicas por darme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.

Al INSTITUTO TECNOLOGICO DE CHIHUAHUA, por brindarme la formación profesional de licenciatura.

Al CONACYT por contribuir a mi formación profesional a través del otorgamiento de la beca de maestría; numero de becario: 365229.

Al apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT IN216811.

A DGSCA UNAM por el acceso a la supercomputadora KAMBALAM.

Igualmente quiero hacer un reconocimiento al Dr. Francisco Miguel Castro Martínez. Por su perseverante apoyo, motivación y guía otorgado durante la planeación, desarrollo y continuación del presente proyecto.

Por sus sugerencias y correcciones a esta tesis agradezco a: Dr. Roberto René Salcedo Pintos, Dra. Marcela Regina Beltrán Sánchez, Dr. Fernando Colmenares Landín y Dr. Fernando Cortés Guzmán.



## ÍNDICE.

1. INTRODUCCIÓN	1
2. METODOLOGÍA	9
2.1. Fundamento teórico	9
2.2. Método computacional	13
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	15
3.1. Análisis estructural y energético	15
3.1.1. Átomo y dímero de níquel	15
3.1.2. Benceno	17
3.1.3. Estados de mínima energía para las especies $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$ , $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ y $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$	18
3.1.4. Estados de mínima energía para las especies $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ y $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$	22
3.1.5. Estados de mínima energía para las especies $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ y $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$	27
3.1.6. Estados de mínima energía para las especies $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ y $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$	33
3.1.7. Estados de mínima energía para las especies $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$ y $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^-$	40
3.2. INTERACCIONES HIDRÓGENO- $\pi$ , FORMACIÓN DE LA SEGUNDA CAPA DE SOLVATACIÓN.	45
3.3. ENERGÍAS DE DISOCIACIÓN.	52
3.4. ANÁLISIS VIBRACIONAL	57

4. CONCLUSIONES

66

5. BIBLIOGRAFIA

69

## 1.- INTRODUCCION.

Desde el descubrimiento del ferroceno ( $(\eta^5, \text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ) en 1951 [1], la química de complejos organometálicos ha sido un campo de interés desde el punto de vista teórico y experimental. Poco después, fue descubierto que otros metales de transición forman estructuras similares  $(\eta^5, \text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ , particularmente los de la primera fila, de vanadio hasta níquel. Un hito subsecuente fue el descubrimiento del compuesto tipo sándwich bis(benceno) de cromo [2a],  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ , en 1955. La habilidad del cromo para formar un compuesto tipo sándwich estable con un compuesto aromático tan estable como el benceno fue un resultado inesperado en esos tiempos. La posibilidad de extender las estructuras tipo sándwich a moléculas mas grandes fue sugerido por la observación de  $\text{Cp}_3\text{Ni}_2^+$  ( $\text{Cp} = (\eta^5, \text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) en el espectro de niqueloceno como producto de reacciones tipo ion-molécula. Esta propuesta original de estructuras tipo triple-decker-sandwich para  $\text{Cp}_3\text{Ni}_2^+$  fue confirmado en 1972 por Werner y Salzer [2b], quienes aislaron la sal estable  $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2][\text{BF}_4]$ . Subsecuentemente el catión  $\text{Cp}_3\text{Ni}_2$ , mediante un estudio de cristalografía de rayos X, demostró tener estructura tipo triple-decker-sandwich con uno de los anillos Cp formando un puente entre los dos átomos de níquel. En 1987, se confirmó por estudios de cristalografía de rayos X, que el cromo también formaba estructuras tipo triple-decker-sandwich con el 1,3,5-Trimetilbenceno [2c]. Recientemente se han sintetizado y caracterizado compuestos  $\text{M}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ , para varios metales de transición [3-9].

Durante mucho tiempo se ha estudiado el enlace metal ligante de los complejos organometálicos usando métodos convencionales de síntesis. Sin embargo, de esta manera es difícil de comprender de manera fundamental esta interacción debido a que bajo las condiciones normales de síntesis es necesario tomar en cuenta los efectos del solvente. Y por esta razón, el estudio de la interacción metal-ligante es una tarea difícil, ya que es complicado discernir experimentalmente las contribuciones del enlace metal-ligante de las contribuciones del solvente.

El reciente desarrollo de técnicas de vaporización laser hacen posible la síntesis y caracterización, en fase gaseosa, de complejos que contienen átomos de metales



de transición y moléculas de benceno,  $M_n(C_6H_6)_m$ , para todos los metales 3d [3-9], que contienen pocos átomos de metales de transición  $n \leq 10$ . Estos compuestos son producidos por la combinación del método de vaporización laser y un reactor tubular de flujo. El diagrama del experimento es mostrado en la figura 1. Primero, los átomos metálicos (M) son vaporizados usando la emisión de un laser  $Nd^{3+}$ : YAG y son enfriados a temperatura ambiente con una expansión de Helio gaseoso (presión de estancamiento de 10 atm). Después del crecimiento de los cúmulos en un canal (2mm de diámetro y 4cm de largo), vapor de benceno ( $\sim 70$  Torr) diluido con Helio gaseoso (1-2atm) es inyectado al reactor de flujo tubular. Los compuestos binarios generados son transportados a una cámara de ionización a través de una rendija (3mm de diámetro), luego son ionizados por láseres y subsecuentemente se realizan las mediciones para determinar sus propiedades estructurales y fisicoquímicas. [7]

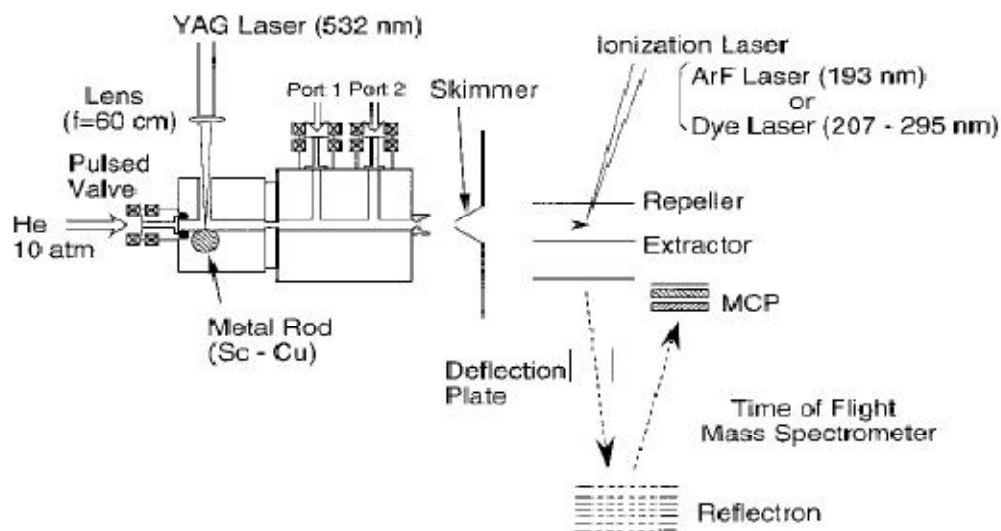


Figura 1. Esquema de configuración experimental. Puerto 1: benceno diluido en helio. Puerto 2: gas de reacción (CO o NH<sub>3</sub>) diluido con Helio (esquema tomado de referencia 7).

Estos complejos en la ausencia de efectos solventes, son muy importantes para el estudio de interacciones fundamentales entre los electrones  $\pi$  y electrones 3d que determinan las propiedades estructurales y fisicoquímicas.

Una vez sintetizados en la fase gaseosa, los complejos son caracterizados por espectroscopia de masas [7], espectroscopia de fotoionización[35] y por técnicas IR [80].

Los compuestos  $M_n(C_6H_6)_m$  han sido utilizados como modelos para reacciones entre metales y polímeros de imidas [10]. Las interacciones de metales de transición con otras formas de carbón también han sido estudiadas. En particular, estudios teóricos detallados de la interacción de grafito con metales de transición han demostrado que los primeros elementos 3d (Sc,Ti,V) son energéticamente más estables a los sitios huecos, mientras que los últimos elementos 3d (Fe, Co, Ni) son energéticamente más estables en sitios encima de los carbonos [11-15]. De manera análoga, los resultados experimentales de investigaciones realizadas sobre las propiedades estructurales de cúmulos pequeños  $M_n(C_{60})_m$ , revelan que los primeros elementos poseen una configuración de enlace  $M_1[\eta^6-(C_{60})_2]$ , mientras que los últimos son de hapticidad  $\eta^2$  y  $\eta^3$  [16,17,18]. Donde  $\eta^k$  (k es un entero) representa k átomos (átomos de carbón del anillo) ligados al átomo metálico (M). Basado en estos hallazgos, fue propuesto que los primeros elementos 3d forman estructuras en las cuales el átomo metálico está localizado entre dos anillos de  $C_{60}$ . También fue propuesto que los últimos elementos de transición del tercer periodo, formen 2 ó 3 enlaces con los anillos de 6 miembros del  $C_{60}$ . Estas conclusiones experimentales fueron teóricamente comprobadas por simulaciones de dinámica molecular tipo TBMD (tight binding molecular dynamics) de cúmulos  $M_n(C_{60})_m$ ,  $M = Ni, V$  ( $M + n \leq 5$ ) [12-13]. La interacción de iones metálicos con sistemas  $\pi$  orgánicos [19] tiene relevancia en otros procesos catalíticos [20-22], organización de sistemas biológicos [23], o en la absorción de moléculas a superficies metálicas [24]. Por lo tanto, la investigación de este tipo de interacciones se ha expandido experimentalmente y teóricamente. En términos geométricos, los cationes metálicos son claramente atraídos por la alta densidad electrónica producida por la deslocalización  $\pi$  [25,26], y usualmente el sitio de coordinación más favorable es sobre el centro del anillo aromático [27]. Sin embargo, las propiedades electrónicas de estos complejos organometálicos tienen

una topología compleja, con una amplia variación en la distribución geométrica de los puntos críticos de enlace [28].

Se han llevado a cabo algunos experimentos en fase gaseosa de complejos de metal-benceno. El grupo de Armentrout [29,30] estudió  $M^+-(C_6H_6)_2$  ( $M=Ti-Cu, Ag$ ) por experimentos de disociación por colisión inducida. Duncan y colaboradores [31,32] llevaron a cabo estudios de fotodisociación para  $M^+-(C_6H_6)$  ( $M=Fe, Mg, Ag$  y  $Bi$ ) y espectroscopia de absorción infrarroja en  $V(C_6H_6)^+$ . El grupo de Bowers [33] investigó complejos catiónicos de vanadio-benceno usando espectrometría de movilidad iónica. Nakajima, Kaya y colaboradores [3-7] llevaron a cabo estudios de espectroscopia de masas y fotoionización en cúmulos de  $M-(C_6H_6)$  y sus cationes ( $M=Sc-Cu$ ) así como estudios de fotoelectrón de complejos aniónicos de Vanadio-areno. El grupo de Eberhardt [34] llevó a cabo estudios de fotoelectrón de  $M_2(C_6H_6)-(M = Pt, Pd, Pb)$  de aniones. Bowen y colaboradores condujeron estudios de espectroscopia fotoelectrónica en aniones  $M_n(C_6H_6)_m-(M = Co, Fe, Ti)$  [35,36].

Los resultados experimentales obtenidos para la interacción de metales de transición con moléculas de benceno han reafirmado la contrastante configuración estructural de los compuestos organometálicos de metales de transición del tercer periodo. Específicamente, estos resultados llevaron a la conclusión de que los elementos de los primeros grupos de metales de transición del tercer periodo deberían de formar estructuras en las cuales el átomo metálico forma un sándwich simétricamente entre dos bencenos en una configuración  $\eta^6$ . Por otro lado, se concluyó que los elementos de los últimos grupos de metales de transición del tercer periodo deberían de formar estructuras tipo 'rice ball' con configuraciones  $\eta^2$  y  $\eta^3$ . También las energías de ionización medidas, EI, y las afinidades electrónicas, AE, proporcionan información profunda sobre su estructura electrónica [7,9]. Aun así, son escasos los resultados experimentales de como el benceno interactúa con los cúmulos de níquel, específicamente con respecto a las propiedades estructurales y electrónicas de  $Ni_n(C_6H_6)_m$ , porque, la información estructural experimental es todavía elusiva para estas especies.

Según los resultados de espectroscopia de fotoelectrón las afinidades electrónicas en kcal/mol son, para  $Ni_2(C_6H_6)$   $23.1 \pm 2.3$ ,  $Ni_3(C_6H_6)$   $20.7 \pm 2.3$ ,  $Ni_2(C_6H_6)_2$   $41.5 \pm$

4.6. Las afinidades electrónicas experimentales de las especies involucradas son requeridas para el análisis de las propiedades electrónicas de las especies  $Ni_n(C_6H_6)_m$  y son también conocidas:  $Ni_2$  ( $21.35 \pm 0.23$  kcal/mol) [24] ,  $Ni$  (26.7 kcal/mol) [37] , benceno [38] ( $25.8 \pm 0.7$  kcal/mol). Las energías de ionización obtenidas por Kaya y colaboradores son mostradas en la figura 2. La energía de ionización para el átomo de níquel es 176.1 kcal/mol [38], para el dímero de níquel es  $171.3 \pm 0.60$  kcal/mol, ambas son menores que las del benceno (213.1 kcal/mol) [38]. Estos resultados implican que en los compuestos  $Ni(C_6H_6)$  el electrón es principalmente removido del átomo de níquel. Sin embargo no hay resultados experimentales reportados de energías de ionización, energías de disociación, frecuencias vibracionales para todos los compuestos aniónicos, neutros y catiónicos de  $Ni_n(C_6H_6)_m$ .

Los compuestos organometálicos de níquel y benceno forman gran cantidad de estructuras, el espectro de masas obtenidas para estos compuestos es muy complejo (figura 3) [7], este indica la presencia de 14 compuestos, donde cada uno de estos picos detectados por la espectroscopia de masas podría representar estructuras tipo rice-ball o tipo multidecker sandwich. De lo que se deduce que el níquel es el metal con mayor capacidad en absorber benceno, esto se debe a que el estado de spin del níquel es un triplete y los compuestos metal-benceno tienden a ocupar estados de spin bajos, por lo que para formar los compuestos níquel-benceno solo se requeriría una transición de spin de un solo paso para formar sistemas de capa cerrada ( $M = 1$ ) [7]. Como se puede apreciar en los resultados de espectroscopia de masas para diferentes metales de transición (figura 3) [7], la reactividad de los metales de transición con el benceno es muy contrastante, habiendo elementos como cobalto y níquel que forman una gran cantidad de estructuras y otros elementos como cobre y manganeso los cuales solo reaccionan con 1 ó 2 bencenos.

Debido a la capacidad actual de cómputo para realizar cálculos cuánticos en sistemas químicos y a la complejidad de este sistema no se han estudiado en su totalidad todo el espectro de compuestos obtenidos por este experimento para el caso del níquel. De los casos donde el sistema no es muy grande todavía como

para ser estudiados teóricamente, es el  $\text{Ni}_2\text{-(C}_6\text{H}_6)_4$ . Debido al impedimento estérico de los bencenos, el dímero de níquel solo puede enlazarse directamente a 3 bencenos. Sin embargo, existe la posibilidad de que se forme una segunda capa de solvatación alrededor de  $\text{Ni}_2\text{-(C}_6\text{H}_6)_3$ , esta segunda capa puede contribuir a obtener una comprensión más profunda del experimento.

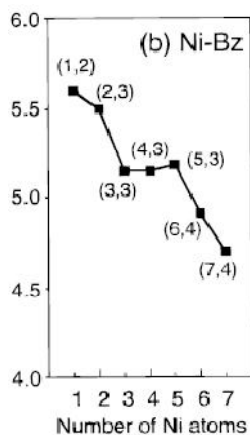


Figura 2. Energías de ionización para complejos de  $\text{Ni}_n\text{(Bz)}_m$  en eV. [7]

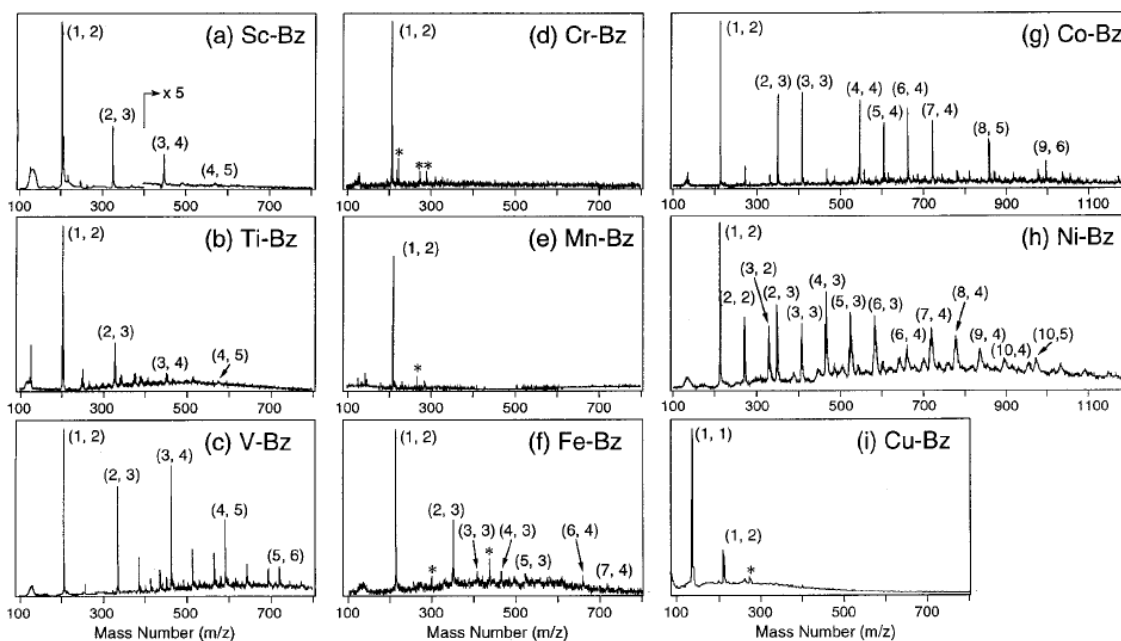


Figura 3. Típicos ejemplos de espectros de masas de los complejos  $\text{M}_n\text{(Bz)}_m$  ( $\text{M}$ = metales de transición 3d: (a) Sc, (b) Ti, (c) V, (d) Cr, (e) Mn, (f) Fe, (g) Co, (h) Ni, (i) Cu.  $\text{M}_n\text{(Bz)}_m$  es expresado como (n, m) en las figuras y (\*) representa pico de contaminación por óxido. [7]

Los experimentos proporcionan datos de los que se pueden deducir el tipo de estructuras producidas de manera cualitativa. Sin embargo, debido a la complejidad de estos sistemas, y a que los estudios experimentales son en fase gaseosa, no hay manera alguna de determinar con detalle sus propiedades estructurales. Es en este campo donde los estudios teóricos pueden complementar los resultados experimentales, y de esta manera obtener la descripción final del fenómeno estudiado.

Se han llevado a cabo anteriormente varios estudios teóricos de compuestos  $M_m(C_6H_6)_n$  [10, 39-67]. Sin embargo, los compuestos  $Ni_m(C_6H_6)_n$  son poco estudiados. Bauschlicher [39] estudió las energías de unión entre el benceno y algunos metales de transición, incluido el níquel, usando una simetría  $C_{6v}$ . Madhu M. estudió las interacciones del níquel y el benceno ( $Ni(C_6H_6)_2$ ,  $Ni_2(C_6H_6)_2$ ,  $Ni_3(C_6H_6)_2$  y  $Ni_2(C_6H_6)_3$  neutros) mediante métodos ab-initio y simulaciones TBMD. Los grupos de J.A. Dobado [41] y S.J. Klippenstein [42,43] estudiaron la interacción de catión de níquel y otros cationes metálicos con benceno. Los estudios teóricos más detallados sobre la interacción entre níquel y benceno hasta el momento son los de Rao y Jena [44-47], ellos incluyen los aniones en su investigación y por medio de estos obtuvieron las afinidades electrónicas. Sin embargo, las afinidades electrónicas no concuerdan con los experimentos llevados a cabo por Bowen y colaboradores [36], para los casos  $Ni_2(C_6H_6)$  y  $Ni_2(C_6H_6)$ .

Un aspecto interesante poco estudiado de los complejos organometálicos Metal-benceno, es la posibilidad de formación de enlaces hidrogeno- $\pi$ . A pesar de que los enlaces tipo hidrogeno- $\pi$  son de baja energía, se podría pensar que este tipo de enlaces no proporcionan contribuciones importantes en este caso. Sin embargo, este tipo de compuestos, pueden ser utilizados como modelo para interacciones tipo hidrogeno- $\pi$ . Otra cuestión es verificar si estas estructuras compiten en energía con sus respectivos isómeros que carecen de este tipo de interacciones.

Los objetivos de la presente tesis son:

Estudiar, por medio de la teoría de los funcionales de la densidad, las estructuras de mínima energía, las propiedades electrónicas y magnéticas, así como las frecuencias vibracionales de los complejos neutros y cargados ( $\pm 1$ )  $\text{Ni}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $n \leq 2$ ,  $m \leq 4$ . Se debe mencionar que las interacciones de intercambio y correlación electrónica para estos sistemas son muy complejas por lo que se utilizarán métodos DFT apropiados para la descripción de este tipo de sistemas. De esta manera las propiedades (estructurales y electrónicas) obtenidas proporcionarán una descripción de la naturaleza del enlace químico metal-ligante que es, en última instancia, responsable de las propiedades de estos compuestos.

Caracterizar la capacidad del níquel para absorber moléculas de benceno mediante interacciones  $3d-\pi$  (primera capa de solvatación). Como se discutirá más adelante, en los complejos  $\text{Ni}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $n \leq 2$ ,  $m \leq 4$  pueden absorber bencenos en una segunda capa de solvatación, además de que en algunos casos (aniones) la energía de disociación es más alta de la esperada.

Caracterizar las estructuras de mínima energía de la primera esfera de solvatación.

Caracterizar las estructuras de mínima energía de la segunda esfera de solvatación, y verificar si sus isómeros respectivos a la primera capa son de menor energía.

## 2.- METODOLOGÍA.

### 2.1.- Fundamento teórico.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo fueron obtenidos por medio de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT).

En 1964 Hohenberg y Kohn probaron su famoso teorema [68]. El artículo de Hohenberg y Kohn contenía dos resultados fundamentales: (i) cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, esto es, cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental; (ii) la densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental (la demostración de estos teoremas puede ser consultada en la referencia 70). Estas proposiciones reducen efectivamente el problema de resolver la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos en un problema de la minimización de un funcional de densidad. Esta idea puede ser aplicada de varias maneras, de las cuales la aproximación de Kohn y Sham [69] la cual se mostrará brevemente a continuación ha sido más aceptada que otras.

El teorema de Hohenberg y Kohn asevera que la energía del estado basal de un sistema de muchos electrones en un potencial externo  $u(r)$  (68) es un funcional de la densidad único:

$$E[\rho] = \int u(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (1)$$

Las diferentes maneras de particionar  $F[\rho]$  da lugar a diferentes variantes de DFT. La variante más popular de DFT es la formulación de Kohn y Sham.

De acuerdo con el formalismo de Kohn y Sham se asume que para cualquier sistema real con la densidad del estado basal  $\rho(r)$  siempre existe un sistema sin



interacciones con el mismo estado basal  $\rho(r)$ . El término  $F[\rho]$  se particiona de la siguiente manera:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] , \quad (2)$$

donde  $T_s[\rho]$  es la energía cinética del sistema sin interacciones calculado de la siguiente manera

$$F_0[\rho] = T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle , \quad (3)$$

$E_{xc}[\rho]$  es la energía de intercambio y correlación de DFT, formalmente definida como:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E_{xc}^{(c)} , \quad (4)$$

y la densidad está dada por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (5)$$

La aplicación del principio variacional,  $\delta E / \delta \rho(r) = 0$ , al funcional Kohn-Sham

$$E[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] , \quad (6)$$

sujeto a restricciones de ortonormalidad  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ , da como resultado N ecuaciones de tipo Hartree de un electrón:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \right] \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (7)$$

donde  $\varphi_i(r)$  son los orbitales de Kohn Sham,  $\epsilon_i$  son energías de orbitales KS y  $v_{xc}$  es el potencial de intercambio y correlación

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (8)$$

Las ecuaciones 5, 7 y 8 son las ecuaciones de Kohn Sham, son formalmente exactas y contienen solo un término desconocido  $E_{xc}(\rho)$ . Este es el aproximado en KS DFT, no el convencional  $E_{xc}(\rho)$ . Para la declaración del teorema de Hohenberg y Kohn y formulación de las ecuaciones de Kohn y Sham se refieren los siguientes artículos [71] y [72]. Para una perspectiva moderna de DFT se recomienda un review de Savin, Colonna, y Pollet [73].

En el presente estudio se utilizó el funcional BPW91 en conjunto con la base gaussiana 6-311++G(2d,2p). En funcional BPW91 el intercambio está dado por el funcional B88[74]:

$$F_x^{B88}(s) = 1 + \frac{\beta c_2 (c_1 s)^2}{1 + 6\beta (c_1 s) \sinh^{-1}(c_1 s)} \quad (9)$$

Donde  $\beta=0.0042$  es un parámetro empírico determinado por un ajuste de mínimos cuadrados a las energías de intercambio exactas Hartree-Fock de seis átomos de gases nobles (de Helio hasta Radon). Y la correlación está dada por la del funcional PW91:

$$E_c^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \epsilon_c^{LSDA}(r_s, \zeta) dr + \int \rho H^{PW91}(r_s, \zeta, t) dr \quad (10)$$

$$H^{PW91}(r_s, \zeta, t) = H_0^{PW91}(r_s, \zeta, t) + H_1(r_s, \zeta, t) \quad (11)$$

$$H_0(r_s, \zeta, t) = \gamma \varphi^3(\zeta) \ln \left[ 1 + \frac{\beta_{MB}}{\gamma} t^2 \left( \frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right) \right] \quad (12)$$

$$H_1(r_s, \zeta, t) = \nu \left[ C_c(r_s) - C_c(0) + \frac{3}{7} \beta_S \right] \varphi^3(\zeta) t^2 e^{-100\varphi^4(\zeta) \left( \frac{k_s t}{k_F} \right)^2} \quad (13)$$

$$A = \frac{\beta_{MB}}{\gamma} \frac{1}{e^{-\epsilon_c^{LSDA}(r_s, \zeta)/\gamma\phi^3} - 1} \quad \gamma_{PW91} = \frac{\beta_{MB}^2}{2\alpha} \approx 0.024734 \quad t = \frac{|\nabla\rho|}{2\phi k_s \rho}$$

$$\phi(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}}{2} \quad v = 16 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi}\right)^{1/2}$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$$

El origen de estas ecuaciones no es el objetivo del presente estudio, en un review sobre DFT de Gustavo E. Scuseria y Viktor N. Staroverov se explican detalladamente [75].

## 2.2.- Método computacional.

Se utilizó el paquete de química computacional gaussian 03 [76] para efectuar todos los cálculos. Un estricto criterio de convergencia fue usado para la energía total; minimizada hasta  $10^{-8}$  unidades atómicas. Sin imponer restricciones de simetría y para diferentes configuraciones de spin, varias estructuras posibles para cada sistema fueron totalmente optimizadas con un umbral de  $10^{-5}$  para la fuerza RMS. Una malla ultrafina fue usada para esos pasos y para la estimación de las frecuencias vibracionales, la cual fue realizada bajo la aproximación armónica para todas las geometrías optimizadas. Con esta metodología fueron buscadas las regiones de mínima energía de la superficie de energía potencial, para cada complejo neutro y cargado. Así que los estados reportados son verdaderos mínimos locales ya que éstos sólo tienen frecuencias positivas. También se debe de mencionar que la precisión de la teoría de los funcionales de la densidad tratando sistemas de metales de transición tiene limitaciones ya que poseen estados de spin que se encuentran energéticamente cercanos. Este problema ha sido discutido extensivamente en la literatura [77]. Es suficiente mencionar que los cálculos basados en DFT-GGA [47] en metales de transición 3d que interactúan con una molécula de benceno han dado como resultado geometrías, longitudes de enlace, y energías de disociación que concuerdan con cálculos CCSD y CCSD (T) (método coupled cluster con interacciones dobles y excitaciones triples no iterativas) y con los experimentos [29,78]. Se sabe que este método sobreestima las energías de disociación de dímeros metálicos y el error tiende a disminuir conforme se incrementa el número de electrones 3d, por lo tanto, se espera que los errores en las energías de disociación no sean tan significativos [79]. Otra ventaja del funcional BPW91 es que proporciona una aproximación que concuerda con los resultados experimentales para las energías de disociación de dímeros metálicos y su error con respecto al experimento al igual que las energías de disociación disminuye al aumentar el número de electrones 3d [79]. Hay que mencionar también que las interacciones débiles, de las cuales se estudiarán las interacciones tipo hidrogeno- $\pi$  en el presente trabajo, son pobremente descritas

por este método (BPW91), estos cálculos son solo exploratorios y por lo tanto los resultados no son definitivos.

La evolución de la geometría durante el proceso de optimización y los orbitales moleculares, fueron analizadas usando los paquetes GaussView y Chemcraft.

La remoción o adición de un electrón fue hecha para cada uno de los estados de mínima energía de cada compuesto neutro, los cuales, después de la optimización, permitieron la estimación de las energías de ionización, afinidades electrónicas adiabáticas, y el espectro infrarrojo de los iones.

La energía de ionización, EI, es la energía necesaria para remover un electrón de la molécula neutra:

$$EI = E(\text{Ni}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m)^+ - E(\text{Ni}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m)$$

Mediante métodos teóricos, se pueden obtener dos tipos de energías de ionización: la energía de ionización vertical y la energía de ionización adiabática. La energía de ionización vertical se obtiene calculando la energía del catión usando la geometría del cumulo neutro sin hacer optimización de geometría. Por otro lado, si se permite relajar la estructura del catión, se obtiene la energía de ionización adiabática. En el presente estudio solo se obtuvieron energías de ionización adiabáticas.

La afinidad electrónica, AE, es la energía liberada cuando una molécula en su estado basal absorbe un electrón para formar un ion negativo de carga = -1.

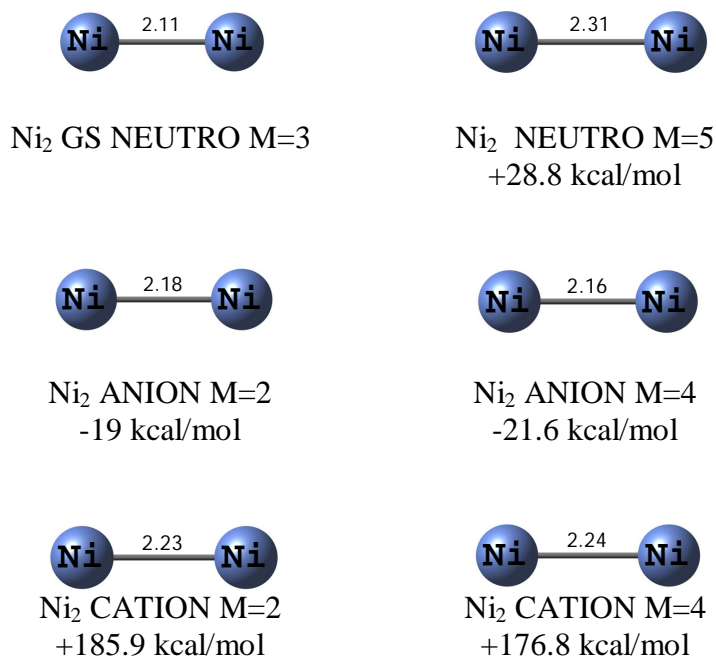
$$AE = E(\text{Ni}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m)^- - E(\text{Ni}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m)$$

De manera análoga a la energía de ionización, la afinidad electrónica adiabática mide la diferencia entre la energía molécula aniónica y la energía de la molécula neutra, en sus configuraciones de mínima energía. Todas las afinidades electrónicas calculadas en esta tesis son adiabáticas.

### 3. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

#### 3.1 Análisis estructural y energético.

##### 3.1.1. Átomo de níquel y dímero de níquel.



**Figura 4.** Estados de menor energía neutros y cargados para el dímero de níquel.

Para llevar a cabo los cálculos de las energías de disociación se requiere analizar los estados de mínima energía del átomo de níquel, dímero de níquel, benceno, y dímero de benceno; empleando el mismo método usado para los compuestos organometálicos de níquel y benceno (BPW91/6-311++G(2d,2p)).

La estado de spin para el estado de mínima energía para el átomo de níquel neutro es de multiplicidad  $M = 2S + 1 = 3$  (donde  $S$  es el spin total). El anión y el catión son dobletes. La energía de ionización experimental para el átomo de níquel es 176.1 kcal/mol [38], la obtenida teóricamente mediante BPW91/6-311++G(2d,2p) es 184.9 kcal/mol. La afinidad electrónica experimental es 26.7 kcal/mol [37] y la obtenida por estos cálculos es 24.4 kcal/mol.

El dímero neutro de níquel al igual que el átomo de níquel es un triplete, su siguiente configuración electrónica ( $M = 5$ ) es 28.8 kcal/mol más alta en energía, lo

que asegura que es triplete. La configuración electrónica de mínima energía para el anión y el catión es  $M = 4$  para ambos. El anión está muy cerca en energía al doblete ( $M = 2$ ). Entre el doblete y cuadruplete anión hay una diferencia de energía muy pequeña (2.6kcal/mol), por lo tanto estos estados son degenerados. La afinidad electrónica y potencial de ionización experimentales son  $21.3 \pm 0.23$  kcal/mol [82] y  $171.3 \pm 0.6$  kcal/mol, respectivamente. Los resultados teóricos concuerdan con los experimentales ( $AE = 21.6$  kcal/mol y  $EI = 176.8$  kcal/mol). La energía de disociación  $D_0$  según el estudio de espectroscopia fotoelectrónica realizada por el grupo de Lineberger [82] es  $47.7 \pm 0.23$  kcal/mol para el neutro y  $42.4 \pm 0.7$  kcal/mol para el anión. El grupo de Michael D. Morse reporta  $D_0(Ni_2) = 47.1 \pm 0.3$  kcal/mol,  $D_0(Ni_2^-) = 41.8 \pm 0.05$  kcal/mol y  $D_0(Ni_2^+) = 51.8 \pm 0.6$  kcal/mol [83]. Utilizando las energías obtenidas de los estados de mínima energía para el dímero de níquel y para el átomo de níquel, se obtuvieron las energías de disociación. Para el dímero neutro se obtuvo de la siguiente manera:

$$D_0 = 2E(Ni) - E(Ni_2) = 57.8 \text{ kcal/mol}$$

para el anión:

$$D_0 = E(Ni^-) + E(Ni) - E(Ni_2^-) = 55.1 \text{ kcal/mol}$$

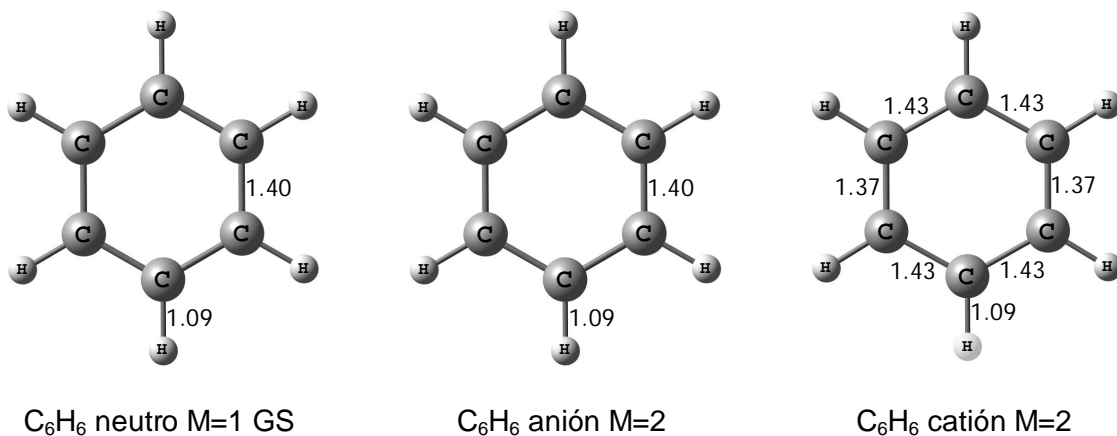
Y finalmente para el catión:

$$D_0 = E(Ni^+) + E(Ni) - E(Ni_2^+) = 66.1 \text{ kcal/mol}$$

Según estos resultados comparados a los resultados experimentales, las energías de disociación son sobreestimadas por BPW91/6-311++G(2d,2p). Sin embargo, los resultados son mejores de los esperados, ya que el grupo de Susumu Yanagisawa calculó energías de disociación para dímeros de metales de transición con varios métodos DFT y dos de ellos fueron PW91 y B88 [79]. Mediante el método PW91, la energía de disociación obtenida es 67.3 kcal/mol, y mediante B88 la energía  $D_0$  es igual a 42.9 kcal/mol [79], de lo que se infiere que el resultado mejora debido a la inclusión del término de intercambio de Beck (B88).

Las frecuencias vibracionales para el anión y neutro también obtenidas por Lineberger [82] son  $210\text{ cm}^{-1}$  y  $280\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Teóricamente se obtuvieron unas frecuencias de  $285\text{ cm}^{-1}$  para el anión y  $327\text{ cm}^{-1}$  para el neutro. La distancia de enlace experimental para el neutro es  $2.1545 \pm 0.0004\text{ \AA}$  [83] y para el anión es  $2.257\text{ \AA}$  [82].

### 3.1.2. Benceno.



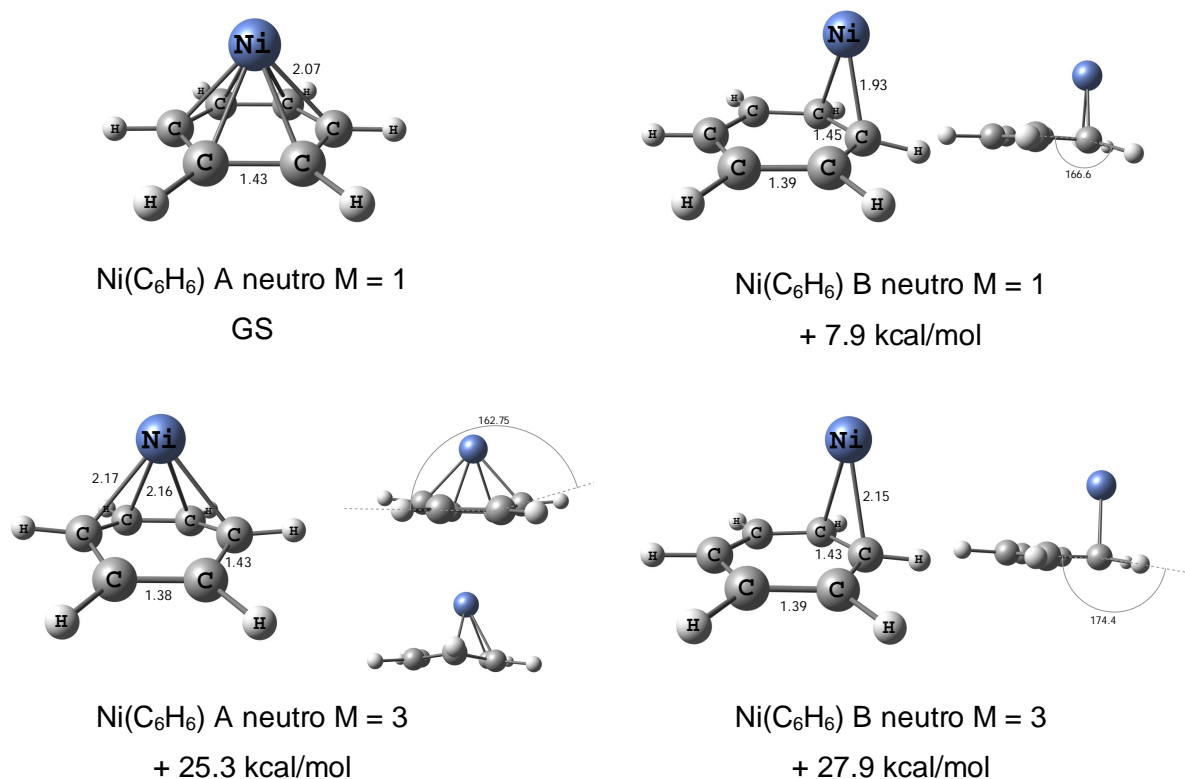
**Figura 5.** Estados de menor energía neutros y cargados para la molécula de benceno.

La energía de ionización del benceno es muy alta debido a su aromaticidad. Se obtuvo una energía de ionización de  $207.5\text{ kcal/mol}$  que es más alta que la de todos los compuestos organometálicos  $\text{Ni}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  ( $n = 1, 2$  y  $m = 1, 2, 3$ ). En cuanto a la afinidad electrónica resultó ser negativa ( $-12.9\text{ kcal/mol}$ ), lo cual indica que el anión del benceno es inestable; y como consecuencia, estas moléculas son, como se mostrara más adelante, de baja afinidad electrónica.

La afinidad electrónica del átomo y dímero de níquel es mayor a la de la molécula de benceno, lo que significa que el electrón será absorbido principalmente por el níquel.



### 3.1.3 Estados de mínima energía para las especies $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$ , $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ y $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$ .

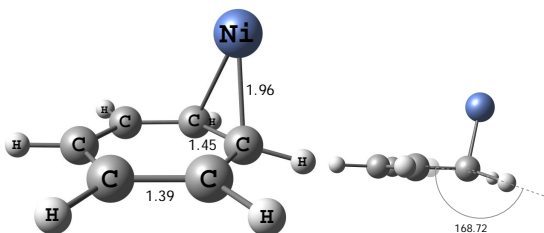


**Figura 6.** Estados de menor energía de  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$  neutros.

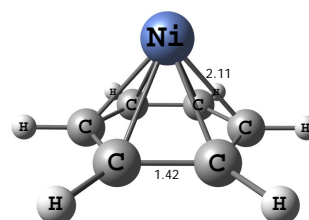
En la presente investigación, para definir la coordinación de todos los compuestos subsecuentes, se dice que hay enlace entre los átomos de níquel y carbono si la distancia entre éstos se encuentra en el rango de 1.9 Å a 2.3 Å.

En el estado de mínima energía del  $\text{Ni}_1(\text{C}_6\text{H}_6)$  (figura 6), el níquel se encuentra unido simétricamente a la molécula de benceno, y su multiplicidad es  $M = 1$ . Los esquemas de los orbitales HOMO y LUMO son mostrados en la figura 8, el orbital HOMO es enlazante, mientras que el orbital LUMO antienlazante. El grupo puntual  $C_{6v}$  y una hapticidad  $\eta^6$  es asignada para esta molécula (figura 6). El benceno permanece plano, el enlace carbono-carbono es 1.43 Å, se alarga 0.3 Å con respecto al benceno aislado. Las distancias C-C, C-H, y Ni-C, así como la geometría de mínima energía para el caso neutro, concuerdan con las calculadas por Rao y Jena [45]. La otra geometría

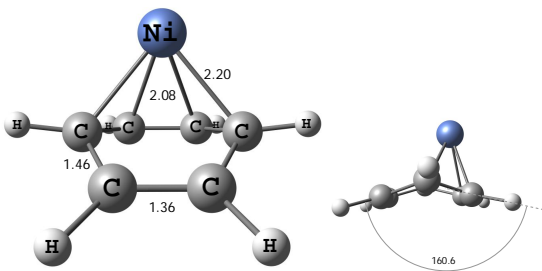
encontrada para este sistema es de hapticidad  $\eta^2$  (figura 6) y es significativamente más alta en energía (7.9 kcal/mol; ver tabla 1). Para el estado  $M = 3$  se encontraron 2 isómeros, uno con coordinación  $\eta^2$  y otro con coordinación  $\eta^4$  (figura 6), con longitudes de enlace de 1.96 Å y 2.17 Å respectivamente, siendo el de hapticidad  $\eta^4$  el de mínima energía.



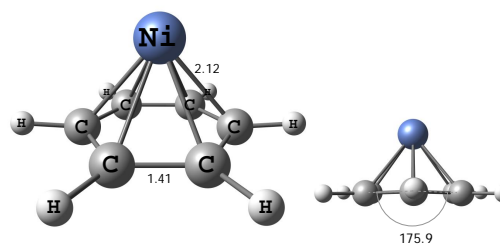
Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) A anión M = 2  
-4.5 kcal/mol



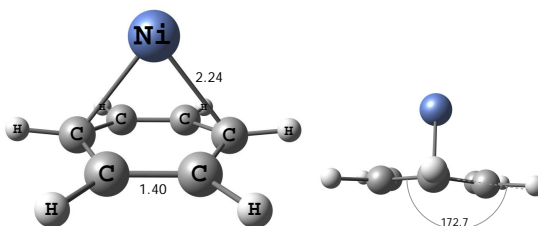
Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) B anión M = 2  
-3.4 kcal/mol



Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) anión M = 4  
+24.7 kcal/mol



Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) catión M = 2  
+148.8 kcal/mol



Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) catión M = 4  
+197.1 kcal/mol

**Figura 7.** Estados de menor energía de Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) cargados.

El estado de menor energía de  $\text{Ni}_1(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  es un doblete. El benceno sufre una ligera distorsión (figura 7), probablemente debido a que el enlace níquel-carbono se vuelve un poco más fuerte y al efecto Jahn-Teller, cambiando esto la simetría del sistema al grupo puntual  $\text{C}_{2v}$ . La distancia del níquel al plano del benceno es 1.63 Å y es menor a la obtenida por el método MCPF/DZP (1.75 Å) [39], Rao y Jena reportan una distancia de 1.76 Å [45]. La distancia Ni-C del catión (2.17 Å) se alarga con respecto al neutro, esto es debido a que se remueve un electrón del orbital HOMO (figura 8), el cual es enlazante. El momento dipolar aumentó abruptamente a 21.3 Debye. Incluyendo la energía de corrección del punto cero, la energía de ionización obtenida fue 148.7 kcal/mol, la energía de ionización obtenida experimentalmente para  $\text{Ni}_1(\text{C}_6\text{H}_6)$  138.1-148.0 kcal/mol, la cual es un poco más alta con respecto al experimento.

**Tabla 1** Estados de menor energía de complejos  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$  neutros y cargados <sup>a</sup>

	MULTIPLICIDAD (M)	$\Delta E$ -kcal/mol	$\mu$ (Debyes)	EI(kcal/mol)	AE(kcal/mol)
$\text{Ni}_1(\text{C}_6\text{H}_6)$	1 (A)	0	0.2	148.7	3.5
	1 (B)	7.9	1.1	138.1-148.0 <sup>b</sup>	-8.0 <sup>c</sup>
	3 (A)	25.3	2.4	141.1 <sup>c</sup>	
	3 (B)	27.9	2.6		
	5	78.1	1.5		
$\text{Ni}_1(\text{C}_6\text{H}_6)^-$	2 (A)	-4.5	7.2		
	2 (B)	-3.4	5.5		
	4	24.7	5.8		
$\text{Ni}_1(\text{C}_6\text{H}_6)^+$	2	148.8	21.3		
	4	197.1	21.1		

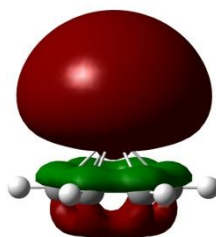
<sup>a</sup> Se indican las energías de ionización adiabáticas (EI), las energías relativas al estado de mínima energía, las afinidades electrónicas (EA) y los momentos dipolares ( $\mu$ ). <sup>b</sup> Energía de ionización experimental obtenida de la referencia 7. <sup>c</sup> EA y EI obtenidas por Rao y Jena [47].

La coordinación para  $\text{Ni}_1(\text{C}_6\text{H}_6)^{-1}$  es  $\eta^2$  (figura 7), la cual sorpresivamente, está muy cerca en energía a la coordinación  $\eta^6$ . La diferencia de energía entre estos dos tipos de geometría es de tan solo 1.07 kcal/mol. Al igual que la molécula neutra  $\text{Ni}_1(\text{C}_6\text{H}_6)$ , el

benceno del anión  $\text{Ni}_1(\text{C}_6\text{H}_6)^{-1}$  es plano, la distancia Ni-C es ligeramente mayor, y la distancia entre carbonos es ligeramente menor, su momento dipolar es  $\mu = 7.2 \text{ D}$ . La afinidad electrónica calculada es de  $3.5 \text{ kcal/mol}$ , la cual no coincide con los resultados obtenidos por Rao y Jena [46], ellos obtuvieron una afinidad electrónica de  $-8.0 \text{ kcal/mol}$ . Sin embargo, la conclusión sería la misma, afinidades electrónicas tan bajas implican que el anión  $\text{Ni}_1(\text{C}_6\text{H}_6)^{-1}$  es inestable.

En el espectro de masas de cationes no se observa esta especie, esto se debe a que no satisface la regla de los 18 electrones y como consecuencia reacciona fácilmente con otro benceno, dando lugar al complejo tipo sándwich,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , altamente estable y que satisface la regla de los 18 electrones.

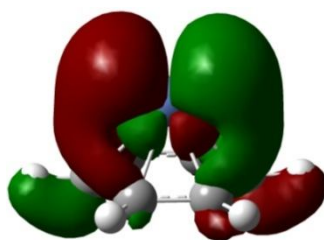
LUMO



-41.3 kcal/mol

$\Delta E_{\text{H-L}} = 38.5 \text{ kcal/mol}$

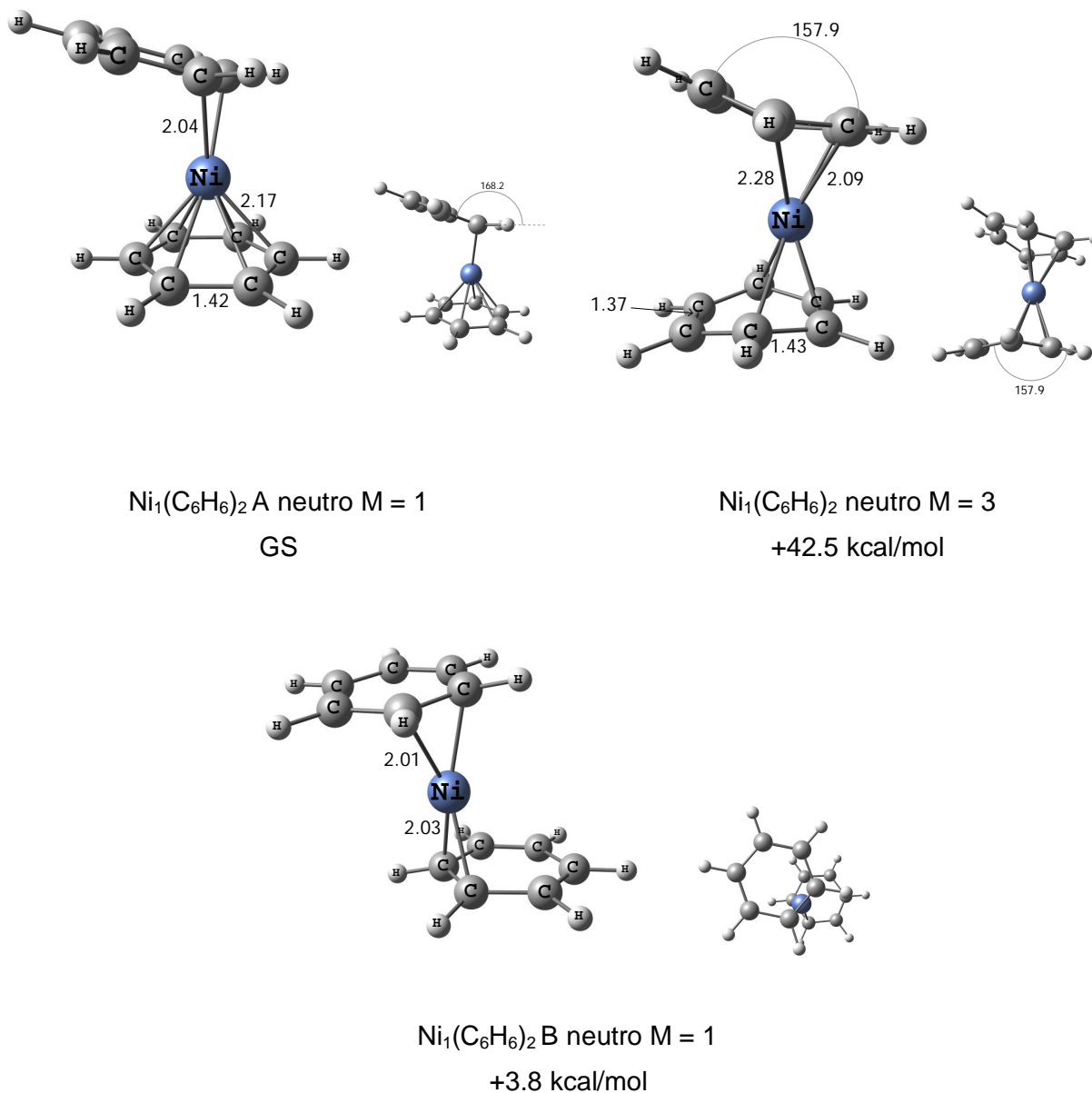
HOMO



-79.8 kcal/mol

**Figura 8.** Orbitales HOMO y LUMO para la molécula neutra  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$ .

### 3.1.4. Estados de mínima energía para las especies $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ y $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$ .



**Figura 9.** Estados de menor energía de  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  neutros.

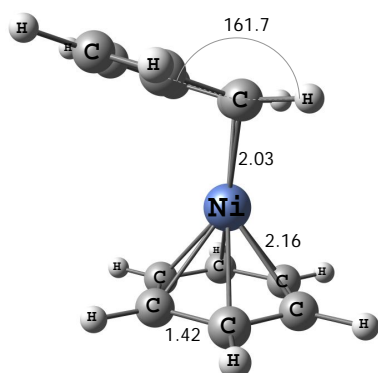
El estado triplete para este sistema se encuentra 42.5 kcal/mol arriba del estado de mínima energía. En el estado M = 1 de mínima energía ( $\text{Ni}_1(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  A), el átomo de níquel se encuentra unido a dos bencenos, el primero mediante una hapticidad  $\eta^6$ , con

distancias Ni-C de 2.15 a 2.16 Å, en este benceno las distancias C-C se incrementan 0.02 Å con respecto al benceno aislado. El otro benceno solo se enlaza al níquel con 2 carbonos, con una distancia Ni-C de 2.03 Å, y está inclinado con respecto al otro benceno (figura 9), estos resultados son similares a los obtenidos mediante la base LANL2DZ [45], salvo que las distancias Ni-C en el benceno  $\eta^6$  son 0.1 Å mayores a las obtenidas en el presente estudio. El arreglo estructural poco simétrico, convierte a esta molécula, en la más polar ( $\mu = 1.7$  Debye). Ambas moléculas de benceno son planas, pero la molécula de benceno  $\eta^2$  presenta distorsión coplanar, las distancias C-C de ésta van de 1.38 Å hasta 1.44 Å y los hidrógenos de esta misma molécula más cercanos al átomo de níquel (ver figura 9), están desplazados fuera del plano del benceno. La geometría para el estado de mínima energía difiere del resultado obtenido por medio de simulaciones tipo TBMD, método utilizado por el grupo de G. E. Froudakis [40] para obtener las estructuras de mínima energía sin restricción de geometría, y el cual da como resultado una hapticidad  $\eta^3$  para cada benceno; ellos partieron de la geometría tipo  $C_{6v}$  y no detectaron otro mínimo local. La configuración estructural de mínima energía obtenida por Frudakis y colaboradores, fue usada como dato de entrada, obteniendo como resultado el mínimo local mostrado en la figura 9 ( $Ni_1(C_6H_6)_2 B$ ), cuya hapticidad es  $\eta^2$  para cada benceno.

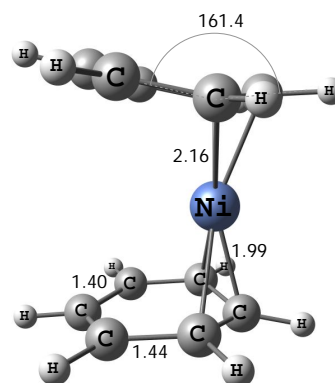
El triplete es altamente simétrico, el níquel está unido a ambos bencenos con una coordinación  $\eta^4$ . Los dos bencenos están doblados en un ángulo de  $157.92^\circ$  (figura 9), su momento dipolar, que es el resultado esperado, es bajo comparado al del estado singulete, debido a que es altamente simétrico en comparación al estado  $M = 1$  (ver tabla 2).

La geometría para  $Ni_1(C_6H_6)_2^- M = 2$  es casi igual a la del neutro, con la diferencia de que el níquel está un poco más separado del benceno con coordinación  $\eta^6$  (figura 10). El cuadruplete está lo suficientemente arriba en energía con respecto al estado doblete como para que no compita con este estado de spin (39.8kcal/mol; ver tabla 2), por lo tanto esta es la geometría definitiva para el anión. En el estado  $M = 4$  la coordinación es  $\eta^3$ , y es altamente simétrico, los bencenos unidos al níquel se distorsionan. Los aniones se polarizan de un modo sorprendente, los dipolos para los estados  $M = 2$  y  $M = 4$  son 26.1 y 22.1 Debye respectivamente. La afinidad electrónica es de -4.6 Kca/mol,

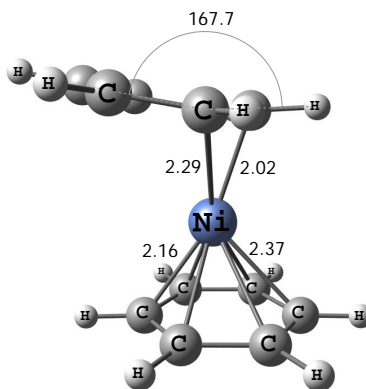
el cual es más alto que los resultados teóricos obtenidos por Rao y Jena (-8.1 kcal/mol) [45], aun así, la afinidad electrónica es negativa, lo que significa que el anión es inestable. No hay datos experimentales de afinidad electrónica para esta molécula. Los esquemas de los orbitales HOMO y LUMO son mostrados en la figura 11, el orbital HOMO es altamente enlazante, y la barrera de energía entre estos es  $\Delta E_{H-L} = 54.4$  kcal/mol. El orbital LUMO también es enlazante, por lo tanto el electrón ionizante sería enlazante.



$Ni_1(C_6H_6)_2$  anión  $M = 2$   
+4.6 kcal/mol



$Ni_1(C_6H_6)_2$  anión  $M = 4$   
+44.4 kcal/mol



$Ni_1(C_6H_6)_2$  catión  $M = 2$   
138.8 kcal/mol

**Figura 10.** Estados de menor energía de  $Ni(C_6H_6)_2$  cargados.

El catión posee una geometría poco simétrica (figura 10), el níquel se une a un benceno desplazado ligeramente del centro, las longitudes de enlace en Amstrongs oscilan entre 2.16 y 2.37. El níquel se coordina a un benceno mediante una coordinación  $\eta^6$ , mientras que el otro benceno forma 3 enlaces con el níquel, el benceno está inclinado y distorsionado, los carbonos enlazados al níquel están en un plano y el resto en otro plano, el ángulo entre estos dos planos es  $167.7^\circ$ . Su momento dipolar es de 22.1 Debye, lo cual significa que el electrón removido está altamente localizado, lo cual se puede comprobar viendo el orbital HOMO (figura 11). La energía de ionización obtenida es de 138.8 kcal/mol, este resultado es razonable, ya que es ligeramente más alta que la energía obtenida experimentalmente por Kaya y colaboradores (135.1 kcal/mol) [7], y, adicionalmente, mejora el resultado teórico anterior (141.1 kcal/mol) [45].

**Tabla 2** Estados de menor energía de complejos  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  neutros y cargados<sup>a</sup>

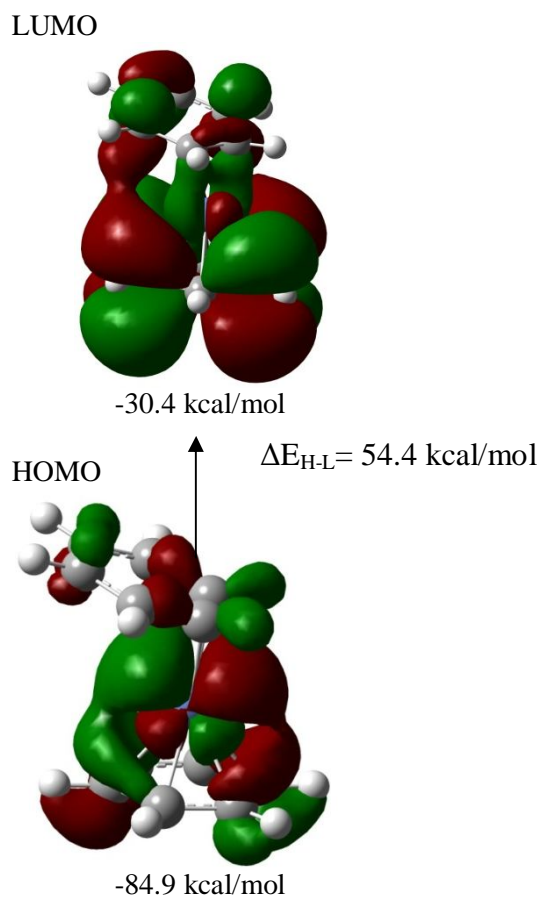
	MULTIPLICIDAD (M)	$\Delta E/\text{kcal/mol}$	$\mu$ (Debyes)	EI (kcal/mol)	AE (kcal/mol)
$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	1	0	1.7	138.8	-4.6
	1 (B)	3.8	0.1	135.1 <sup>c</sup>	-8.1 <sup>b</sup>
	3	42.5	0.7		
$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$	2	4.6	26.1		
	4	44.4	22.5		
$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$	2	138.8	22.1		

<sup>a</sup> Se indican las energías de ionización adiabáticas (EI), las energías relativas al estado de mínima energía, las afinidades electrónicas (EA) y los momentos dipolares ( $\mu$ ).<sup>b</sup> Afinidad electrónica teórica obtenida por el grupo de Jena [47].<sup>c</sup> Energía de ionización experimental obtenida de la referencia 7.

Se sabe que estas estructuras son menores en energía respecto a las del grupo puntual  $\text{C}_{6v}$ , y que no se debe al efecto Jahn-Teller [45]. Probablemente la naturaleza de estas estructuras se debe a la regla de los 18 electrones, la cual dice que la suma de electrones de valencia del átomo central y los electrones  $\pi$  de los anillos basales no deben de ser no más de 18 para que pueda formar una estructura estable. Si la simetría de estas moléculas fuera  $\text{C}_{6v}$  entonces no se cumpliría la regla de los 18



electrones, y por esta razón se obtienen este tipo de geometrías; en una estructura de simetría  $C_{6v}$  ambas moléculas de benceno formarían 6 enlaces con el átomo de níquel, cada molécula de benceno dona 6 electrones y el átomo de níquel aporta 10 electrones a la capa de valencia, lo que sumaría un total de 22 electrones.



**Figura 11.** Orbitales HOMO y LUMO para la molécula neutra  $Ni(C_6H_6)_2$ .

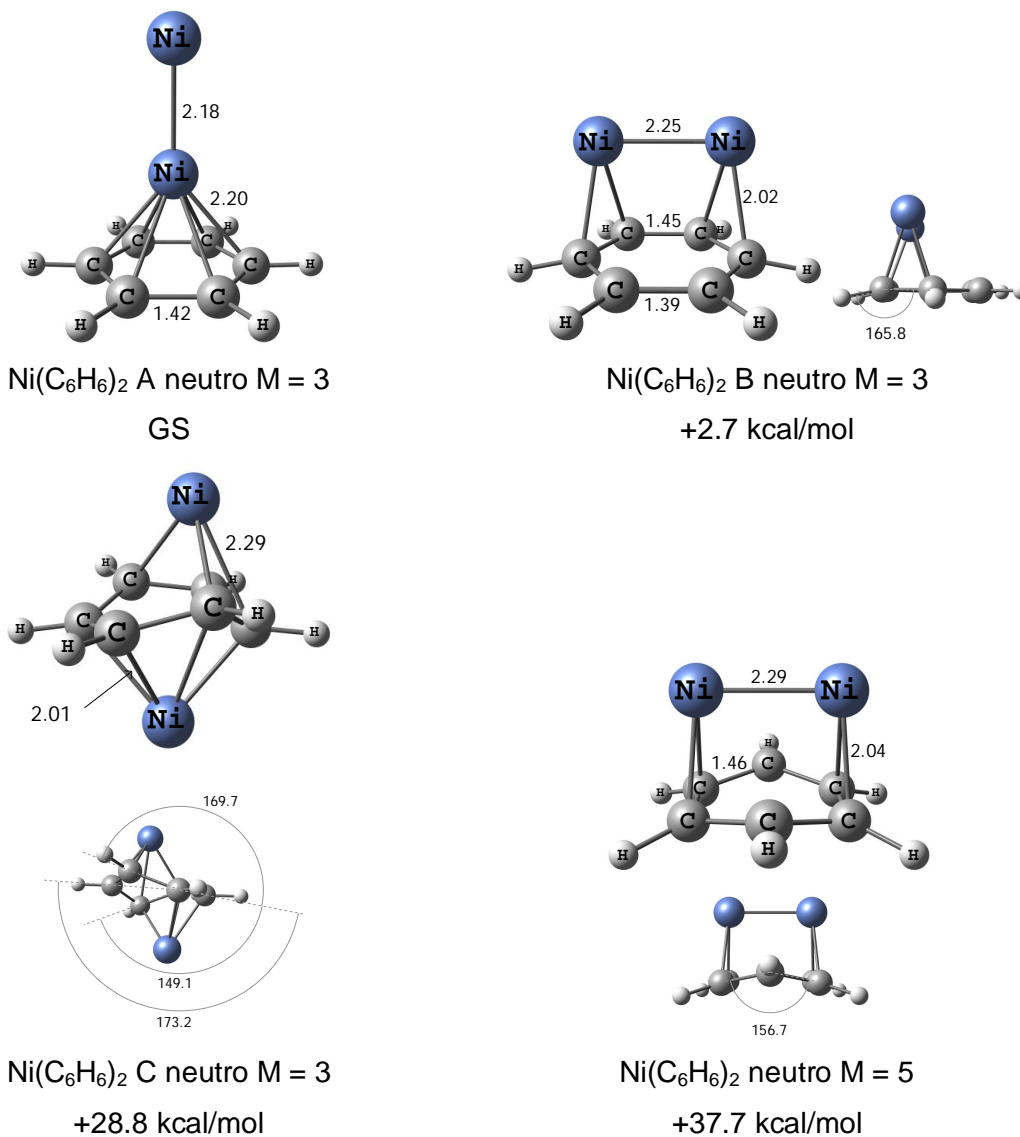
### 3.1.5. Estados de mínima energía para las especies $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ y $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$ .

El  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  tiene 2 posibles geometrías para una carga neutra y un estado magnético  $M = 3$ . En el primer caso el dímero de níquel está unido al benceno en paralelo al plano del benceno, donde el dímero está enlazado al benceno mediante una coordinación  $\eta^4$ . En el otro caso solo un níquel está unido al benceno mediante una coordinación  $\eta^6$  y el otro níquel no se enlaza al benceno, el dímero de níquel forma un ángulo de  $90^\circ$  con respecto al plano del benceno (ver figura 12). La diferencia de energía entre estas dos posibles geometrías es solamente 2.7 kcal/mol donde el estado de mínima energía corresponde al dímero que está unido en forma perpendicular al benceno, por lo es probable que estos dos isómeros coexistan. La energía del estado  $M = 5$  se encuentra 37.7 kcal/mol arriba del estado basal  $M = 3$ . Con respecto a sus polaridades, el estado de mínima energía es el que posee un momento dipolar más alto ( $\mu = 3.2$  D), para paralelo  $M = 3$   $\mu = 2.2$ , y para el  $M = 5$   $\mu = 1.5$  (tabla 2). El benceno se distorsiona cuando interactúa directamente con ambos átomos de níquel, para los casos del dímero perpendicular el enlace C-C aumenta 0.02 Å (ver figura 12). Las distancias Ni-Ni en los casos  $M = 3$  es de 2.17 Å para el perpendicular y 2.25 Å para el paralelo, debido a que el enlace Ni-Ni se debilita porque ambos átomos de níquel interactúan con el benceno.

Como se muestra en la figura 15, el orbital HOMO beta, de más alta energía que el HOMO alfa, es más favorable para remoción de un electrón; ambos corresponden al enlace del dímero de níquel. El LUMO beta, de menor energía que el LUMO alfa, es el más factible para agregar un electrón. La remoción de un electrón del HOMO beta y el ocupamiento del orbital LUMO beta da lugar a los estados de mínima energía para  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^{\pm 1}$ .

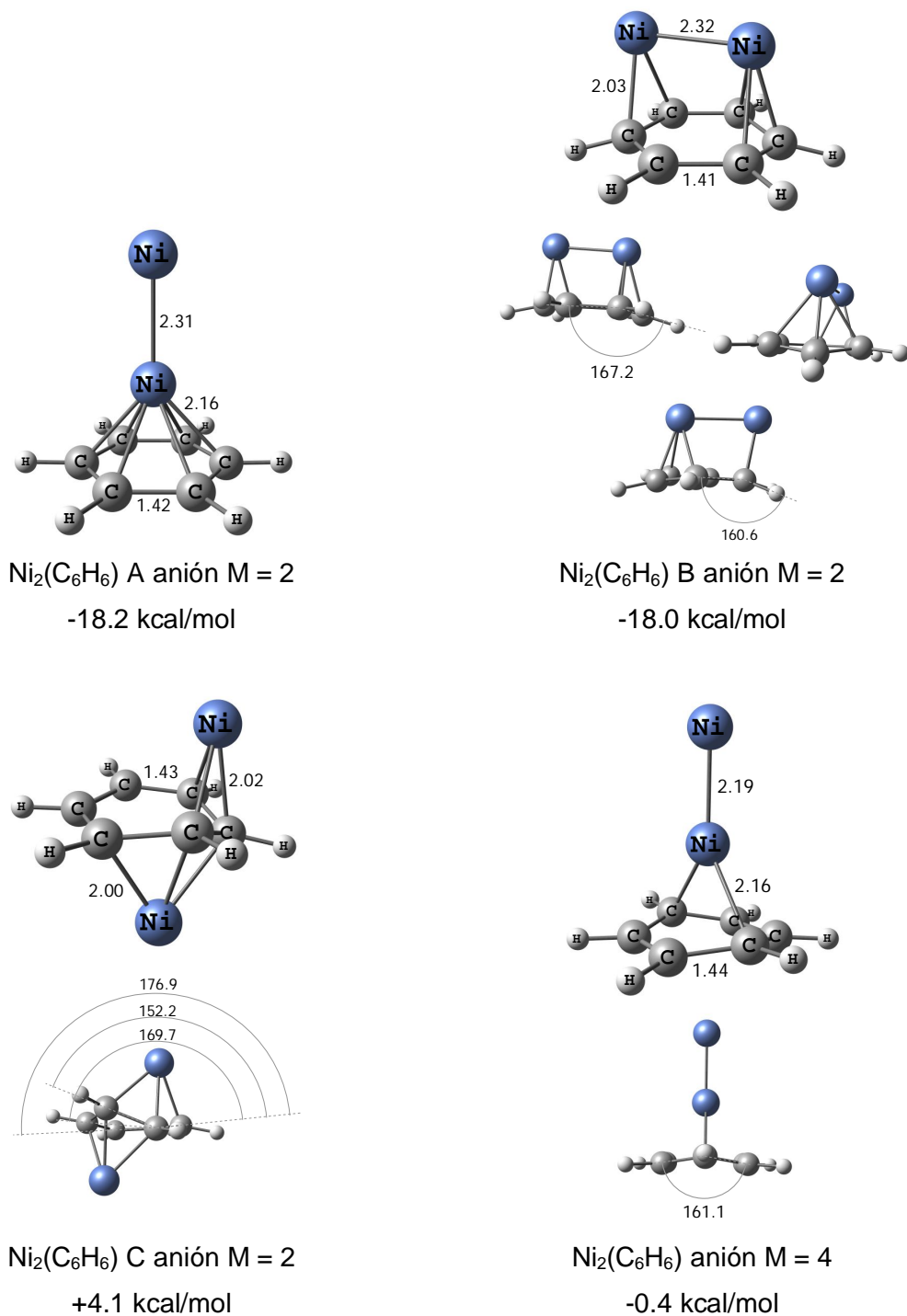
A diferencia de  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  y  $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$ , en el catión  $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  el dímero de níquel unido en forma paralela al plano del benceno es de menor energía comparada a la de la forma perpendicular (figura 14). Sin embargo, igual que para el neutro, la diferencia en energía entre estas 2 geometrías es de solo 1.1 kcal/mol. La energía de ionización

teórica es de 6.04 eV, actualmente no hay datos experimentales de energía de ionización para esta molécula.



**Figura 12.** Estados de menor energía de  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  neutros.

El anión  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$  tiene 2 geometrías similares al del caso de la molécula neutra (figura 13), la diferencia para el caso perpendicular es que las distancias del dímero aumenta ligeramente y las distancias níquel-carbono se acortan, lo que significa que el electrón ionizante es enlazante. Observando el contorno del orbital molecular LUMO beta, se puede apreciar que el electrón ionizante es enlazante y que favorece el enlace Ni-C, ocasionando esto la polarización de la molécula.



**Figura 13.** Estados de menor energía de aniones Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sup>-2</sup>.

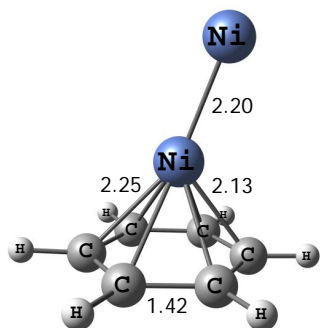
La geometría de este anión es poco usual, un níquel se enlaza a 2 carbonos mientras que el otro se enlaza a 3. En el otro isómero también disminuye la distancia Ni-C y

aumenta la distancia níquel-níquel. La diferencia de energía entre isómeros es más pequeña que en el caso de la molécula neutra (0.2 kcal/mol) y el método no es tan preciso como para medir diferencias tan pequeñas, por lo tanto es probable que las bandas detectadas en el espectro de masas para este compuesto es una mezcla de estas dos estructuras. El estado  $M = 4$  está 17.47 kcal/mol sobre el estado  $M = 2$ , y está enlazado al benceno mediante una coordinación  $\eta^2$ . La afinidad electrónica, obtenida mediante los estados de mínima energía, es de 18.2 kcal/mol, la cual es una mejor aproximación que la obtenida por Rao y Jena [46], y concuerda con el resultado experimental de Bowen (23.1 kcal/mol  $\pm$  2.3 kcal/mol) [36]; ver tabla 3. La afinidad electrónica de la estructura tipo Sandwich inverso ( $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  C; ver figura 13), es de 24.7 kcal/mol, lo que significa que este tipo de estructuras son muy estables; una estructura similar fue encontrada para el compuesto  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  [48].

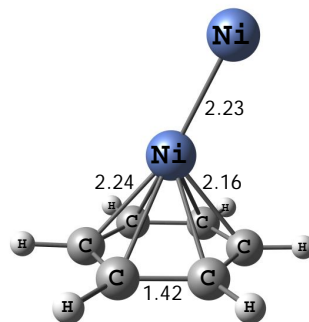
**Tabla 3** Estados de menor energía de complejos  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$  neutros y cargados <sup>a</sup>.

	MULTIPLICIDAD (M)	$\Delta E/\text{kcal/mol}$	$\mu$ (Debyes)	EI (kcal/mol)	AE (kcal/mol)
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$	3 (A)	0	3.2	139.3	18.2
	3 (B)	2.7	2.2	131.4 <sup>b</sup>	11.1 <sup>b</sup>
	3 (C)	28.8	0.1		23.1 $\pm$ 2.3 <sup>c</sup>
	5	37.7	1.5		
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$	2 (A)	-18.2	5.6		
	2 (B)	-18.0	4.1		
	4	-0.5	5.6		
	2 (C)	4.1	0.9		
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^+$	2 (B)	150.9	0.8		
	2 (C)	152.0	0.0		
	4 (A)	162.4	1.4		
	2 (A)	167.1	1.0		
	4 (B)	168.2	1.7		

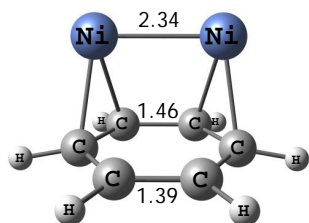
<sup>a</sup> Se indican las energías de ionización adiabáticas (EI), las energías relativas al estado de mínima energía, las afinidades electrónicas (EA) y los momentos dipolares ( $\mu$ ). <sup>b</sup> Afinidad electrónica y energía de ionización obtenida por el grupo de Jena [21] <sup>c</sup> Afinidad electrónica experimental obtenida de la referencia 36. <sup>c</sup>



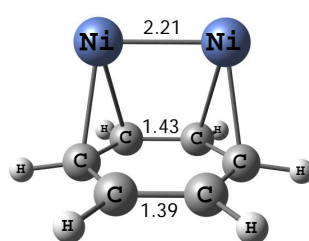
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  A catión  $M = 2$   
+167.1 kcal/mol



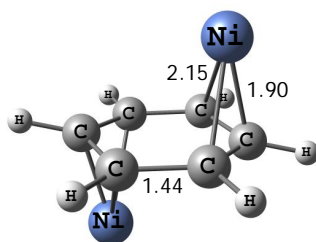
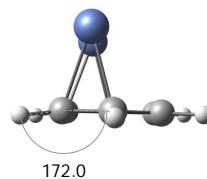
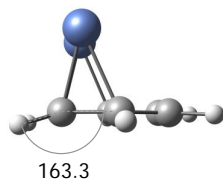
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  A catión  $M = 4$   
+162.4 kcal/mol



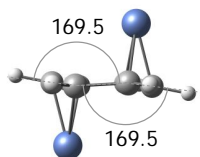
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  B catión  $M = 2$   
+150.9 kcal/mol



$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  B catión  $M = 4$   
+168.2 kcal/mol

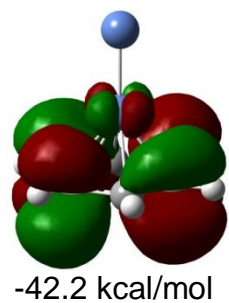


$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  C catión  $M = 2$   
152.0 kcal/mol

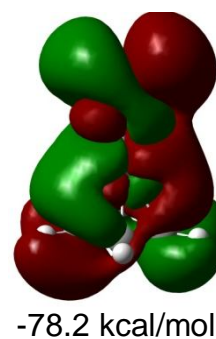


**Figura 14.** Estados de menor energía de cationes  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^{2+}$ .

LUMO alfa

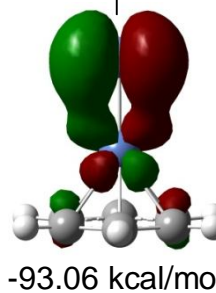


LUMO beta



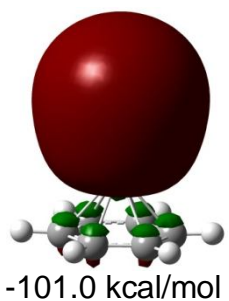
$$\Delta E_{H-L} = 2.55 \text{ eV}$$

HOMO beta



$$\Delta E_{H-L} = 0.67 \text{ eV}$$

HOMO alfa



**Figura 15.** Orbitales HOMO y LUMO para la molécula neutra  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ .

### 3.1.6. Estados de mínima energía para las especies $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ y $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ .

Este caso es un poco más complejo, porque se pueden formar dos tipos de estructuras: las estructuras tipo rice ball (RB) y tipo multidecker (MD) sándwich, además, uno de los bencenos puede ocupar la segunda esfera de solvatación (este detalle se discutirá en la siguiente sección).

Para  $M = 1$   $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  RB se encontraron dos isómeros, una donde el benceno se desplaza en la dirección del eje del dímero de níquel, y otra donde un benceno está desplazado de forma perpendicular al eje del dímero de níquel y en paralelo al plano del benceno, la cual es la estructura de mínima energía (figura 12). Los bencenos sufren distorsiones significativas en todos los isómeros  $M = 1$ , donde la más significativa es la de  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  B (figura 16). La diferencia de energía entre estos dos isómeros es de 6 kcal/mol. Esta geometría de mínima energía, difiere de los resultados de Rao y Jena [45], en los cuales obtienen que cada átomo de níquel se enlaza a 2 carbonos de cada molécula de benceno, y los bencenos no están desplazados entre sí, esto se debe a la base utilizada. Resultados similares a los del presente trabajo fueron obtenidos por el grupo de Froudakis [40], de acuerdo con estos autores, cada átomo de níquel se enlaza a 2 carbonos de cada molécula de benceno, mientras que en el presente estudio se obtuvo que un níquel está enlazado a 3 carbonos de una molécula de benceno y 2 carbonos del otra molécula de benceno, mientras que el átomo de níquel restante se enlaza a 2 carbonos de cada molécula de benceno. En el  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  (MD)  $M = 1$  ambos átomos de níquel están unidos a la molécula de benceno en una coordinación  $\eta^6$  y uno de ellos se enlaza también a una segunda molécula de benceno mediante una coordinación  $\eta^2$ , la energía de este isómero es 31 kcal/mol más alta que la del estado de mínima energía. El isómero con momento dipolar más grande es el  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  (MD)  $M = 1$  ( $\mu = 1.4$  Debye), para el RB de mínima energía es  $\mu = 0.8$ , y el restante ( $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  B) no posee momento dipolar ( $\mu = 0$ ), debido a su alta simetría. Los esquemas de los orbitales HOMO y LUMO son mostrados en la figura 13, el orbital HOMO es débilmente enlazante. La distancia de enlace C-C aumenta hasta 0.08 Å, esta elongación depende del número átomos de níquel enlazados a los carbonos, si

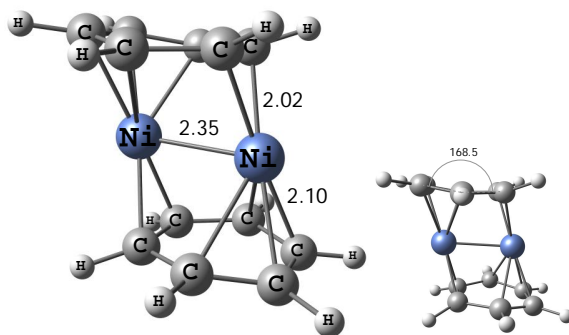
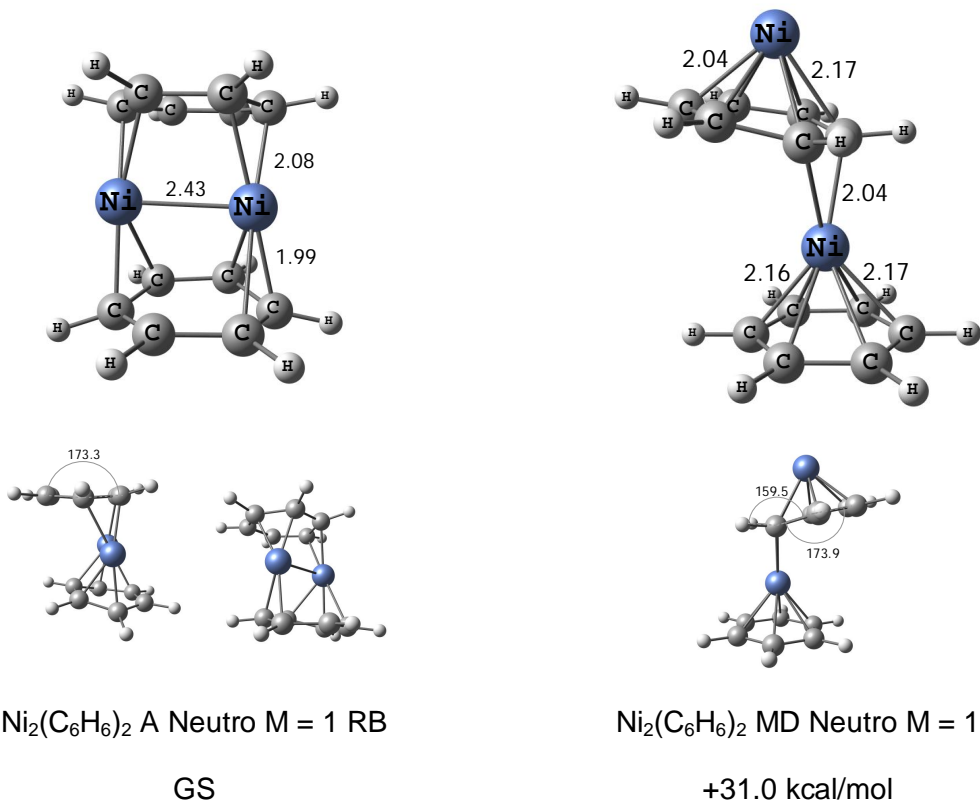


están 2 átomos enlazados la distancia aumenta hasta 0.08 Å, si hay solo 1 átomo enlazado aumenta hasta 0.06 Å. En el RB de mínima energía hay una disminución en un enlace C-C en los carbonos no enlazados al dímero de níquel.

Los estados magnéticos  $M = 3$  no están muy arriba con respecto a la energía mínima, incluso dos de ellos son de energía más baja que el  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$   $M = 1$  MD. Hay 2 tipos de geometrías para el triplete, la clásica RB y una tipo RB donde solo se enlaza un átomo de níquel a cada molécula de benceno, siendo ésta la de mayor energía (+36.4 kcal/mol GS; ver figura 17); una estructura similar fue obtenida por el grupo de Kang-Nian Fan [88], mediante los métodos B3PW91 y B3LYP en conjunto con la base de Duning cc-pVDZ [89] para los átomos de Hidrogeno y Carbono, y la base de Watchers aumentada por un conjunto de funciones f [90], ellos reportan que el estado de spin de mínima energía para esta geometría es un triplete, donde el singulete supera por 18.4 kcal/mol al triplete. Hay 2 posibilidades para la estructura tipo RB  $M = 3$  de menor energía, en una cada níquel está enlazado a 5 carbonos (+22.8 kcal/mol GS), y en la otra a 4 carbonos la cual es la de menor energía para el triplete (+19.8 kcal/mol GS). Los anillos de benceno sufren distorsiones considerables en los casos de mínima energía, en los cuales los bencenos se doblan y algunos hidrógenos se desplazan fuera del plano del benceno. Sus momentos dipolares son muy pequeños, para el triplete de mínima energía 0.76 Debye, para el de mayor energía es casi igual a cero, y 0.60 Debye para el restante.

Para las especies cargadas los estados de mínima energía corresponden a las geometrías tipo RB, donde el anión y catión RB superan por 24.6 kcal/mol y 26.7 kcal/mol a sus isómeros tipo MD respectivamente. El anión  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  RB es un doblete, la geometría no cambió mucho con respecto al estado de mínima energía neutro, el cambio más significativo es el aumento de la distancia níquel-níquel (0.09 Å) y una ligera distorsión de un anillo de benceno. Su momento dipolar es  $\mu = 0.7$  Debye. La afinidad electrónica obtenida experimentalmente es de  $41.5 \pm 4.6$  kcal/mol [23], la AE teórica obtenida anteriormente por Rao y Jena [21] es de 3.9 kcal/mol, y la calculada en el presente trabajo para las estructuras tipo RB es 9.7 kcal/mol (ver tabla

4), aunque está más cerca al experimento que la obtenida en cálculos anteriores, aun está muy lejos de la experimental.



**Figura 16.** Estados de menor energía de  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  neutros M = 1.

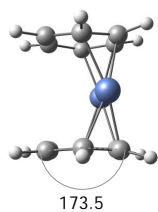
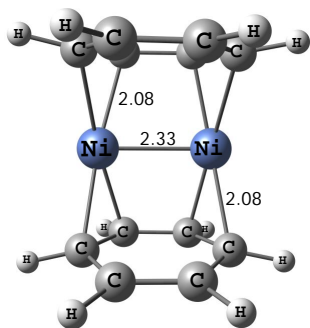
La afinidad electrónica para las estructuras tipo MD es 16.4 kcal/mol, esto sugiere que las afinidades electrónicas detectadas por el experimento no corresponden a los estados de mínima energía. La afinidad electrónica experimental es tan grande que podría implicar la rotura de enlaces carbono-carbono del benceno (ver figura 18b), la AE según el esquema de la figura 18b, es de 48.4 kcal/mol.

El catión es también un doblete, cada níquel está enlazado a 4 carbonos, la distancia Ni-Ni con respecto al estado de mínima energía disminuye 0.05 Å. Su momento dipolar  $\mu = 0.8$  Debye. La energía de ionización obtenida es de 129.1 kcal/mol. Al añadir o sustraer un electrón de  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  (RB) neutro, el parámetro que sufre un cambio más notorio es la distancia Ni-Ni, esto se debe a que el níquel absorbe o dona la mayor parte de la carga.

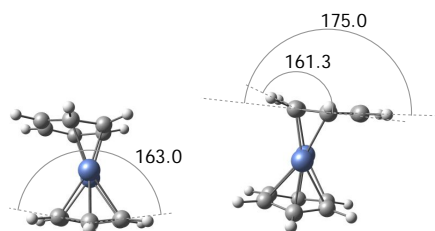
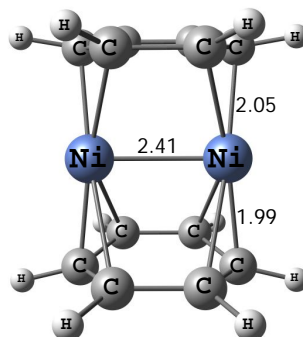
**Tabla 4** Estados de menor energía de complejos  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$  neutros y cargados<sup>a</sup>

	MULTIPLICIDAD (M)	$\Delta E/\text{kcal/mol}$	$\mu$ (Debyes)	EI (kcal/mol)	AE (kcal/mol)
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	1 (A)	0	0.8	129.1	9.6
	1 (B)	6	0.0		3.9 <sup>b</sup>
	3 (A)	19.9	0.8		41.5 ± 4.6 <sup>c</sup>
	3 (B)	22.8	0.6		
	1 (MD)	31.0	1.4		
	3 (C)	36.4	0.0		
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$	2 (RB)	-9.7	0.7		
	2 (MD)	14.7	17.4		
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$	2 (RB)	129.1	0.8		
	2 (MD)	155.9	1.0		

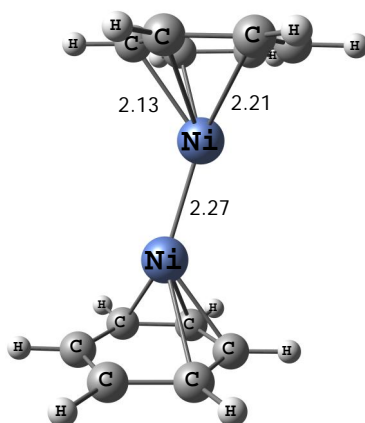
<sup>a</sup> Se indican las energías de ionización adiabáticas (EI), las energías relativas al estado de mínima energía, las afinidades electrónicas (EA) y los momentos dipolares ( $\mu$ ). <sup>b</sup> Afinidad electrónica teórica obtenida por el grupo de Jena [47] <sup>c</sup> Afinidad electrónica experimental obtenida de la referencia 36. <sup>c</sup>



$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  A neutro  $M = 3$   
+19.9 kcal/mol

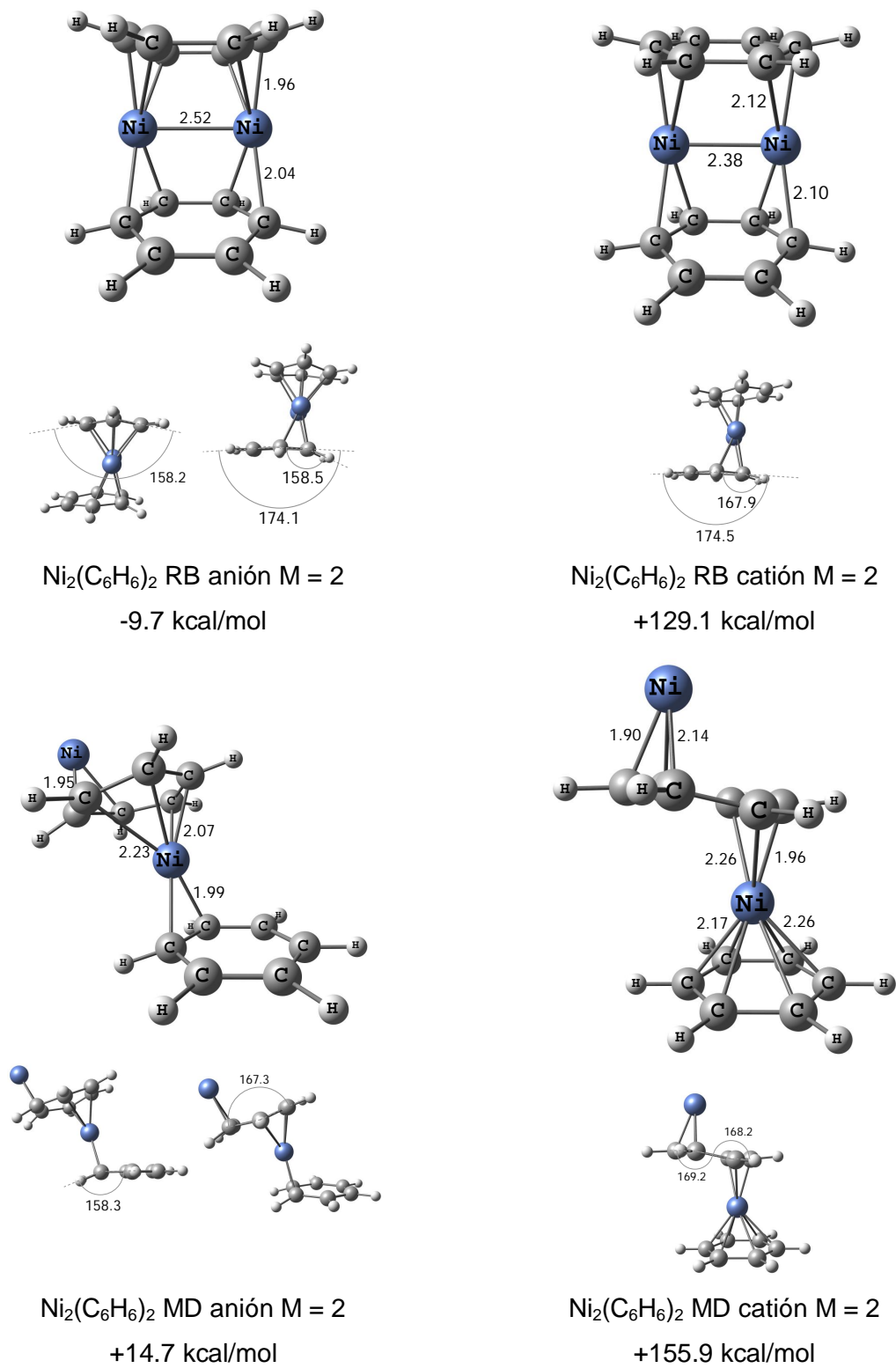


$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  B neutro  $M = 3$   
+22.8 kcal/mol

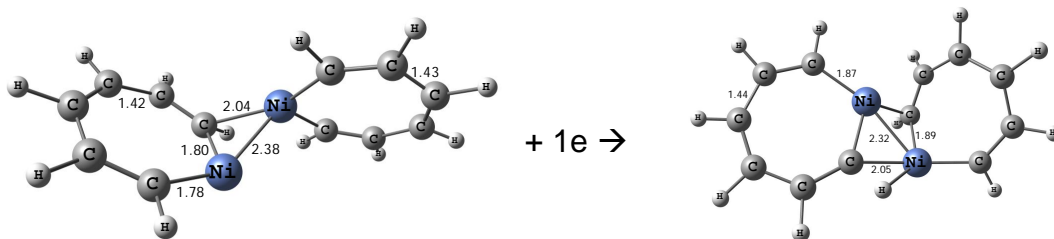


$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  C neutro  $M = 3$   
+36.4 kcal/mol

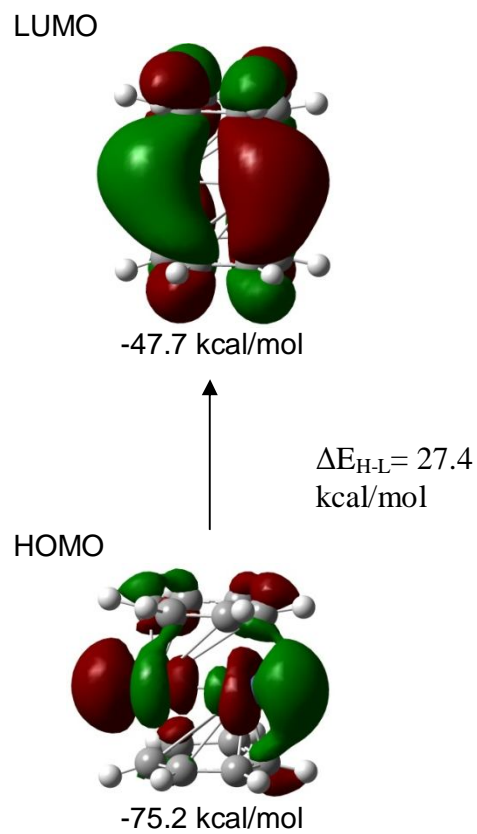
**Figura 17.** Estados de menor energía de  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  neutros  $M = 3$ .



**Figura 18.** Estados de menor energía de  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  cargados.

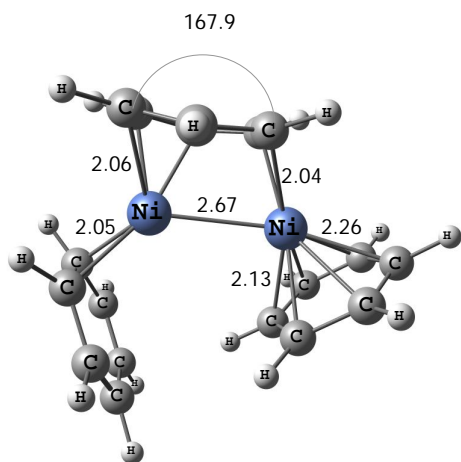


**Figura 18b.** Una de las implicaciones de la alta afinidad electrónica obtenida experimentalmente, la molécula de la izquierda es neutra (AE = 48.4 kcal/mol).

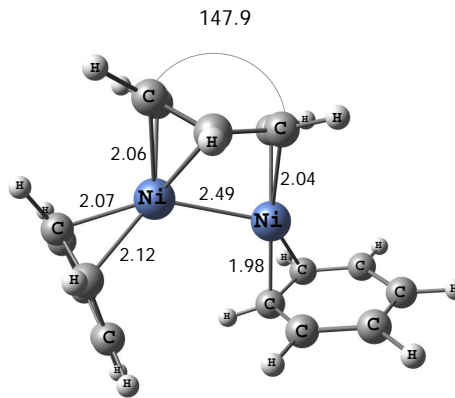


**Figura 19.** Orbitales HOMO y LUMO para la molécula neutra  $Ni_2(C_6H_6)_2$ .

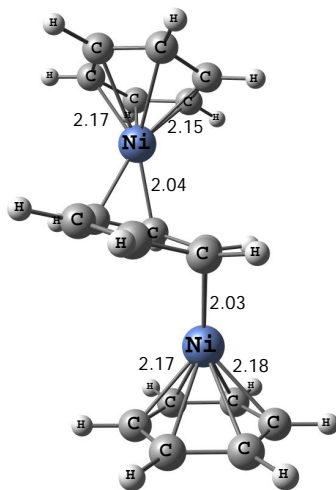
### 3.1.7. Estados de mínima energía para las especies $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$ y $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^-$ .



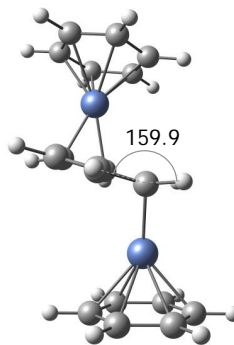
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  RB Neutro M = 1  
+5 kcal/mol



$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  RB Neutro M = 3  
+30.2 kcal/mol



$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  MD Neutro M = 1  
GS



**Figura 20.** Estados de menor energía de  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  neutros.

El estado triplete del  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  RB supera el singulete RB en energía por 25.2 kcal/mol. En las estructuras tipo RB de mínima energía, cada níquel se enlaza a 2 bencenos y puede haber enlace entre los dos átomos de níquel, lo cual no es posible en las estructuras tipo MD; adicionalmente, uno de los bencenos se enlaza a los dos átomos de níquel, el cual sufre una distorsión fuerte, el cual se llamara 'benceno puente' en la discusión subsecuente. Para el triplete una coordinación  $\eta^3\text{-}\eta^2$  es asignada a un níquel y  $\eta^2\text{-}\eta^2$  al otro níquel, donde la primera hapticidad corresponde al benceno puente (donde este orden de asignación será el mismo para las próximas estructuras tipo RB que se mencionen en esta sección). En el singulete el dímero níquel se enlaza al benceno mediante una coordinación  $\eta^2\text{-}\eta^6$ ,  $\eta^3\text{-}\eta^2$ . El estado de mínima energía neutro corresponde a una estructura tipo MD (figura 20); lo que concuerda con los resultados teóricos recientes obtenidos por el grupo de Schaefer [50]., mediante los métodos B3LYP y BP86, en conjunción con la base DZP. El mismo resultado fue obtenido por el grupo de Froudakis [40], por el método TBMD sin restricción de geometría. El grupo de Schaefer obtuvo 6 isómeros para este sistema, tres estructuras tipo MD y tres estructuras tipo RB, donde la diferencia entre la estructura de más alta en energía y la de mínima energía es de tan solo 11.2 kcal/mol. La estructura para el singulete neutro  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  RB que se muestra en la figura 20, es 5 kcal/mol más alta que la estructura de mínima energía. Se debe mencionar la estructura obtenida en el presente estudio, no es una de las obtenidas por el grupo de Schaefer, lo que demuestra la gran capacidad del níquel para reaccionar con el benceno y resalta la complejidad teórica para predecir las configuraciones estructurales de estos sistemas. El singulete RB tiene un momento dipolar más grande ( $\mu = 2.60$  Debye) que el triplete RB ( $\mu = 0.39$  Debye), superando también a la estructura MD ( $\mu = 0.60$  Debye), esto se debe a que la densidad electrónica se concentra en el benceno  $\eta^6$ .

El anión  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^-$  de mínima energía es un doblete, su energía está 31.1 kcal/mol abajo del cuadruplete, sus geometrías difieren considerablemente. El cuadruplete es más simétrico, su coordinación es  $\eta^3\text{-}\eta^2$ ,  $\eta^3\text{-}\eta^2$ , mientras que la configuración estructural del doblete es  $\eta^4\text{-}\eta^2$ ,  $\eta^3\text{-}\eta^2$ . La estructura tipo MD, es ligeramente más alta en energía

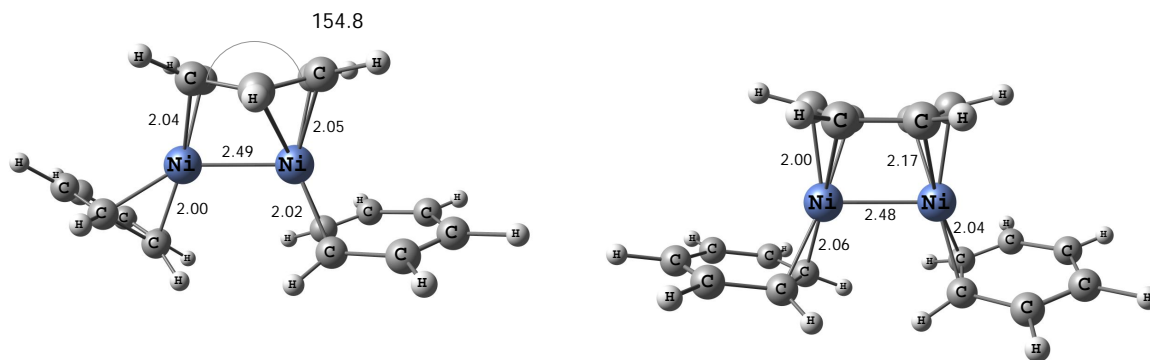


(2.9 kcal/mol), los átomos de níquel se enlazan al benceno de una forma similar a la molécula RB  $M = 4$  ( $\eta^3-\eta^2$ ,  $\eta^3-\eta^2$ ), dando la impresión de que la mitad de la molécula hubiera sido girada  $180^\circ$  con respecto al eje paralelo al plano del benceno puente (figura 21). La afinidad electrónica calculada es de 16.1 kcal/mol para la especie RB, es una afinidad electrónica comparable a la de la molécula  $Ni_2(C_6H_6)$ , y por lo tanto debería de observarse en el espectro de masas de aniones, la afinidad electrónica para la geometría MD es 8.1 kcal/mol, es más pequeña que la de  $Ni_2(C_6H_6)_2$ , por lo tanto no debería de observarse en el espectro de masas de aniones. En el espectro de masas para aniones obtenido por Bowen[36], no se observa la especie  $Ni_2(C_6H_6)_3^-$ , lo que confirma, que la especie predominante es la estructura tipo MD.

**Tabla 5** Estados de menor energía de complejos  $Ni(C_6H_6)$  neutros y cargados<sup>a</sup>

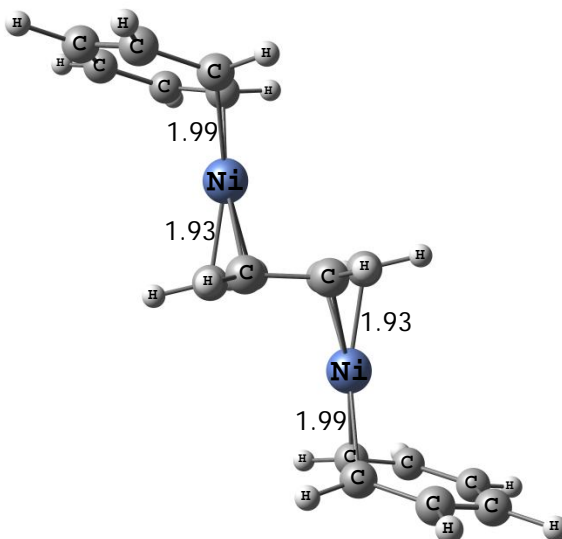
	MULTIPLICIDAD (M)	$\Delta E$ /kcal/mol	$\mu$ (Debyes)	EI (kcal/mol)	AE (kcal/mol)
$Ni_2(C_6H_6)_3$	1 (MD)	0	0.6	119.2	16.1
	1 (RB)	5	2.4		
	3 (RB)	30.2	0.4		
$Ni_2(C_6H_6)_3^-$	2 (RB)	-11.2	3.5		
	2 (MD)	-8.3	0		
	4 (RB)	19.9	3.1		
$Ni_2(C_6H_6)_3^+$	2 (MD)	120.3	0		
	2 (RB)	124.2	3.4		
	4 (RB)	161.9	3.3		

<sup>a</sup> Se indican las energías de ionización adiabáticas (EI), las energías relativas al estado de mínima energía, las afinidades electrónicas (EA) y los momentos dipolares ( $\mu$ ).



$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  RB anión M = 2  
-8.3 kcal/mol

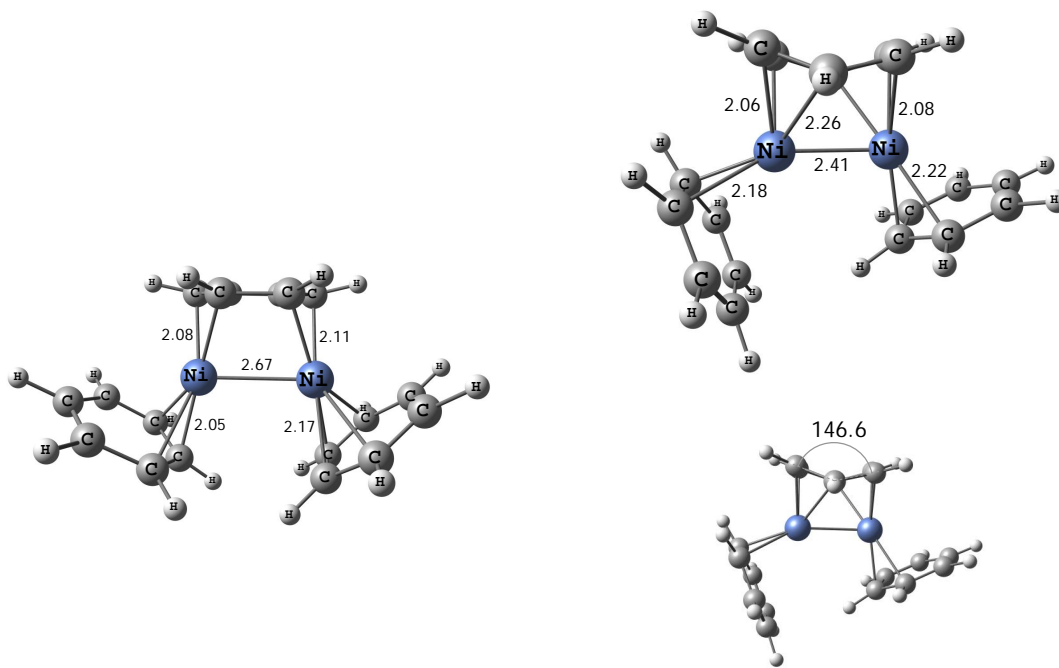
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  RB anión M = 4  
+19.9 kcal/mol



$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  MD anión  
-11.2 kcal/mol

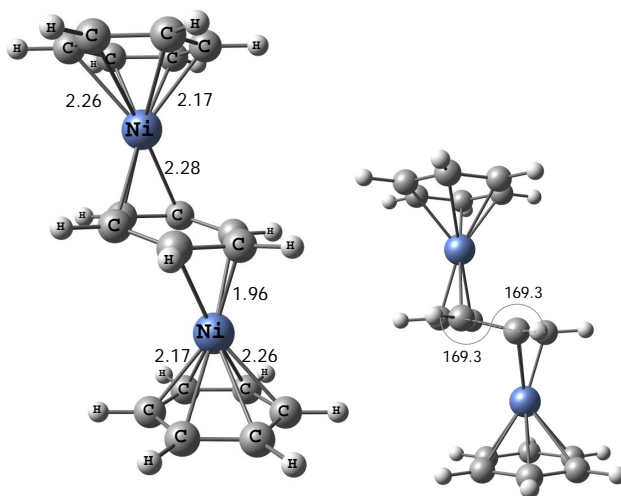
**Figura 21.** Estados de menor energía de  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  aniones.

El catión  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$  también es un doblete. El estado de mínima energía es de geometría tipo MD, la cual solo difiere 3.9 kcal/mol de la estructura tipo RB. El estado M = 4 RB, difiere 41.6 kcal/mol del estado de mínima energía, lo que demuestra la preferencia de estos sistemas por estados bajos de spin. La energía de ionización experimental obtenida por Kaya [7] es de alrededor de 126.8 kcal/mol, y la obtenida por este cálculo es de 119.2 kcal/mol (tabla 5).



$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  RB Cation  $M = 2$   
+124.2 kcal/mol

$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  RB Cation  $M = 4$   
+161.9 kcal/mol



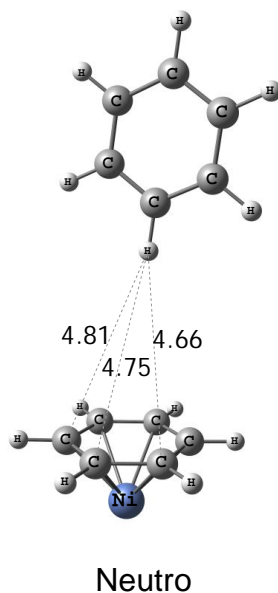
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  MD Cation  $M = 2$   
+120.3 kcal/mol

**Figura 22.** Estados de menor energía de  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  cationes.

### 3.2. Interacciones hidrogeno- $\pi$ , formación de la segunda capa de solvatación.

A pesar de que las interacciones de hidrogeno con la densidad electrónica del benceno son muy débiles, pueden contribuir a la explicación de los resultados experimentales y a ciertas desviaciones energéticas por parte de los cálculos teóricos. Estos bencenos que no interactúan directamente con el benceno, serán denominados como segunda capa de solvatación del níquel. Los bencenos que interactúan directamente con el níquel, mediante interacciones 3d- $\pi$ , son denominados primera capa de solvatación del níquel. Para estos casos se estudiarán los compuestos neutros y algunos iones. La convergencia de estos sistemas es muy complicada, razón por la cual se estudiaron pocos casos. Debido a la naturaleza de la interacción tipo hidrogeno- $\pi$ , la estimación de las energías de disociación está fuera del alcance de los cálculos teóricos, y por lo tanto los resultados presentados de energías de disociación para compuestos con interacciones hidrogeno- $\pi$  no son definitivos.

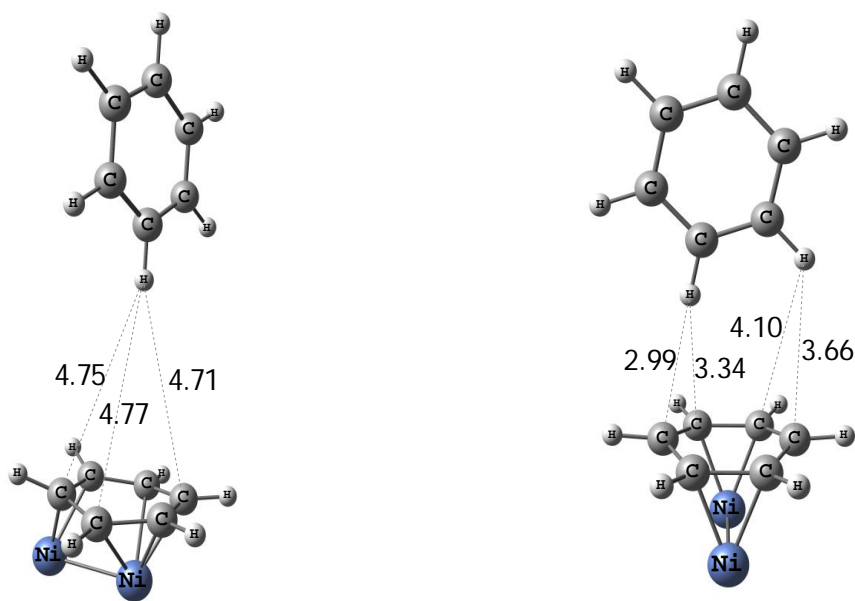
#### Estructuras con interacciones de hidrógeno para $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ y $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ .



**Figura 23.** Enlace de hidrogeno entre benceno y  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$  neutro y anión.

El compuesto  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$  puede reaccionar de dos maneras con otro benceno para dar lugar al  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , la primera da lugar al tradicional y bien conocido  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  RB, donde el níquel se enlaza al segundo benceno mediante una interacción tipo  $3d-\pi$ . La otra ruta de reacción es que el segundo benceno interactúe mediante una unión tipo hidrogeno- $\pi$ . Las distancias de enlace H-C van de 4.63 Å hasta 4.81 Å. La molécula  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$  no sufre alteraciones significativas, debido a que el enlace es muy débil. Esta estructura es alta en energía comparada a su isómero tipo sándwich, superándola por 28.6 kcal/mol, lo cual implica que esta molécula no es estable.

### Estructuras con interacciones de hidrogeno para $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ y $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$ .

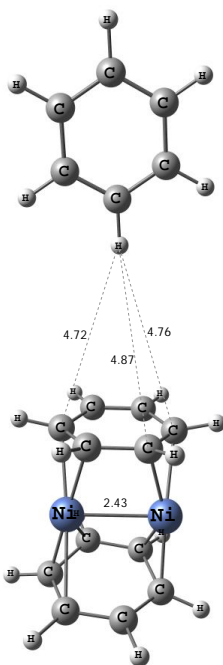


**Figura 24.** Enlace de hidrogeno entre benceno y  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  neutro y anión.

Este caso es muy interesante ya que los resultados teóricos de la afinidad electrónica con respecto a los estudios experimentales difieren abruptamente. Al agregar un electrón al neutro se incrementa la energía de enlace. La distancia níquel-níquel disminuye a comparación del neutro (figura 16). A diferencia del caso anterior, además de formarse un enlace relativamente fuerte, se forma un segundo enlace tipo hidrogeno- $\pi$ . La energía de disociación para el anión calculada es

relativamente alta para este tipo de interacción (2.47kcal/mol). Sería interesante repetir estos cálculos con una base más grande y con un método que describa con mayor precisión las interacciones hidrogeno- $\pi$ . Estas estructuras podrían explicar la alta afinidad electrónica obtenida en el experimento de Bowen [36]. La afinidad electrónica obtenida mediante estas estructuras es de 23.5 kcal/mol, tomando en cuenta que BPW91 subestima la afinidad electrónica del benceno, es una buena aproximación. Probablemente al momento de ionizar los compuestos  $Ni_n(C_6H_6)_m$ , por cuestiones cinéticas, el benceno prefiere enlazarse a las moléculas ionizadas por medio de enlaces tipo hidrogeno- $\pi$ .

### Estructuras con interacciones de hidrogeno para $Ni_2(C_6H_6)_3$ .



**Figura 25.** Enlace de hidrogeno entre benceno y  $Ni_2(C_6H_6)_2$  neutro.

Aunque no hay resultados experimentales para este caso, es muy interesante porque la primera capa de solvatación del níquel empieza a saturarse de benceno. Una tercera molécula interactuaría repulsivamente con las otras moléculas de benceno, o dicho de otra forma, habría impedimento estérico. Razón por la cual,

esta estructura es ligeramente más baja en energía (1.3 kcal/mol) comparada a su isómero, en el cual, la primera capa de solvatación está saturada.

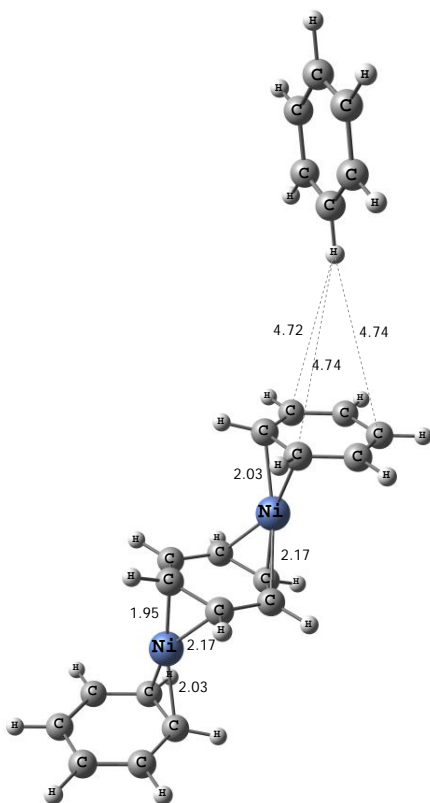
Los aniones son de especial interés, ya que el enlace H- $\pi$  se volvió más fuerte para el anión  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . Sin embargo, se tuvieron problemas de convergencia para ambos iones, por esta razón, no se reportan sus estructuras.

### **Estructuras con interacciones de hidrogeno para $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ .**

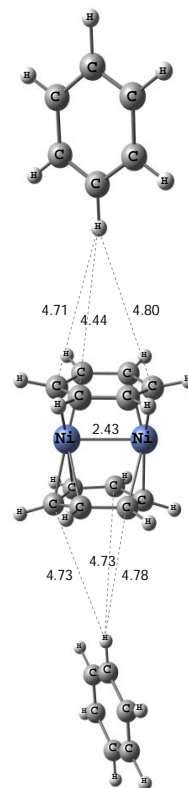
El  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  es un caso muy complicado, el cuarto benceno no se puede unir al níquel por impedimento estérico, a la primera capa de solvatación. Por lo tanto, se ve forzado a unirse a la segunda capa de solvatación.

Hay muchas posibles estructuras si se consideran este tipo de interacciones; sin embargo, la convergencia para estos sistemas es muy lenta, principalmente debido al número de átomos, y en última instancia, a la limitación de los métodos utilizados para describir las interacciones tipo Hidrogeno- $\pi$ . En el presente estudio solo se muestran 5 de ellas (figuras 26, 27 y 28).

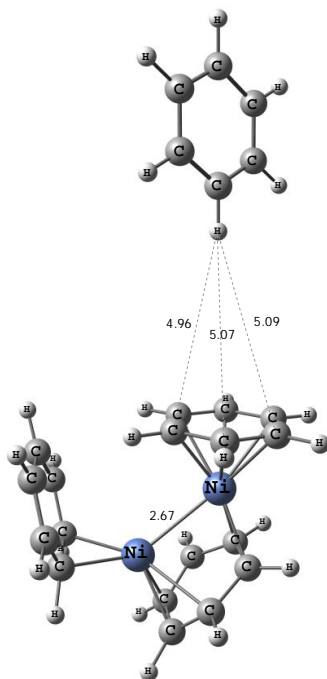
Se obtuvieron 3 geometrías distintas para las moléculas neutras. Se partió de las geometrías optimizadas de  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  y  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , a los cuales se les agregaron 2 y 1 benceno respectivamente. La estructura tipo MD es un triplete, y su energía es 30.1 kcal/mol más alta comparada a la de mínima energía. Es altamente probable que la estructura de mínima energía sea tipo MD  $M = 1$ , desafortunadamente, hasta la fecha no se ha logrado la convergencia de este cálculo computacional. Para los estados  $M = 1$ , hay 2 configuraciones estructurales probables (figura 26). En la primera el tercer y cuarto benceno se enlazan en una segunda capa de solvatación al sándwich  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  ( $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  A RB), y en la segunda el cuarto benceno se enlaza a la estructura tipo RB  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  ( $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  B RB). Estas dos estructuras difieren en energía 1.3 kcal/mol, siendo la de mínima energía, la que satura la segunda capa de solvatación ( $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  A RB). Este resultado se debe a las interacciones repulsivas entre bencenos, que existen en  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , interacciones que son más débiles en la estructura  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ .



$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  RB M = 3



$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  A RB M = 1



$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  B RB M = 1

**Figura 26.** Enlace de hidrogeno entre benceno y  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  MD y RB neutros, y dos bencenos y  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  neutro.



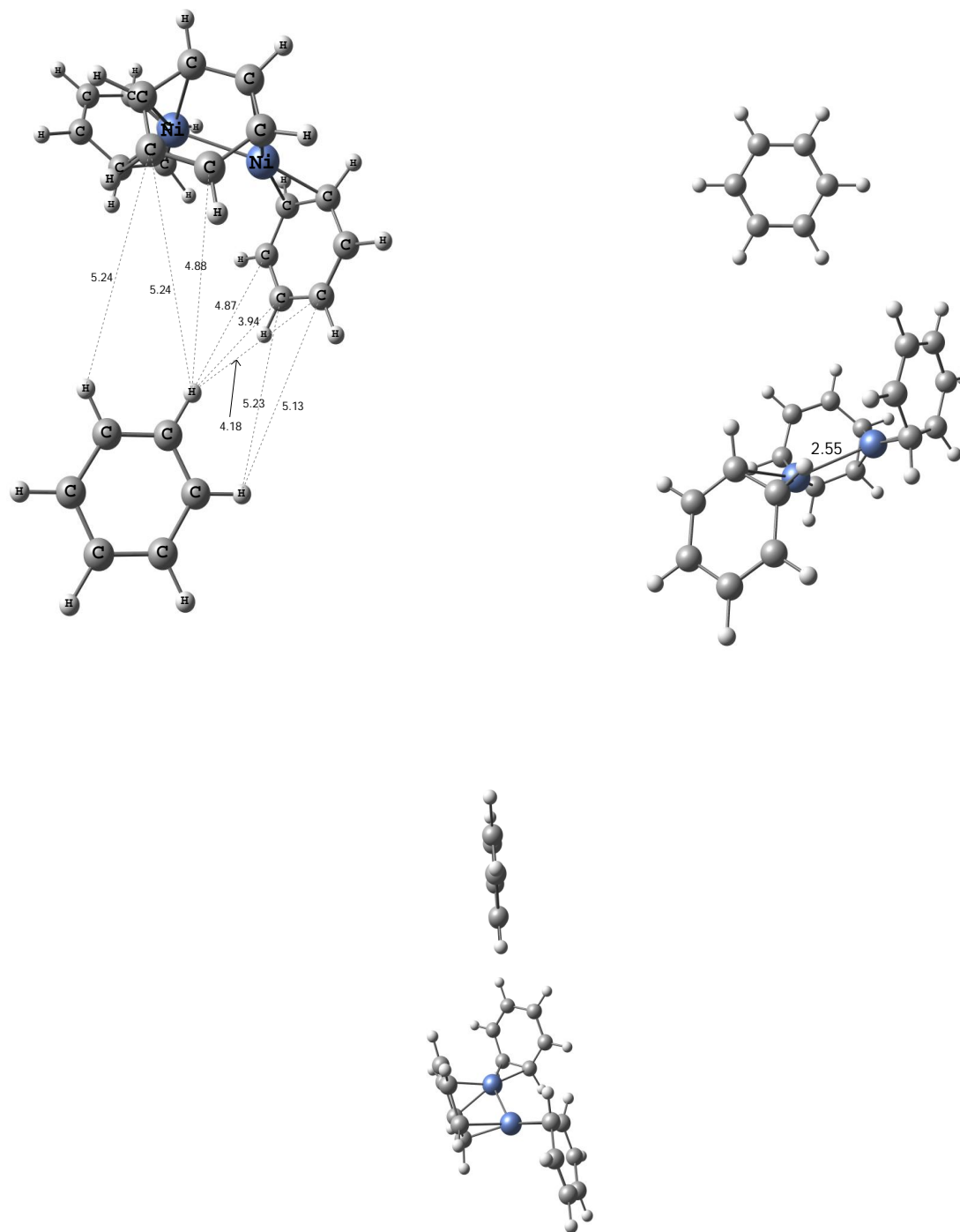
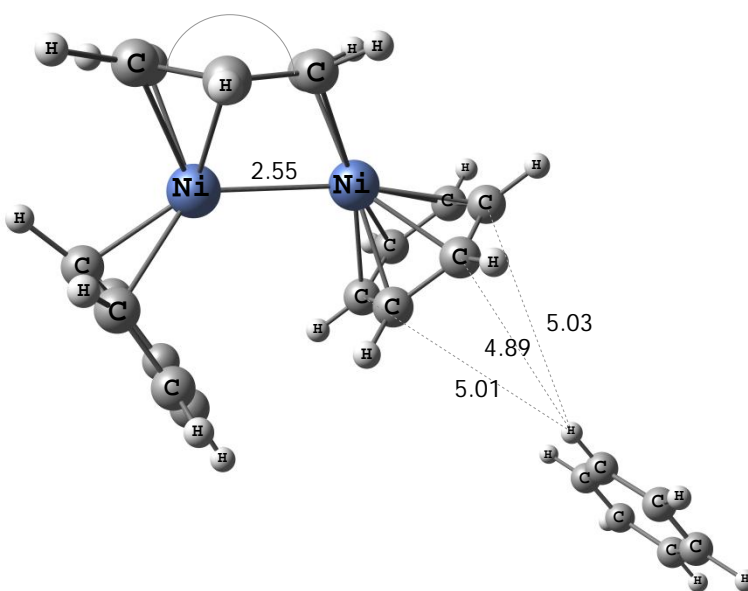


Figura 27.  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  RB anión.

La estructura del catión RB es muy similar a la del neutro, en la cual el benceno de la segunda capa se enlaza al benceno  $\eta^6$ . Este es la única estructura para catión obtenida hasta la fecha.

El resultado obtenido para el anión fue algo sorprendente, la geometría resultante es poco usual (figura 27). Al igual que en el compuesto  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , 2 hidrógenos interactúan con la densidad electrónica  $\pi$  del benceno, salvo que en este caso, uno de los hidrógenos interactúa con 2 bencenos. La afinidad electrónica es 17.1 kcal/mol y la energía de ionización 124.1 kcal/mol, la cual se encuentra dentro del rango experimental [7].

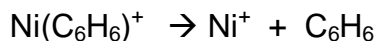


**Figura 28.**  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  RB catión.

### 3.3. Energías de disociación.

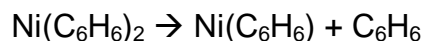
Una de las propiedades fundamentales de los complejos metal-benceno son sus energías de disociación. La síntesis química puede producir complejos eficientemente cuando están cerca de la configuración de 18 electrones, pero la química de iones metálicos no tiene limitaciones en cuanto al tipo de complejos que pueden ser producidos. Debido a esto, se han empleado diferentes metodologías a lo largo de varios años para intentar determinar las energías de disociación de estos compuestos.

Restando las energías de los estados de mínima energía del Ni y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> del Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), la energía de disociación, D<sub>0</sub>, con corrección de energía del punto cero (ZPE), una energía de 37.4 kcal/mol fue obtenida; revelando que los enlaces Ni-C son débiles, teniendo cada uno una energía de enlace de 6.2 kcal/mol. Pandey y colaboradores [47] reportaron una energía D<sub>0</sub> de 39.2 kcal/mol, y experimentalmente se sabe que la energía de disociación D<sub>0</sub> se encuentra en el rango de 20.1 kcal/mol a 30 kcal/mol. Se sabe que BPW91 sobreestima las energías de disociación y por lo tanto estos resultados son esperados. La energía de ionización y afinidad electrónica del átomo de níquel son mayores a la de la molécula de benceno, y por esta razón en la disociación de las moléculas ionizadas, el producto de disociación cargado siempre contendrá níquel. El catión Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup> se disocia de la siguiente manera:

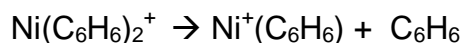


Para esta disociación se ha obtenido anteriormente, teóricamente [47], una energía de disociación D<sub>0</sub> = 75.2 kcal/mol y experimentalmente 58.1 kcal/mol [26], mediante estos cálculos se obtuvo una energía de 73.8 kcal/mol. La energía es más alta con respecto a la del neutro, esto significa que los enlaces Ni-C se vuelven más fuertes al remover un electrón. Ambos resultados teóricos sobreestiman la energía de disociación. De manera análoga al catión, el anión se disocia en Ni<sup>-</sup> y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, obteniendo de esta forma teóricamente una energía D<sub>0</sub> de 16.6 kcal/mol.

La energía de disociación para  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  es obtenida mediante el siguiente esquema:



Obteniendo como resultado 28.6 kcal/mol. Esto significa que el segundo benceno está unido al níquel mas débilmente, y este es un resultado esperado ya que mediante la optimización de la geometría se aprecia que el níquel está unido solo a 2 carbonos de uno de los bencenos, probablemente ese benceno es el que se une al  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$ . La reacción de disociación del catión  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$  es la siguiente:



Se obtuvo una energía  $D_0 = 38.5$  kcal/mol. Según los experimentos [26] la energía de disociación para este compuesto es 35.1 kcal/mol, la cual está debajo de esta aproximación. Al igual que en el caso neutro, la adición de un segundo benceno debilita el enlace Ni-  $(\text{C}_6\text{H}_6)$ . La energía  $D_0$  para  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$  es 20.5 kcal/mol, a diferencia del neutro y el catión, en el caso del anión el enlace Ni-C se vuelve más fuerte mediante la adición de otro benceno.

Para las moléculas que contienen 2 átomos de níquel se consideraran diferentes rutas de reacción. El primer caso es el complejo  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , en la primer ruta se partirá de la energía del dímero de Níquel para calcular la energía de disociación de  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , mediante el siguiente esquema:



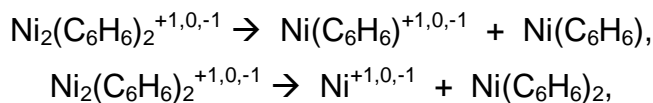
Para este caso se obtuvo una energía de disociación  $D_0 = 26.3$  kcal/mol, es más pequeña comparada al  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$ . Por lo tanto, agregar un Níquel a  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$  debilita el enlace Ni-C. Para  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$  y  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  se obtuvieron energías de disociación  $D_0 = 23.1$  kcal/mol y  $D_0 = 52.1$  kcal/mol respectivamente. En este caso y en casos subsecuentes es complicado saber cuál es la energía de cada enlace Ni-C debido a que cada níquel interactúa de diferente manera con cada carbono, mediante este método no es posible saber la energía con la que esta enlazado el

níquel a cada carbono. Como una aproximación sencilla, el enlace carbono-níquel para el caso del dímero en paralelo sería 6.6 kcal/mol, 5.8 kcal/mol y 13.0 kcal/mol para el neutro anión y catión respectivamente. Y para el caso del dímero perpendicular sería 4.4 kcal/mol, 3.7 kcal/mol y 8.5 kcal/mol, para el neutro, anión y catión respectivamente. Aparentemente el enlace Ni-C es más fuerte para el caso del dímero en paralelo. La segunda ruta de reacción es la siguiente:



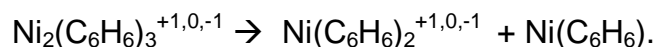
Las energías de disociación obtenidas para esta ruta de reacción, son más grandes que las de la primera, lo que significa que el enlace Ni-Ni es más fuerte que el enlace Ni-C; ver tabla 6.

La energía necesaria para desprender un benceno del  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  es 47.0 kcal/mol, ésta es más grande que la necesaria para desprender un benceno del dímero de níquel. Esto significa que los enlaces se vuelven más fuertes al agregar un benceno a  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ . La energía  $D_0$  para el catión  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$  es 68.7 kcal/mol, y para el anión  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$  es 38.3 kcal/mol. Estos resultados indican que el compuesto organometálico  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  es muy estable y que el dímero de níquel absorbe adecuadamente 2 bencenos. Las otras posibles rutas de reacción son (las energías se muestran en la tabla 6):

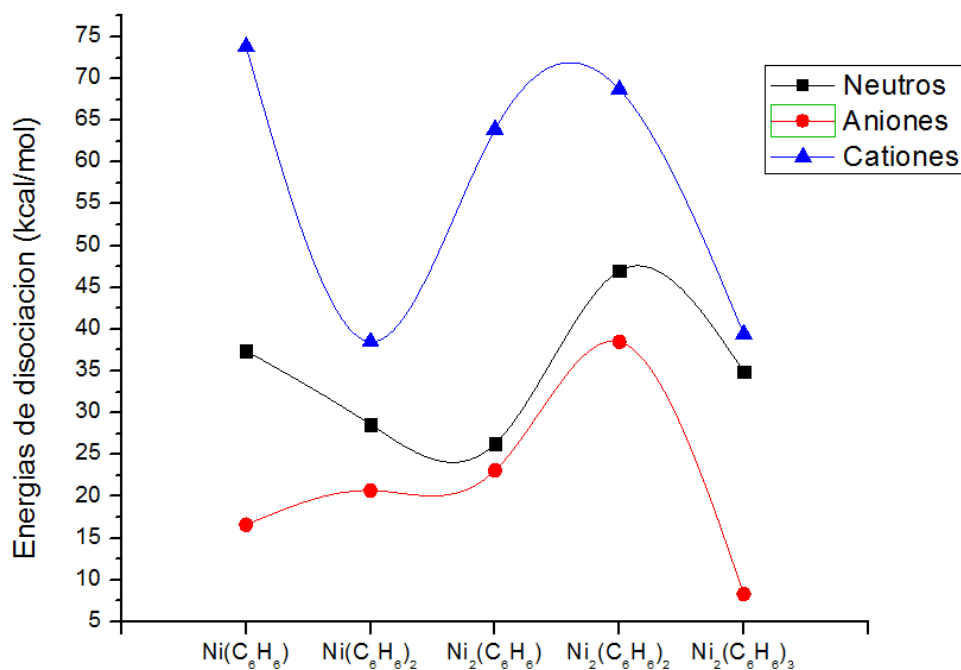


Las energía de disociación para la primera ruta de disociación de  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  MD es más baja que para los compuestos con un número de bencenos menor a 3, para el neutro se obtuvo una energía  $D_0 = -1.0$  kcal/mol. Esto indica que los enlaces se vuelven más débiles, debido principalmente a las interacciones repulsivas entre bencenos. Por otro lado, para la estructura tipo MD se obtiene que la energía de disociación es 34.8 kcal/mol, lo que indica que la estructura MD es más estable que la estructura RB. Para el anión y el catión también la energía de disociación

es muy baja ( $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^-$  RB  $D_0 = 5.3$  kcal/mol, para  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$  MD  $D_0 = 39.4$  kcal/mol. De todo esto se deduce que, el número límite de bencenos absorbidos por el níquel, en la primera capa de solvatación es 3. Otra ruta de disociación considerada es (las energías se muestran en la tabla 6):



A pesar de que el dímero de níquel solo absorbe 3 bencenos. Como se discutió en la sección anterior, el complejo organometálico  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  aun puede absorber bencenos, mediante la formación de enlaces tipo  $\pi$ -hidrogeno. Las energías de disociación tipo  $\pi$  son muy pequeñas, y son difíciles de aproximar teóricamente, ya que este tipo de enlaces son muy débiles (<5kcal/mol).



**Figura 29.** Energías de disociación para los compuestos organometálicos  $\text{Ni}_m(\text{C}_6\text{H}_6)_n$ , ( $m=1,2$  y  $n=1,2,3,4$ ).

**Tabla 6.** Energías de disociación para los compuestos organometálicos neutros y cargados  $\text{Ni}_m(\text{C}_6\text{H}_6)_n$ , ( $m = 1,2$  y  $n = 1,2,3,4$ ).

	Ruta	Carga	$D_e$ teórica (kcal/mol)	$D_e$ exp. (kcal/mol) Ref. 45
$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^{+1,0,-1}$	$\text{Ni}^{+1,0,-1} + \text{C}_6\text{H}_6$	0	37.4	58.1 (0.11)
		-1	16.6	
		1	73.8	
$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{+1,0,-1}$	$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^{+1,0,-1} + \text{C}_6\text{H}_6$	0	28.6	35.1 (0.12) 39.2
		-1	20.7	
		1	38.5	
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^{+1,0,-1}$	$\text{Ni}_2^{+1,0,-1} + (\text{C}_6\text{H}_6)$	0	26.3	
		-1	23.1	
		1	63.9	
	$\text{Ni}^{+1,0,-1} + \text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$	0	46.8	
		-1	40.6	
		1	92.5	
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{+1,0,-1}$	$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^{+1,0,-1} + \text{C}_6\text{H}_6$	0	47.0	>50.0
		-1	38.5	
		1	68.7	
	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^{+1,0,-1} + \text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$	0	56.3	
		-1	61.3	
		1	75.9	
	$\text{Ni}^{+1,0,-1} + \text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	0	65.0	
		-1	50.3	
		1	121.1	
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^{+1,0,-1}$	$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{+1,0,-1} + \text{C}_6\text{H}_6$	0	34.9 (MD) -1.0 (RB)	
		-1	5.3 (RB) 8.3 (MD)	
		1	39.4 (MD) 8.8 (RB)	
	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{+1,0,-1} + \text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$	0	31.4 (MD)	
		1	50.0 (MD)	

### 3.4. ANÁLISIS VIBRACIONAL.

La espectroscopia infrarroja es una de las herramientas más comunes para el análisis estructural molecular, y por lo tanto se espera que sea extremadamente importante para la determinación de las estructuras y las configuraciones enlazantes de los complejos metal-benceno. Sin embargo, los métodos para determinar los espectros infrarrojos sufren de varias deficiencias, y como consecuencia el espectro obtenido no es de buena calidad. Los estudios teóricos reproducen con bastante precisión el espectro infrarrojo y ayuda a la asignación de bandas de los distintos modos vibracionales.

Los espectros para complejos cargados y neutros se muestran en las figuras 30 a 35. Para el benceno las bandas activas típicas en el espectro infrarrojo fueron  $661, 1034$  y  $1471 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a la flexión C-H fuera del plano ( $\nu_{11}$ ), flexión C-H ( $\nu_{18}$ ), y al los modos vibracionales de distorsión del anillo ( $\nu_{19}$ ) respectivamente. Son ligeramente más pequeñas que las obtenidas experimentalmente  $673, 1038$  y  $1486 \text{ cm}^{-1}$ . El elongamiento C-H asimétrico ( $\nu_{20}$ ) activo del espectro infrarrojo se ubica en  $3121 \text{ cm}^{-1}$ . El elongamiento C-H simétrico prohibido del espectro infrarrojo corresponde a la frecuencia más alta,  $3132 \text{ cm}^{-1}$ . Al igual que en el caso de los compuestos  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$  [37], del espectro infrarrojo emergen tres principales características (1) presentan bandas cercanas al benceno aislado, (2) algunas resonancias IR de benceno se vuelven activas en la simetría reducida de los complejos, y (3) algunos modos vibracionales activos se vuelven inactivos en los complejos.

Existen pocos estudios experimentales de espectroscopia de infrarrojos para los complejos  $\text{Ni}_2\text{-C}_6\text{H}_6$ . Debido a la gran cantidad de compuestos que forma el níquel con el benceno y a la complejidad de estos estudios, aun no se han estudiado por completo. De los compuestos presentados en el presente estudio solo 2 de ellos han sido estudiados por espectroscopia infrarroja por Duncan [51,80]:  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  y  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ . Para la banda que pertenece al elongamiento CH se obtuvieron dos frecuencias para  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ ,  $3099 \text{ cm}^{-1}$  y  $3093 \text{ cm}^{-1}$ ; para  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$  se obtuvo una frecuencia de  $3099 \text{ cm}^{-1}$  [51]. Para estos cationes las frecuencias calculadas fueron



3148 $\text{cm}^{-1}$  y 3149 $\text{cm}^{-1}$ . Las frecuencias experimentales para la banda  $\nu_{11}$  y  $\nu_{19}$  para  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  son 744 $\text{cm}^{-1}$  y 1444 $\text{cm}^{-1}$  respectivamente; para  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$  son 732 $\text{cm}^{-1}$  y 1469 $\text{cm}^{-1}$  respectivamente [80]. La banda  $\nu_{18}$  según el espectro infrarrojo obtenido experimentalmente es inactiva [80], lo cual concuerda con los resultados teóricos. Las desviaciones de estas dos bandas con respecto al experimento son muy pequeñas (máximo 23 $\text{cm}^{-1}$ ). Por lo que se puede decir que estos espectros IR obtenidos teóricamente representan adecuadamente los sistemas reales. Con respecto a la banda  $\nu_{11}$  para cationes y neutros, en todos los casos se desplaza al azul 106, 75, 65, 55, 66  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$ ,  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ,  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  y  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  respectivamente. Esto significa que el enlace C-H se vuelve más fuerte debido se necesita más energía para que ocurra este tipo de vibración. Las bandas de mayor energía que se observan cerca de la banda  $\nu_{11}$  pertenecen a un modo de vibración que no está presente en la molécula de benceno, y éste corresponde al del hidrogeno fuera del plano asimétrica.

En general para los aniones la contribución más importante al espectro IR son las de la banda  $\nu_{20}$ , con excepción del  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ , en el cual si hay contribución importante de las otras bandas. A pesar de tener una contribución menor, los otros modos de vibración son significativos a excepción del  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ . Con respecto a las otras bandas, para los aniones, no se puede generalizar ya que cambia dependiendo de la molécula. Para  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^-$  todas las bandas se desplazan hacia el rojo con respecto a las bandas del benceno 29,46,141 y 36 $\text{cm}^{-1}$  de  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  y  $\nu_4$  respectivamente, lo que implica que todos los enlaces se vuelven más débiles, esto concuerda con el hecho de que las energías de disociación son más pequeñas para los aniones. Hay una banda de intensidad apreciable además de la principal en el anión  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$ , la que corresponde a  $\nu_{18}$ , estas dos bandas se desplazan hacia el rojo; sin embargo, debido a que las intensidades no son tan grandes, el enlace no se debilita tanto con respecto al neutro a comparación de  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ . Los modos de vibración  $\nu_{11}$  y  $\nu_{20}$  se desplazan hacia el rojo 16 y 30  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente para  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$ ,  $\nu_{19}$  se divide en 2: una se desplaza hacia el azul y otra hacia el rojo. La banda  $\nu_{18}$  se desplaza hacia el azul. Para el caso

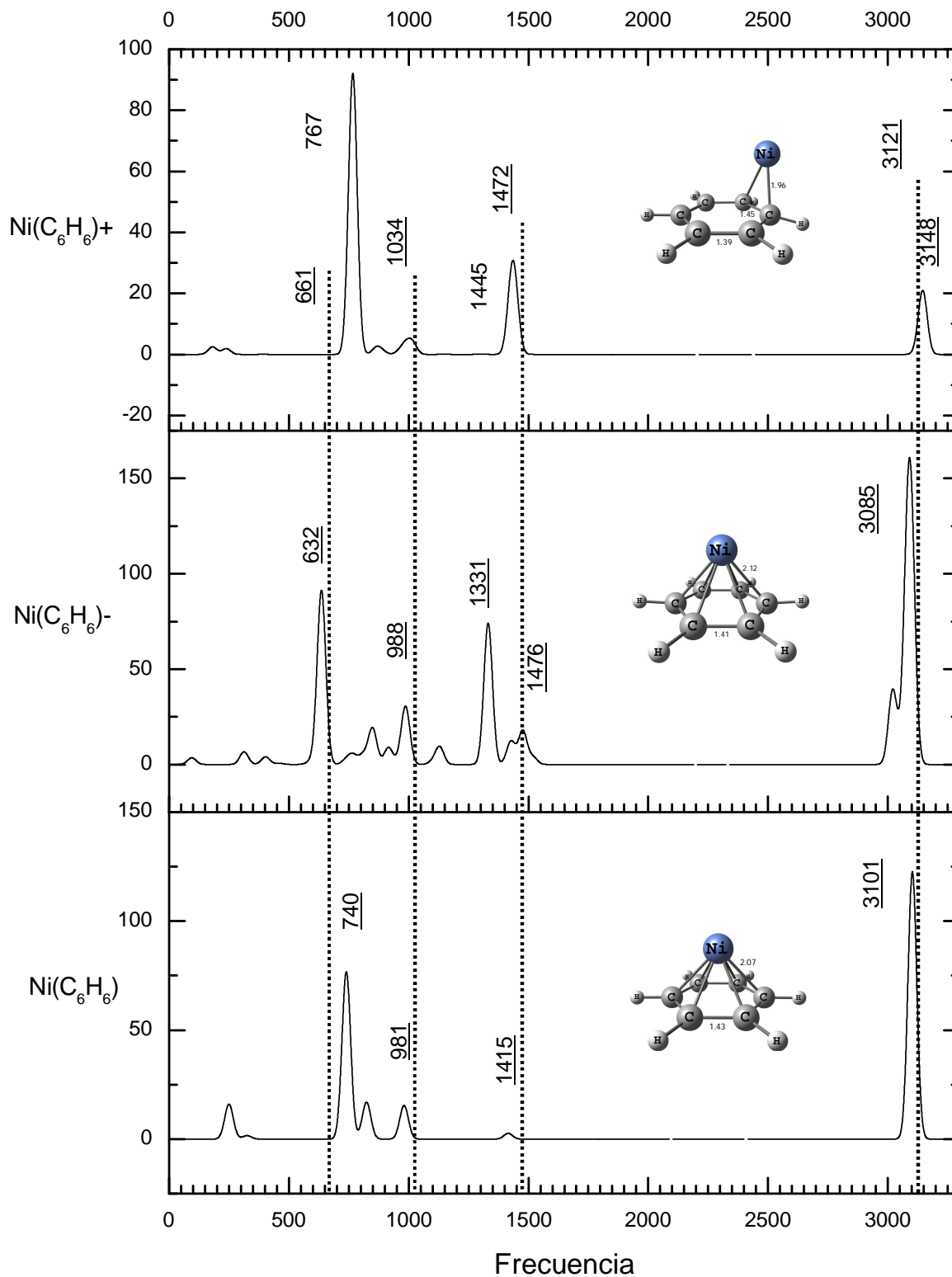
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^-$  todas se desplazan hacia el rojo, excepto una pequeña banda que corresponde al modo de vibración  $\nu_{11}$ .

Este tipo de tendencias ha sido discutido anteriormente [81,84]. Cuando un metal de transición se enlaza al benceno, hay una donación  $\sigma$  de densidad electrónica de la nube molecular tipo  $\pi$  a los orbitales vacíos del metal, y también hay enlaces de los orbitales ocupados del metal hacia los orbitales moleculares de antienlace. Estos efectos los cuales son análogos a esos vistos para complejos metal-olefinas y metal carbonílicos, constituyen el modelo bien conocido de Dewar-Chat-Duncanson para los enlaces tipo  $\pi$  [85-87].

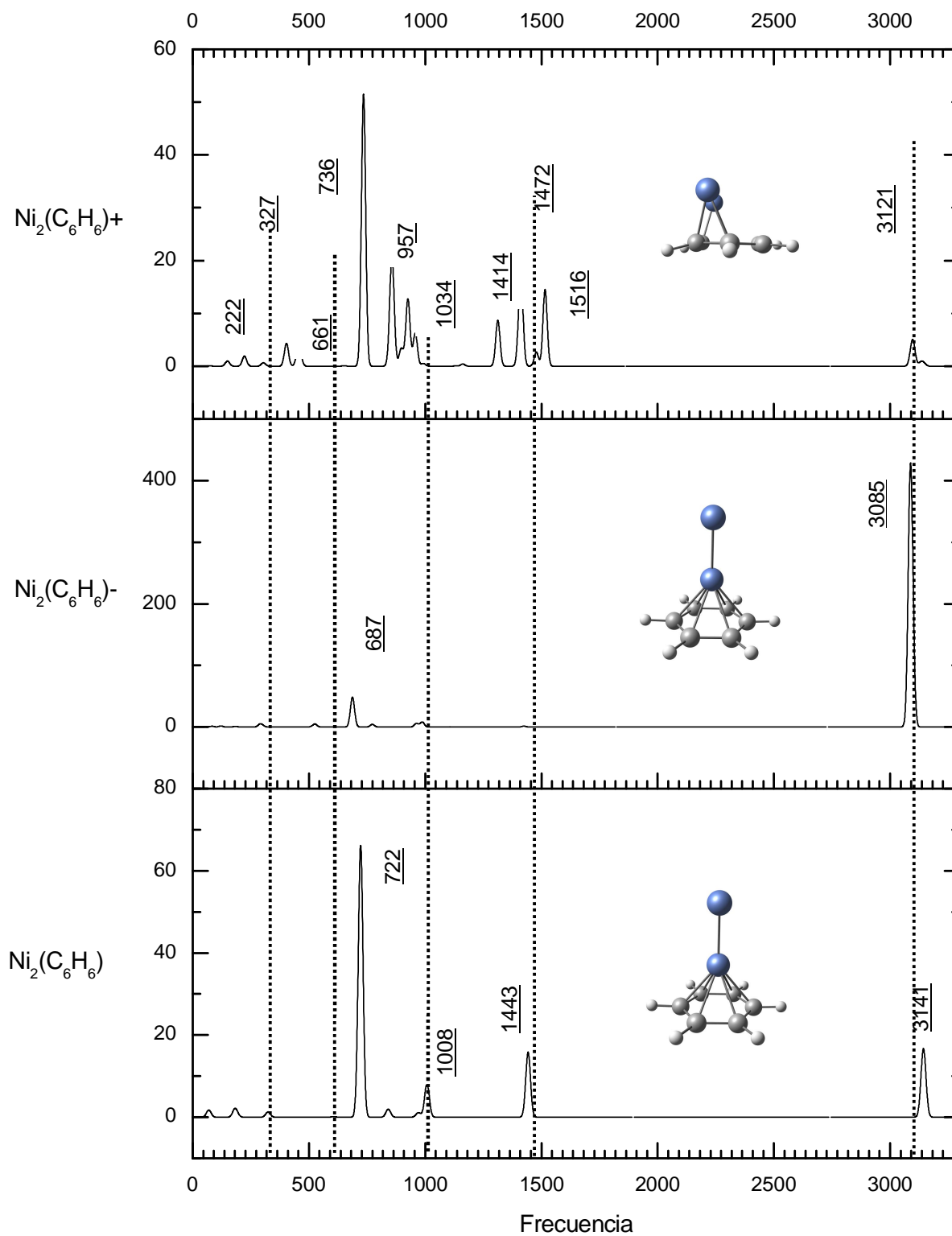
Con respecto a la banda activa cercana a la vibración del dímero de níquel, esta se debe a otro modo vibracional, que consiste en el desplazamiento del dímero de níquel en forma perpendicular al plano de los bencenos. Esta contribución es importante para el caso del  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$  y  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . El elongamiento níquel-níquel se desplaza alrededor de  $100 \text{ cm}^{-1}$  hacia el rojo y no es activo, esto es debido que el enlace níquel-níquel se debilita por la formación de enlaces Ni-C.

La banda que corresponde al elongamiento C-H asimétrico se vuelve menos activa para el caso de los cationes. Al remover un electrón de una molécula neutra, el enlace Ni-C se vuelve más fuerte y esto hace que se dificulte este modo vibracional, esto lo comprueba comparando sus energías de disociación (las energías de disociación de los cationes son más altas).

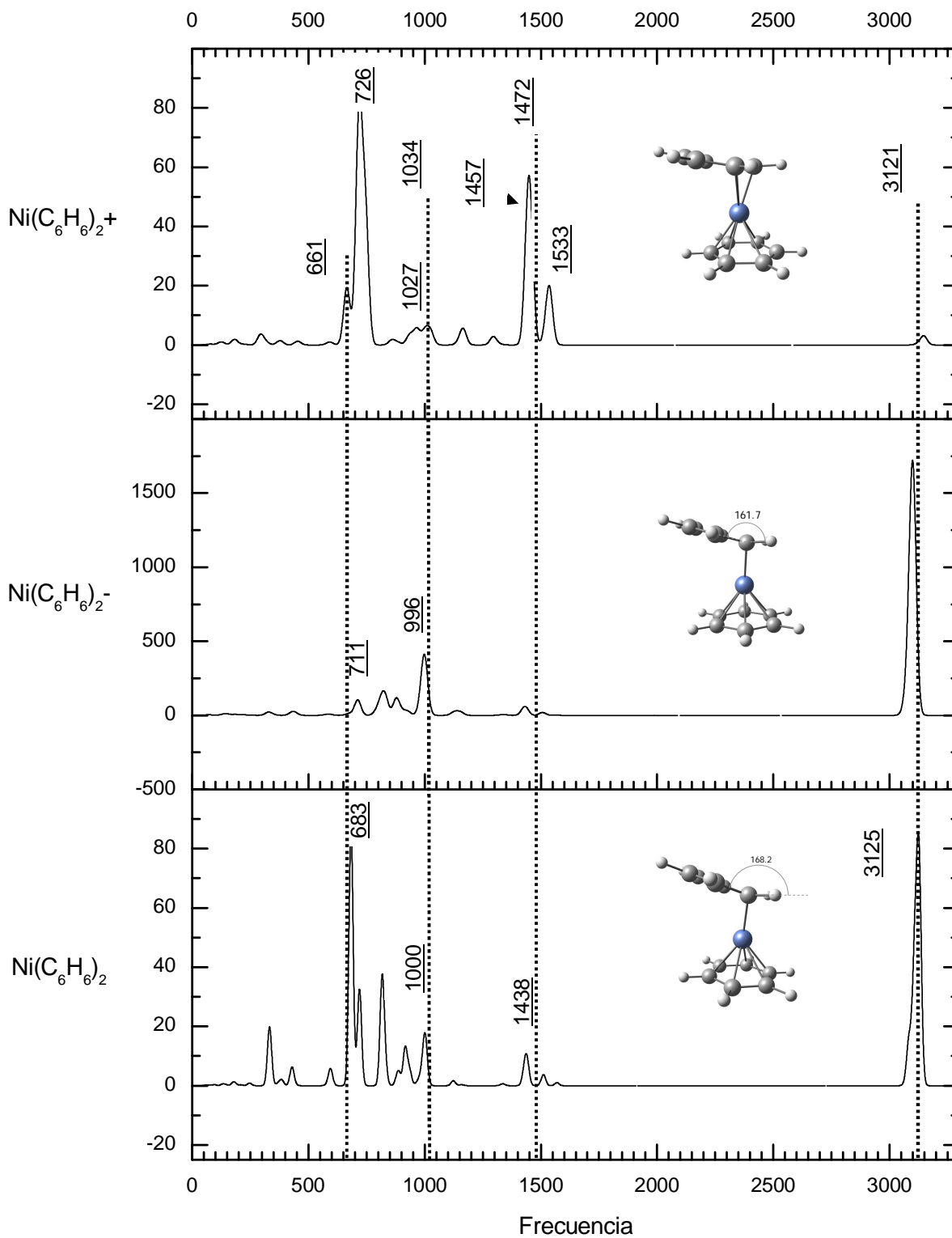
El espectro vibracional para  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  refleja la naturaleza de sus interacciones, hay bandas que coinciden perfectamente con los modos vibracionales del benceno puro; estas bandas pertenecen al benceno que está unido mediante un enlace tipo  $\pi$ -hidrogeno. Este benceno no interactúa con el níquel y está unido muy débilmente, razón por la cual, las frecuencias para este benceno son casi las mismas del benceno puro.



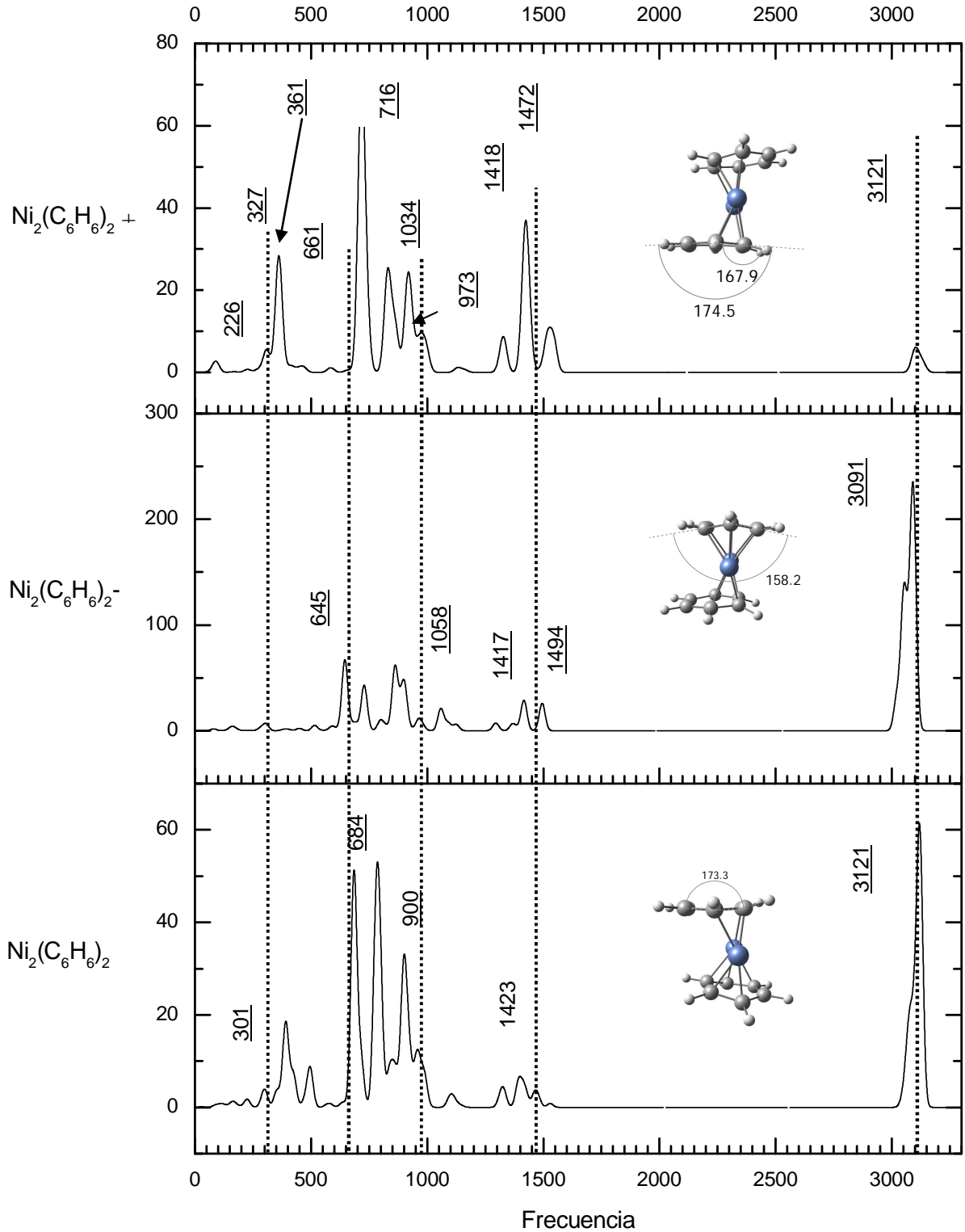
**Figura 30.** Espectro infrarrojo para  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$ , las líneas punteadas representan los modos de vibración del benceno puro.



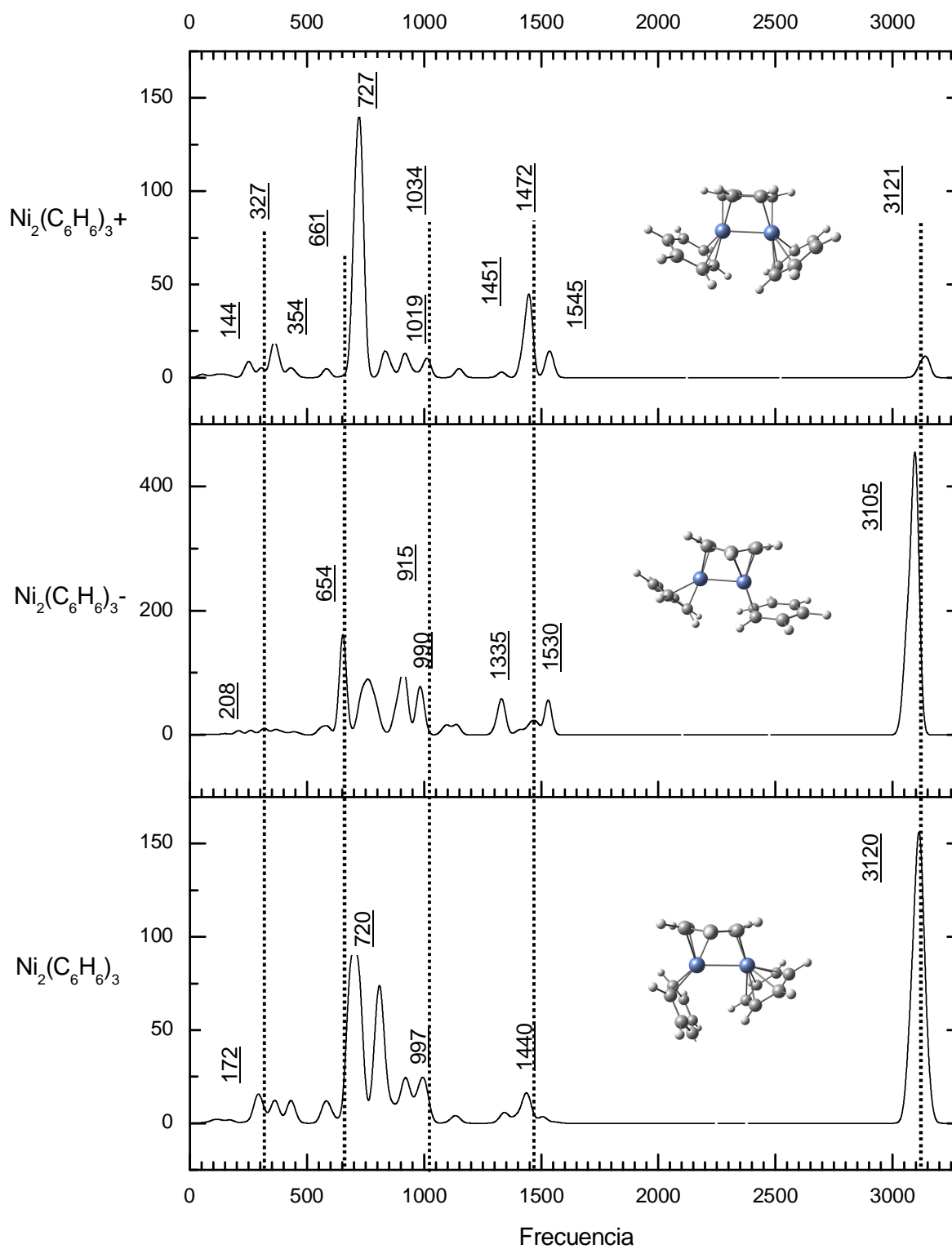
**Figura 31.** Espectro infrarrojo para  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ ,  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ ,  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , las líneas punteadas representan los modos de vibración teóricos del benceno y dímero de níquel aislados.



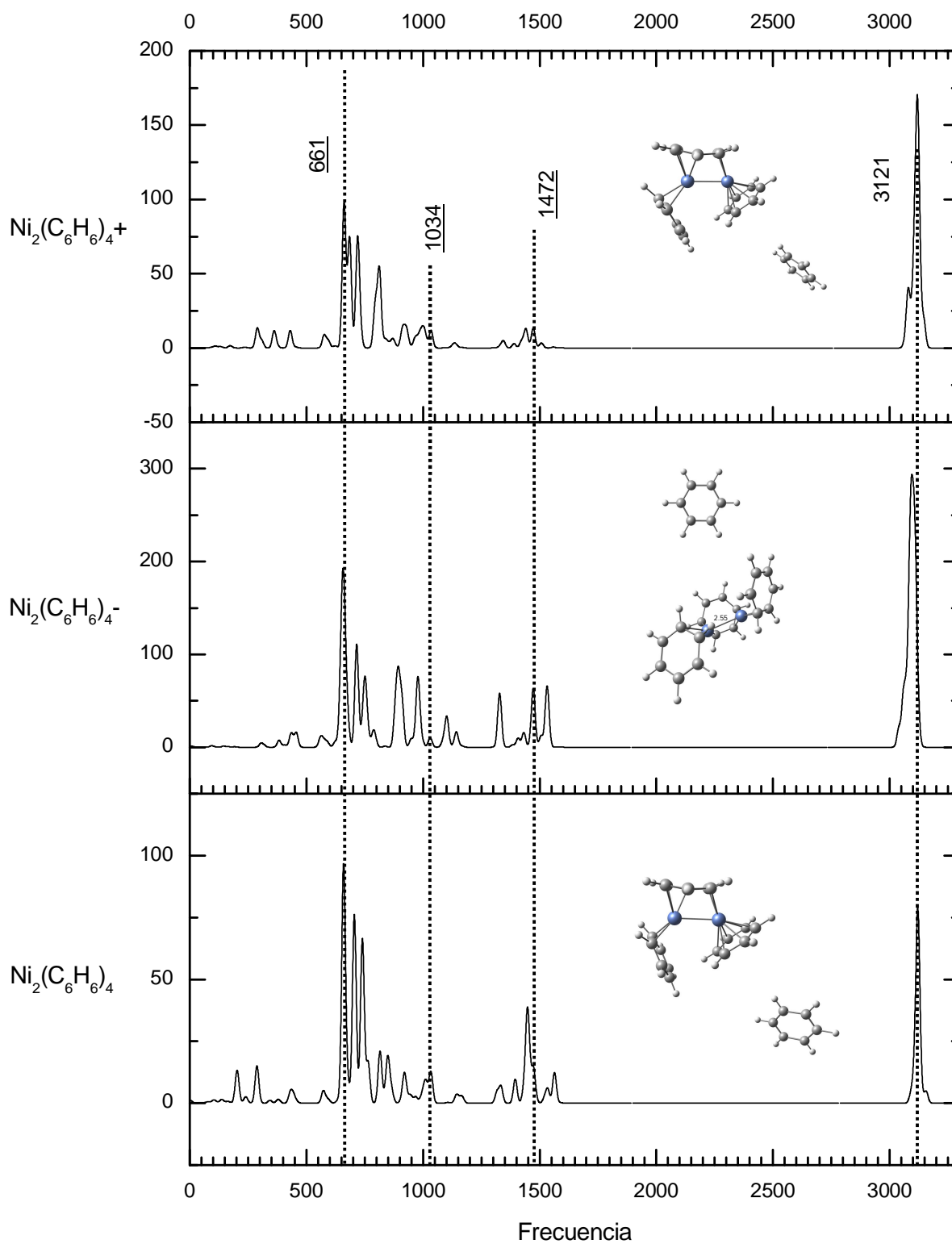
**Figura 32.** Espectro infrarrojo para  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , las líneas punteadas representan los modos de vibración teóricos del benceno aislado.



**Figura 33.** Espectro infrarrojo para  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ ,  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$ ,  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , las líneas punteadas representan los modos de vibración teóricos del benceno aislado.



**Figura 34.** Espectro infrarrojo para  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$ ,  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^-$ ,  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , las líneas punteadas representan los modos de vibración teóricos del benceno aislado.



**Figura 35.** Espectro infrarrojo para  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ , las líneas punteadas representan los modos de vibración teóricos del benceno aislado.



#### 4. CONCLUSIONES.

Las geometrías de mínima energía de  $\text{Ni}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  ( $n = 1,2$  y  $m = 1,2,3$ ) neutros y cargados, y  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  neutros fueron determinadas por medio de cálculos realizados con el método BPW91/6-311++G(2d,2p).

Las energías de ionización teóricas obtenidas para los compuestos  $\text{Ni}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  ( $n = 1,2$  y  $m = 1,2,3,4$ ) concuerdan con los datos experimentales.

Con respecto a sus características magnéticas, los compuestos organometálicos neutros  $\text{Ni}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  ( $n = 1,2$  y  $m = 1,2,3,4$ ) son sistemas de capa cerrada ( $M = 1$ ), excepto  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  que es un triplete. La configuración de spin de los compuestos organometálicos cargados  $\text{Ni}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m^{\pm 1}$  ( $n = 1, 2$  y  $m = 1, 2, 3, 4$ ) son para todos  $M = 2$ .

En cuanto a polaridad, las moléculas estables más polares son:  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$  y  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ .

Los aniones  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^-$  y  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$  no son estables, debido a que sus afinidades electrónicas son muy pequeñas, siendo negativa en el caso de la molécula  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$ .

Las moléculas  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$  y  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^-$  poseen dos geometrías que compiten una con coordinación  $\eta^2$  y otra con coordinación  $\eta^6$ , el catión  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$  es  $\eta^6$ . En general, estos compuestos son asimétricos; esto se debe, en gran parte, a que la capa de valencia del níquel está casi llena. Para  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  la configuración estructural de mínima energía es de tipo RB, tanto para la molécula neutra como para los iones, superando a sus respectivos isómeros por más de 20 kcal/mol. La estructura de mínima energía para  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  es MD, a pesar de que sus isómeros tipo RB son cercanos en energía, el hecho de que no se observen aniones  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^-$  en el espectro de masas y su baja afinidad electrónica (0.35eV), asegura que la estructura preferida para esta molécula es MD.

La primera capa de solvatación se satura con tres moléculas de benceno. La tercera molécula es absorbida débilmente debido a la repulsión electrostática entre bencenos, para las estructuras tipo RB. Las energías de disociación para el primer

y segundo benceno son altas, mientras que para el tercer benceno es muy pequeña. Anteriormente se habían obtenido 5 estructuras dentro de un rango de 11.2 kcal/mol, en el presente trabajo, se obtuvo una estructura no reportada que se encuentra dentro de este rango. Estos hechos demuestran, la gran capacidad del níquel para absorber benceno.

La unión de benceno a la segunda capa de solvatación probablemente contribuye considerablemente a la explicación de los estudios experimentales de compuestos tipo metal-benceno, ya que se pueden formar múltiples enlaces hidrogeno- $\pi$ , y por lo tanto, se pueden formar moléculas estables.

Los espectros infrarrojos obtenidos por el método BPW91/6-311++G(2d,2p) para  $Ni_1(C_6H_6)_1$  y  $Ni_1(C_6H_6)_2$  son buenos en comparación a los obtenidos experimentalmente, los errores obtenidos son pequeños; adicionalmente para todos los casos se obtuvieron frecuencias no imaginarias, con excepción de los iones  $Ni_2(C_6H_6)_4$ , en los cuales se obtuvieron frecuencias imaginarias muy pequeñas ( $<10$ ), que no contribuyen considerablemente en el cálculo de la energía vibracional. Por lo tanto las estructuras reportadas son reales. Del espectro infrarrojo se puede concluir, que los enlaces se debilitan al agregar un electrón y que la energía de unión aumenta al remover un electrón.

Para el espectro de masas de cationes los picos se pueden asignar de la siguiente manera: la baja intensidad del pico que corresponde a  $Ni(C_6H_6)$ , se debe a que esta especie no satisface la regla de los 18 electrones. Adicionalmente, presenta un centro metálico reactivo con un impedimento estérico nulo, y como consecuencia reacciona fácilmente con otro benceno, dando lugar al complejo tipo sándwich,  $Ni(C_6H_6)_2$ , altamente estable y que satisface la regla de los 18 electrones.

$Ni_2(C_6H_6)_1$  no se observa en el espectro de masas debido que cada átomo de níquel puede reaccionar con una molécula de benceno, además, debido a que la molécula está cargada positivamente atrae fácilmente más moléculas de benceno.  $Ni(C_6H_6)_2$  es la especie más abundante porque el número máximo de bencenos en la primera capa de solvatación para 1 átomo de níquel es 2 y porque cumple la

regla de los 18 electrones. Para  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , la especie predominante es de estructura tipo RB. La especie predominante para el compuesto organometálico  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  es de estructura tipo MD, la cual es más estable que la estructura RB, esto es debido principalmente a la repulsión electrostática entre las moléculas de benceno en la estructura tipo RB.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, implican que la razón de que se obtengan afinidades electrónicas altas experimentalmente en comparación a las afinidades electrónicas obtenidas teóricamente, es debido a que al ionizar las moléculas neutras, se forman compuestos de alta energía. Por lo tanto el pico en el espectro de masas de aniones que corresponde a la especie  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_1^-$  representa principalmente a la especie  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_1^-$  C (figura 14). En cuanto al pico que corresponde al compuesto organometálico  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$ , probablemente se debe a una estructura de muy alta energía, la cual implica la inserción de 1 ó 2 átomos de níquel en las moléculas de benceno (figura 18b). Sería de gran interés determinar la estructura de esta especie para comprobar esta hipótesis.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* 1951, 168, 1039.
- [2] (a) E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* 1955, 10, 665. (b) Schumacher, E.; Taubenest, R. *Helv. Chim. Acta* 1964, 47, 1525. (c) Werner, H.; Salzer, A. *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* 1972, 2, 239. (d) Dubler, E.; Textor, M.; Oswald, H.-R.; Salzer, A. *Angew. Chem.* 1974, 55, 125. (e) Lamanna, W. M.; Glesson, W. B.; Britton, D. *Organometallics* 1987, 6, 1584.
- [3] Hoshino, K.; Kurikawa, T.; Takeda, H.; Nakajima, A.; Kaya, K. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 3053.
- [4] Tsuyoshi Kurikawa, Masaaki Hirano, Hiroaki Takeda, Keiichi Yagi, Kuniyoshi Hoshino, Atsushi Nakajima, and Koji Kaya, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 16248-16252.
- [5] T. Yasuike, A. Nakajima, S. Yabushita, and K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5360, 1997.
- [6] K. Judai, M. Hirano, H. Kawamata, S. Yabushita, A. Nakajima, and K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 23, 1997.
- [7] T. Kurikawa, H. Takeda, M. Hirano, K. Judai, T. Arita, S. Nagao, A. Nakajima and K. Kaya, *Organometallics*, 1999, 18, 1430.
- [8] A. Nakajima and K. Kaya, *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, 176.
- [9] M. A. Duncan, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2008, 272, 99.
- [10] A. Ouhlal, A. Selmani, A. Yelon, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 269.
- [11] A.N. Andriotis, M. Menon, G.E. Froudakis, J.E. Lowther, *Chem. Phys. Lett.* 301 (1999) 503.
- [12] A.N. Andriotis, M. Menon, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 4521.
- [13] A.N. Andriotis, M. Menon, G.E. Froudakis, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 9867; *Phys. Rev. B* 61 (2000) R13393.
- [14] A.N. Andriotis, M. Menon, G.E. Froudakis, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 3193.
- [15] D.M. Duffy, J.A. Blackman, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7443.
- [16] S. Nagao, T. Kurikawa, K. Miyajima, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 4495.

- [17] T. Kurikawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 1743.
- [18] A. Nakajima, S. Nagao, H. Takeda, T. Kurikawa, K. Kaya, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 6491.
- [19] B.S. Freiser, *Organometallic Ion Chemistry*, Kluwer, Dordrecht, 1996.
- [20] P.B. Armentrout, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41** (1990) 313.
- [21] K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **91** (1991) 1121.
- [22] J.C. Weisshaar, *Acc. Chem. Res.* **26** (1993) 213.
- [23] D.A. Dougherty, *Science* **271** (1996) 163.
- [24] G.C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [25] C.Y. Lin, R. Dunbar, *Organometallics* **16** (1997) 2691.
- [26] F. Meyer, F.A. Khan, P.B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 9740.
- [27] T.K. Dargel, R.H. Hertwig, W. Koch, *Mol. Phys.* **96** (1999) 583.
- [28] E. Cubero, M. Orozco, F.J. Luque, *J. Phys. Chem. A* **103**(1999) 315.
- [29] F. Meyer, F. A. Khan, and P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9740, 1995.
- [30] Y.-M. Chen and P. B. Armentrout, *Chem. Phys. Lett.* **210**, 123, 1993.
- [31] F. Willey, C. S. Yeh, D. L. Robbins, and M. A. Duncan, *J. Phys. Chem.* **96**, 9106, 1992.
- [32] D. van Heijnsbergen, G. von Helden, G. Meijer, P. Maitre, and M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1562, 2002.
- [33] P. Weis, P. R. Kemper, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A* **101**, 8207, 1997.
- [34] G. Luttgens, N. Pontius, C. Friedrich, R. Klingeler, P. S. Bechthold, M. Neeb, and W. Eberhardt, *J. Chem. Phys.* **114**, 8414, 2001.
- [35] M. Gerhards, O. C. Thomas, J. M. Nilles, W.-J. Zheng, and K. H. Bowen, Jr., *J. Chem. Phys.* **116**, 10247, 2002.
- [36] Weijun Zheng, John M. Nilles, Owen C. Thomas, and Kit H. Bowen, Jr. *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **122**, 044306, 2005.

- [37] Scheer, M.; Brodie, C.A.; Bilodeau, R.C.; Haugen, H.K. (1998c). Laser spectroscopic measurements of binding energies and fine-structure splittings of  $\text{Co}^-$ ,  $\text{Ni}^-$ ,  $\text{Rh}^-$ , and  $\text{Pd}^-$ . *Phys. Rev. A* **58**:2051–62.
- [38] (a) C. E. Moore, Analysis of Optical Spectra, NSRDS-NBS 34; National Bureau of Standards, 1971; (b) R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 1980, vol. 61, p. E-69; (c) J. W. Robinson, Handbook of Spectroscopy, CRC Press, Boca Raton, FL, 1974, vol. 1, p. 257.
- [39] C.W. Bauschlicher, H. Partridge, S.R. Langhoff, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3273.
- [40] Froudakis, G. E.; Andriotis, A. N.; Menon, M. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, **350**, 393.
- [41] J. Molina, J.A. Dobado, S. Melchor, *Theochem* **589** (2002) 337.
- [42] C. Yang, S.J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 1094
- [43] S.J. Klippenstein, C. Yang, *Int. J. Mass Spectrom.* **201** (2000) 253.
- [44] Ravindra Pandey, Bijan K. Rao, Purusottam Jena, and Miguel Alvarez Blanco§ *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, **123**, 3799-3808.
- [45] B. K. Rao and P. Jena, *J. Chem. Phys.* **116**, 1343, 2002.
- [46] B. K. Rao and P. Jena, *J. Chem. Phys.* **117**, 5234, 2002.
- [47] R. Pandey, B. K. Rao, P. Jena and J. M. Newsam, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **321**, 142.
- [48] Israel Valencia and Miguel Castro\* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, **12**, 7545–7554
- [49] Israel Valencia and Miguel Castro, *J. Phys. Chem. A*, Vol. **114**, No. **51**, 2010
- [50] Haibo Liu, Qian-Shu Li, Yaoming Xie, R. Bruce King, and Henry F. Schaefer, **2011** JACS
- [51] Todd d. Jaeger, Deniz van heijnsbergen, Stephen J. Klippenstein,§ Gert von Helden, Gerard Meijer, and Michael a. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, **126**, 10981-10991.
- [52] Yasuike, T.; Yabushita, S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, **103**, 4533.
- [53] Wang, J.; Acioli, P. H.; Jellinek, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, **127**, 2812.
- [54] Kang, H. S. *J. Phys. Chem. A* **2005**, **109**, 9292.

- [55] Zhang, X.; Wang, J. *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 296.
- [56] Gribanova, T. N.; Minyaev, R. M.; Minkin, V. I. *Dokl. Chem.* 2009, 429, 258.
- [57] Martinez, J. I.; Garcia-Lastra, J. M.; Lopez, M. J.; Alonso, J. A. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 044314.
- [58] J. I. Martínez, J. M. García-Lastra, M. J. López, and J. A. Alonso, *J. Chem. Phys.* 132, 044314 (2010).
- [59] M. Kaczorowska, J.M. Harvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5227.
- [60] M. Diefenbach, C. Trage, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* 86 (2003) 1008.
- [61] D. Kim, S. Hu, P. Tarakeshwar, K.S. Kim, J.M. Lisy, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 1228.
- [62] Y. Mokrousov, N. Atodiresei, G. Bihlmayer, S. Bluegel, *Int. J. Quant. Chem.* 106 (2006) 106.
- [63] R.H. Hertwig, J. Hrušák, D. Schroeder, W. Koch, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* 236 (1995) 194.
- [64] G. Hong, M. Dolg, L. Li, *Int. J. Quant. Chem.* 80 (2000) 201.
- [65] M. Dolg, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 41 (2001) 18.
- [66] P. Chaquin, D. Costa, C. Lepetit, M. Che, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 4541.
- [67] T.K. Dargel, R.H. Hertwig, W. Koch, *Mol. Phys.* 96 (1999) 583.
- [68] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [69] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [70] Parr R., Yang W., *Density Functional theory of atoms and molecules*; Oxford, 1989, 51-53.
- [71] P. C. Hohenberg, W. Kohn, L. J. Sham, *Adv. Quantum Chem.* 21 (1990) 7.
- [72] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253.
- [73] A. Savin, F. Colonna, R. Pollet, *Int. J. Quantum Chem.* 93 (2003) 166.
- [74] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [75] Scuseria GE, Staroverov VN (2005). In: Dykstra CE, Frenking G, Kim KS, Scuseria GE (eds) *Theory and application of computational chemistry: the first 40 years*. Elsevier, Amsterdam, pp 669–724.
- [76] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.;

Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision D.01, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

[77] G. L. Gutsev, B. K. Rao, and P. Jena, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5374 ~2000.

[78] S. E. Weber and P. Jena, *Chem. Phys. Lett.* **281**, 401, 1997.

[79] S. Yanagisawa, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 545.

[80] T. D. Jaeger and M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 3311-3317.

[81] Fritz, H. R. *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 239-317.

[82] Joe Ho, Mark L. Polak, Kent M. Ervin, and W. C. Lineberger *J. Chem. Phys.* 99, 8542 (1993).

[83] Jacqueline C. Pinegar, Jon D. Langenberg, Caleb A. Arrington, Eileen M. Spain, and Michael D. Morse, *J. Chem. Phys.* 102, 666 (1995).

[84] Aleksanyan, V. T. *Vib. Spectra Struct.* **1982**, 11, 107-167.

[85] Chatt, J.; Rowe, G. A.; Williams, A. A. *Proc. Chem. Soc.* **1957**, 208-208.

[86] Chatt, J.; Duncanson, L. A.; Guy, R. G. *J. Chem. Soc.* **1961**, 827-834.

[87] Chatt, J.; Duncanson, L. A.; Guy, R. G.; Thompson, D. T. *J. Chem. Soc.* **1963**, 5170-5183.

[88] Jia Zhou, Wen-Ning Wang, Kang-Nian Fan, *Chemical Physics Letters* 424 (2006) 247–251

[89] T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007.

[90] A.J.H. Wachters, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1033.