

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“ESTUDIO POR TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (DFT)
DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE ÁTOMOS DE ESCANDIO
(Sc) CON MOLÉCULAS DE BENCENO (Bz), Sc_nBz_m (n= 1, 2 ,3; m= 1, 2, 3, 4)”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
**MAESTRANCIA
E INGENIERIA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

Q. Miguel Angel Maynez Rojas

Tutor: Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez

MÉXICO, D.F.

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.

Todos somos muy ignorantes. Lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas.

A. Einstein

Indice.

I. Introducción.....	1
II. Objetivos.....	9
II.1. Objetivo general.....	9
II.2. Objetivos particulares.....	10
III. Metodología.....	11
IV. Resultados.....	11
IV.1. Comparación entre funcionales B3LYP y BPW91.....	11
IV.2. Especies Aisladas: Sc, Sc ₂ , Sc ₃ y C ₆ H ₆	15
IV.3. Complejo: Sc(C ₆ H ₆).....	19
IV.3.1. Descripción de la geometría con el funcional B3LYP.....	23
IV.3.2. Especies cargadas: Sc(C ₆ H ₆) ⁺ , Sc(C ₆ H ₆) ⁻	28
IV.3.3. Representación de orbitales moleculares (HOMO, LUMO).....	30
IV.3.4. Magnetismo.....	32
IV.4. Complejo Sc(C ₆ H ₆) ₂	34
IV.4.1. Especies cargadas Sc(C ₆ H ₆) ₂ ⁺ , Sc(C ₆ H ₆) ₂ ⁻	41
a) Cation.....	41
b) Anión.....	44
IV.4.2. Orbitales moleculares.....	45
IV.4.3. Magnetismo.....	47
IV.5. Otros complejos: Sc ₂ (C ₆ H ₆) _m (m = 1, 2, 3, 4).....	48
IV.5.1. Sc ₂ (C ₆ H ₆).....	48
IV.5.1.1. Especies cargadas Sc ₂ (C ₆ H ₆) ⁺ , Sc ₂ (C ₆ H ₆) ⁻	51
IV.5.1.2. Representación de orbitales moleculares.....	52
IV.5.2. Sc ₂ (C ₆ H ₆) ₂	54
IV.5.2.1. Especies cargadas Sc ₂ (C ₆ H ₆) ₂ ⁺ , Sc ₂ (C ₆ H ₆) ₂ ⁻	57
IV.5.2.2. Orbitales moleculares frontera.....	59
IV.5.3. Sc ₂ (C ₆ H ₆) ₃	61
IV.5.3.1. Especies cargadas Sc ₂ (C ₆ H ₆) ₃ ⁺ , Sc ₂ (C ₆ H ₆) ₃ ⁻	66
IV.5.3.2. Orbitales moleculares frontera.....	68
IV.5.4. Sc ₂ (C ₆ H ₆) ₄	71
IV.6. Complejos con Sc ₃	76
IV.6.1. Sc ₃ (C ₆ H ₆).....	76
V. Energías de formación.....	80
VI. Energías de ionización y afinidades electrónicas.....	84
VII. Estudio de espectroscopía de absorción en el infrarrojo.....	86
VII.1. Espectros de las especies aisladas.....	87
a) Espectros de Sc ₂ y Sc ₃	87

b) El espectro de la molécula de benceno.....	88
VII.1.1. Complejos $Sc(C_6H_6)$	92
VII.1.2. Complejos $Sc(C_6H_6)_2$	95
VII.1.3. Complejos $Sc_2(C_6H_6)$	98
VII.1.4. Complejos $Sc_2(C_6H_6)_2$	100
VII.1.5. Complejos $Sc_2(C_6H_6)_3$	104
VIII. Conclusiones.....	107
IX. Bibliografía.....	109

Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por estos años de aprendizaje sin igual, por las experiencias brindadas en sus diversas instalaciones tanto académicas como culturales y deportivas.

A la Facultad de Química y específicamente al Departamento de Física y Química Teórica por la libertad en el uso de sus instalaciones y el apoyo de todos y cada uno de los que día a día dejan parte importante de sus vidas en estos corredores.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por la realización de mis estudios de posgrado, a sus docentes y a todos mis compañeros del IIM que sin su apoyo no hubiera alcanzado mi objetivo.

Al apoyo financiero proveniente del proyecto **PAPIITN216811** DGAPA-UNAM durante la realización de este proyecto, así como al CONACYT por la beca de maestría que hizo posible la realización de este trabajo.

Al Dr. Miguel Castro, mi amigo y el mejor asesor que hasta el momento he conocido, le agradezco las libertades prestadas y el apoyo incondicional a cada uno de los planes que en su laboratorio he desempeñado. Al equipo de trabajo que a él lo rodea que fueron mis compañeros en la realización de mis estudios.

Dr. Ilya Kaplan y Dr. Gustavo Tavizón por los aportes en la revisión de mi trabajo y por haber aceptado formar parte de mi comité tutorial a lo largo de toda esta primer experiencia de posgrados llamada maestría.

A mis jurados Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas, Dr. Fernando Cortés Guzmán, Dr. Tomás Rocha Rinza, Dr. Fernando Colmenares Landín por su invaluable aporte a este trabajo de tesis.

A mi madre María Elena Rojas López Portillo así como a toda mi familia a mis abuelas y hermano. A mis amigos en especial a Francisco José Torner Morales por su comprensión en todo momento, a Rafael Izquierdo, Niza Aguilar, Andrea de la Fuente, Miguel Angel Carvajal, Rodrigo Garza. A mis muy queridas amigas en el extranjero Valeria Saavedra y Janin Guzmán. A todos de corazón los quiero.

I. Introducción.

Los cúmulos pequeños de metales de transición (TM, por sus siglas en inglés)¹⁻⁴ presentan propiedades estructurales y electrónicas inesperadas y únicas. Se ha observado que los cúmulos de Fe, Co y Ni presentan estados superparamagnéticos en rangos de tamaño menores a las nanopartículas. Este estado magnético presenta como variable más importante el tamaño de la partícula ya que entre más pequeña sea ésta, el número de momentos magnéticos superficiales aumenta.

De este comportamiento magnético existen distintas teorías para explicarlo, pero una de las más completas es la superparamagnética de Heisenberg^{5, 63}. El nombre de este comportamiento fue acuñado por Néel^{62,63} y está ampliamente distribuido en sólidos, conocidos como sólidos granulados y en líquidos, conocidos como fluidos magnéticos o ferrofluidos⁶. Además, recientemente se han podido obtener partículas superparamagnéticas de TM en fase gaseosa mediante distintas técnicas de haces moleculares⁹.

Uno de los problemas en la formación de estas partículas es que presentan una distribución de estados de espín muy alta, lo que lleva a que al momento de ser generadas experimentalmente colisionan entre sí. De este modo, logran aparear electrones, por lo que tienden a generar el conglomerado nanométrico correspondiente. Debido a lo anterior, las partículas que son generadas en fase gaseosa son enviadas a distintos detectores mediante una corriente de algún gas inerte (en general Ar) con lo cual se logra que disminuyan su temperatura y que transcurra un intervalo de tiempo mayor sin que haya una colisión entre ellas. La densidad de electrones desapareados convierte a estas pequeñas partículas, denominadas cúmulos, en partículas altamente reactivas.

Esta tesis estudia la interacción entre estos cúmulos magnéticos de átomos de escandio y moléculas aromáticas de benceno interesándonos en las nuevas propiedades que surgen tanto del anillo (por su fácil estudio e importancia en la síntesis orgánica) como del cúmulo metálico (por su estabilización, reducción de magnetismo y posible uso catalítico).

La partícula supermagnética interactúa con la nube electrónica tipo π del benceno dando lugar a enlaces químicos interesantes y complicados lo cual implica la disminución del momento magnético y un aumento en la estabilidad del cúmulo.

El anillo de benceno pierde su calidad de plano característica lo que se ve reflejado en sus movimientos vibracionales en la región IR del espectro. Estos hechos sugieren la posibilidad de crear con estas partículas rodeadas de benceno motivos estructurales con extraordinarias aplicaciones tecnológicas en la industria.

A partir de la síntesis del ferroceno (sintetizado en la década de los 50 por Pauson y Kealy⁷ que es el prototipo de los compuestos organometálicos denominados metallocenos o compuestos sándwich (MDS)) se ha logrado sintetizar una variedad importante de este tipo de compuestos con base en métodos químicos clásicos y aplicaciones sintéticas tradicionales. Este tipo de complejos son verdaderos prototipos entre los compuestos organometálicos e intermediarios cruciales en la catálisis homogénea para la síntesis orgánica.

Actualmente, se cuenta con técnicas experimentales con las cuales la síntesis y caracterización de estos complejos es posible a nivel molecular en estado gaseoso. Estas nuevas técnicas consisten en el uso de láseres de alta potencia que barren una superficie sólida del elemento a estudiar. Después de ser generadas las partículas son conducidas con la ayuda de corrientes de gases inertes hasta un detector generalmente de espectrometría de masas en su matriz receptora.

En el caso que, además de formar los cúmulos, se desee hacer reacciones químicas con ellos, son llevados en la matriz (Ar) hasta un tubo reactor. En éste reactor se adicionan las moléculas del ligante en estado gaseoso generadas por spray (haces moleculares)⁹.

Existe un gran interés en las partículas de metales que presentan ferromagnetismo. Sin embargo, cabe mencionar que no solo estos elementos forman partículas superparamagnéticas; algunos elementos de los denominados metales de transición temprana dado que son los primeros en la serie (ETM, por sus siglas en inglés) Sc, Ti y V presentan este comportamiento.

El caso del escandio es bastante interesante en química ya que este elemento es un prototipo de TM, por ser el primero de estos en la tabla periódica, contando con un solo electrón en orbitales tipo *d*. Como siempre, el sistema más sencillo es una pieza clave en el desarrollo de posibles teorías del enlace metálico y organometálico.

Recientemente se ha alcanzado la tecnología necesaria para poder sintetizar estas partículas. La técnica más difundida hoy en día para la generación de estos cúmulos de TM es la de vaporización con láser. El escandio (Sc) es uno de los menos estudiados debido a dos factores importantes. 1) su poca distribución a nivel de la corteza terrestre y por tanto, 2) su alto costo en el mercado. Sin embargo, se cuenta con resultados experimentales para casi todos los TM de la primera serie ¹⁰.

Una vez sintetizados vía láser los complejos son caracterizados mediante distintas técnicas como son: espectrometría de masas, espectroscopía de fotoionización, experimentos con pruebas químicas como son la formación de complejos del metal generalmente con carbonilos y con ello continuar con espectroscopía infrarroja.

Con base en información experimental reportada por Kurikawa ¹¹ y Duncan ¹² se ha propuesto una clasificación para el tipo de complejos (Figura I.1), cuya fórmula general: $TM_n(C_6H_6)_m$. De acuerdo a esta clasificación se definen dos regiones: a) $m \leq n$, $m = n+1$, b) $m \leq n$. Estas dos regiones están determinadas por lo que en química se conoce como la estequiometría de los compuestos escandio-benceno.

Los resultados sugieren dos tipos de geometrías para $TM_n(C_6H_6)_m$, sándwiches multicapas (MDS, por sus siglas en inglés, multiple-decker sándwich structure) donde $m \leq n$, $m > n$ y la estructura denominada bola de arroz (RB, por sus siglas en inglés, rice-ball) donde $m \leq n$. Además del estudio de metallocenos bencénicos se han estudiado otros metallocenos poliaromáticos como los sintetizados por Kurikawa en 1999. Estos compuestos, llevan por ligantes sistemas poliaromáticos como son el naftaleno y el antraceno¹¹.

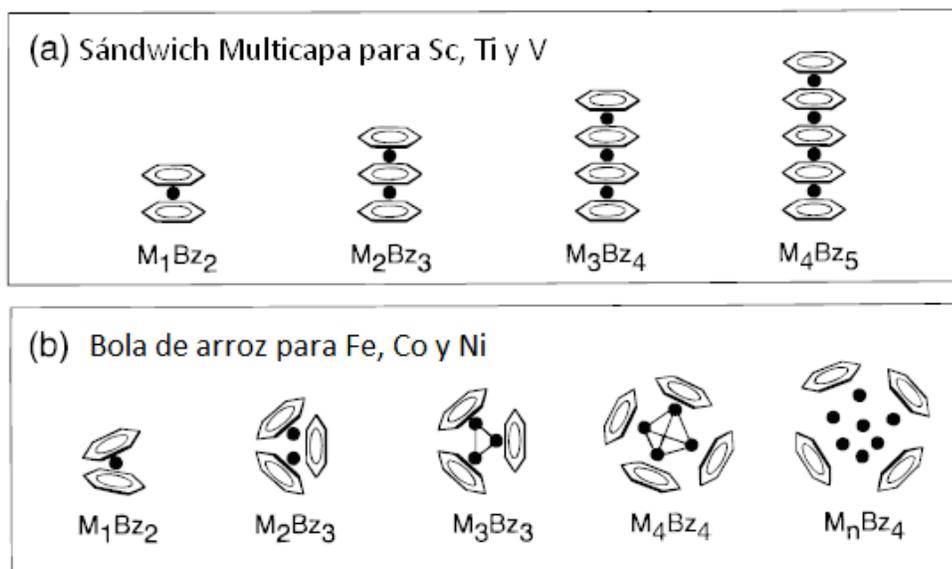


Figura I.1. Estructuras propuestas por Kurikawa et. al. (a) Estructura sándwich multicapas propuesta para los elementos de transición temprana Sc, Ti, V. (b) Estructura “bola de arroz” propuesta para los elementos tardíos Fe, Co, Ni¹¹

Recientemente se han logrado formar y caracterizar complejos tipo sándwich con los ETM (Sc, Ti, V) y ciclos inorgánicos del tipo $TM(E_n)_m$ ($n = 1, 2, 3$ y $m = 1, 2, 3, 4$) donde $E = N, P, As, Sb$ en donde la unidad mínima $TM(E_n)_2$ hace las veces de bloque constructor para lograr la formación de polímeros inorgánicos unidimensionales con gran estabilidad termodinámica¹³.

Vanadio es el ETM mayormente estudiado. Por ejemplo Wang et. al.¹³ realizó el estudio teórico de los compuestos $V_n(P_6)_{n+1}$ ($n = 1-4$) utilizando el funcional PBE/DZVP dentro de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés). En la Figura I.2 se muestran algunas estructuras MDS y RB propuestas para estos complejos. Wang reporta la energía de unión para estos compuestos así como su multiplicidad ($M = 2S + 1$): $V(P_6) = 4.39$ eV con $M = 2$, $V(P_6)_2 = 6.63$ eV con $M = 2$, $V_2(P_6)_3 = 6.98$ eV con $M = 1$ y 6.87 eV con $M = 3$, $V_3(P_6)_4 = 7.09$ eV con $M = 2$ y 6.91 con $M = 4$.

En el año 2002, Urnezius¹⁴ reportó la síntesis del compuesto de titanio $[(P_5)_2Ti]^{2-}$ donde la unidad P_5 , cuya aromaticidad ha sido estudiada por Malar¹⁵ quien concluye que los anillos de fósforo cuentan con enlaces con distancias que se encuentra entre el enlace sencillo P-P y el

doble, lo que indica un comportamiento aromático, el cual depende a su vez del número de fósforos que están en el anillo. Dransfeld ¹⁶ encontró que la aromaticidad de estos compuestos fosfóricos de 5 miembros es mayor que incluso la del compuesto aromático pirrol.

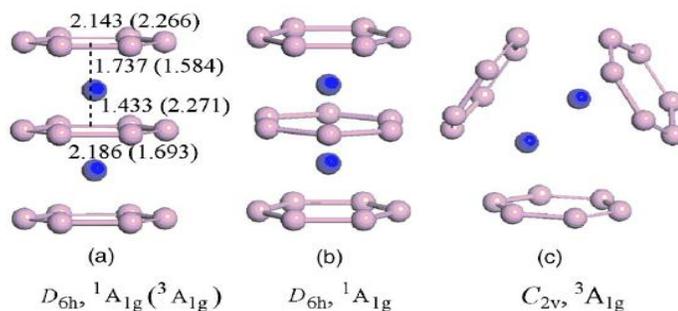


Figura I.2. Tres diferentes estructuras propuestas por Wang et. al: (a) estructura normal tipo sándwich con los ciclos P_5 eclipsado. (b) Estructura tipo sándwich con los ciclos P_5 alternados. (c) Estructura bola de arroz con simetría C_{2v} . Las estructuras anteriores corresponden a los complejos $V_n(P_6)$ en todos los casos

Además de estos resultados de compuestos inorgánicos se cuenta con amplios estudios de complejos organometálicos de Vanadio ¹⁷⁻¹⁹. Desde 1997 Hirano ha reportado resultados experimentales para los compuestos $V_n(\text{areno})_m$ (areno = benceno (C_6H_6), tolueno ($C_6H_5CH_3$) y fluorobenceno (C_6H_5F)) sintetizados vía reacción por vaporización láser y caracterizados mediante espectrometría de masas. Estos estudios incluyen mediciones de la energía de ionización y concluyen que la estructura correspondiente a los compuestos con tolueno y fluorobenceno, son de geometría tipo MDS de manera similar a los resultados para el benceno. Sin embargo, los resultados de la espectroscopia de masas muestran que al cambiar el ligante, la generación de complejos se ve afectada.

En el caso del benceno se genera un mayor número de estos compuestos de vanadio, presentando en el espectro de masas los complejos con las siguientes relaciones $(n,m) = (1,2), (2,3), (3,3), (3,4), (4,4), (4,5), (5,5)$ y $(5,6)$. Los picos de mayor intensidad en el espectro corresponden a $m < n$

En el caso de tolueno las relaciones (n, m) observadas en el espectro de masas son: (n, m) = (1,2), (2,2), (2,3), (3,4) (4,4) y (4,5) presentando la misma tendencia en intensidad y por último en el fluorado solo se encuentra los picos (1,2) y (2,3) siendo el (2,3) muy inferior en intensidad.

Dentro de estas interacciones metal-moléculas orgánicas, en 2000, Nakajima ²⁰, además de sintetizar los compuestos con benceno para todos los metales de la primera serie de transición con excepción de Cu y Zn, reporta la síntesis de unos compuestos realmente interesantes y que presentan una interacción similar a la que se estudia en el presente trabajo.

Estos complejos son formados mediante la interacción con unidades C₆₀, conocidas como fullerenos, los cuales interaccionan con un TM por medio de una unidad de seis miembros de carbono. Además, los ligantes son moléculas aromáticas que presentan modos de coordinación (tipo de enlace químico) similares entre sí, es decir, el compuesto C₆₀ se une al centro metálico a través de un benceno.

La coordinación átomo-átomo que se da entre un ligante orgánico y un TM es conocida en química organometálica como *hapticidad* y es representada por el símbolo: η que denota el número de átomos de un ligante coordinados a un átomo central.

En la Figura I.3 se muestran las estructuras propuestas para los compuestos TM(C₆₀). En este estudio Nakajima y Kaya ²⁰ utiliza una nomenclatura similar a la que aplica para los complejos con benceno y caracteriza los compuestos con ayuda de espectrometría de masas acoplada con técnicas de tiempo de vuelo, TOF (por sus siglas en inglés) y de láser ArF.

De los experimentos realizados para estos complejos se concluye que como en el caso de bencenos, se pueden separar por geometría, la que depende a su vez del TM del que se trate y las clasifica en tres estructuras que son : 1) estructura de mancuernas múltiples, 2) estructura de anillo (Figura I.3) y 3) estructura 3D (Figura I.4)

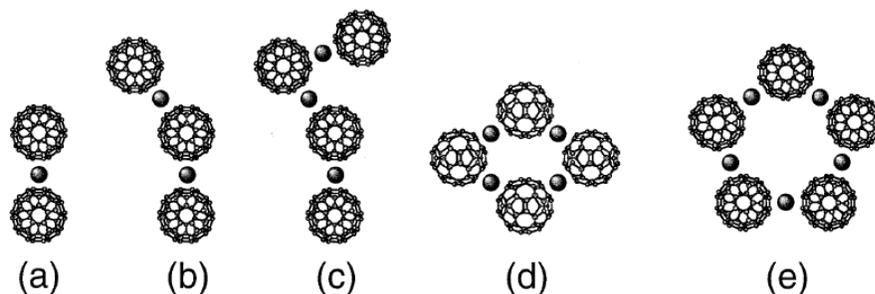


Figura I.3. Estructuras geométricas propuestas por Nakajima et. al. para los complejos: (a) $M_1(C_{60})_2^+$, (b) $M_2(C_{60})_3^+$, (c) $M_3(C_{60})_4^+$, (d) $M_4(C_{60})_4^+$, (e) $M_5(C_{60})_5^+$ para los metales de transición $M = Sc, Ti, V$ ¹⁸

Las estequiometrías reportadas como más abundantes según la intensidad del pico para los ETM, con la técnica de masas son las siguientes: $(n,m) = (1,2), (2,3), (3,4), (4,4)$ y $(5,5)$. A partir de 1:2 corresponde a la estructura de mancuerna hasta la estequiometría 3:4 y cambia de estructura conforme aumenta el tamaño del sistema hasta llegar al anillo cuando ésta llega a 4:4.

Para los siguientes metales de transición, incluido Fe, Co y Ni las especies más abundantes en el espectro de masa tienen la relación estequiométrica siguiente: $(n,m) = (0-1,1), (1,2), (1,3), (2-4,4)$ y $(5,5)$. A estas combinaciones (n,m) corresponde la estructuras 3D en la cual el cúmulo metálico está rodeado por cuatro fulerenos, como se observa en la Figura I.4.

Esta estructura de cúmulo rodeado de C_{60} es previsible, ya que a lo largo del tiempo se ha visto que para estos metales, Fe, Co y Ni, el enlace metal-metal predomina, haciendo que el cúmulo conserve su geometría y se rodee del ligante orgánico. Esto es parecido a lo que ocurre con benceno en donde el cúmulo metálico se va rodeando de moléculas de ligante hasta saturar su estructura. Un caso interesante es el del cúmulo de seis átomos de hierro $Fe_6(C_6H_6)_m$, estudiado por Castro^{21,22} en el que se describe como uno a uno de los anillos va siendo adsorbido por él cúmulo con cada uno de los átomos de carbono con lo que Fe_6 se va saturando hasta llegar a los últimos dos benceno cuya adsorción ya no es completa y únicamente se unen por dos átomos de carbono.

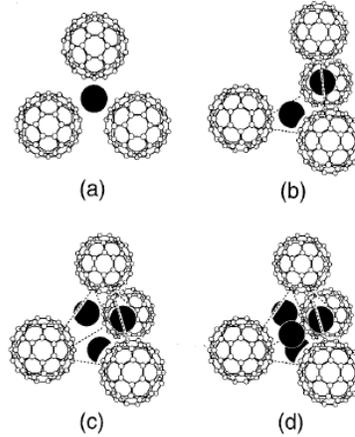


Figura I.4. Geometrías propuestas por Nakajima: (a) $M_1(C_{60})_3^+$, (b) $M_2(C_{60})_4^+$, (c) $M_3(C_{60})_4^+$, (d) $M_4(C_{60})_4^+$, las esferas negras simbolizan átomos de Cr, Fe, Co y Ni.¹⁸

Goldberg y Hoffman²³⁻²⁴ han sintetizado estas estructuras $TM(C_{60})$ con los metales Co y Rh en estado sólido y han observado estructuras similares a las que se acaban de describir, con ellas han logrado llegar a la celdas unitarias de composición $4[C_{60}(TM)_2]$.

En la Figura I.5, se muestra la propuesta de estos investigadores para su estructura tipo FCC que está formada por unidades C_{60} pero que además muestra en sus cavidades tetraédricas cúmulos de cuatro miembros de TM. Dadas esta aplicaciones y el hecho de que los compuestos $TM(C_6H_6)$ han sido observado en estudios astronómicos es importante describir su estructura electrónica y desenmarañar el enlace químico que se presenta, así como sus propiedades física.

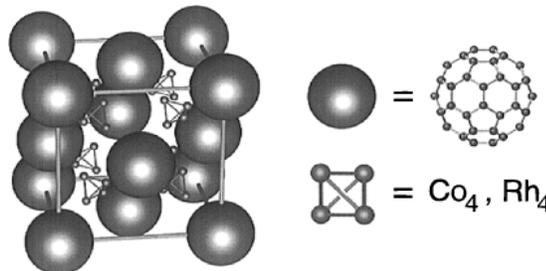


Figura I.5. Celda unitaria FCC para el cristal ínter metálico, $C_{60}-(TM_4)_2$ ($TM = Fe, Co, Ru, Rh, Ir$)²³

II. Objetivos

II.1. Objetivo General

Determinar las estructuras geométricas de los estados de mínima energía, conocidos como estados basales o fundamentales, de los complejos organometálico formados por átomos de escandio con moléculas aromáticas de benceno, $Sc_n(C_6H_6)_m$ ($n = 1,2,3$ $m = 1,2,3,4$), así como de las especies cargadas positiva y negativamente, con la finalidad de describir el enlace metal-areno y con ello predecir las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y vibracionales de estos compuestos.

II.2. Objetivos Particulares

Para los complejos $Sc_n(C_6H_6)_m$, determinar:

1. Cual de dos funcionales BPW91 y B3LYP dentro del marco teórico del método DFT, representa con mayor exactitud las interacciones químicas en los complejos.
2. La geometría del estado base neutro así como de las especies con carga. En los cálculos se consideran explícitamente todos los electrones y se realizarán con ambos funcionales acoplados con las bases orbitales gaussianas 6-311+G(d,p) así como 6-311++G(2d,2p).
3. La forma y energía de los orbitales moleculares (MO, por sus siglas en inglés), con el fin de que a través de ellos podamos comprender el enlace químico que presentan este tipo de compuestos, que viene dado por la interacción de la característica nube π , de los ligantes aromáticos con orbitales atómicos tipo d del metal.
4. Los parámetros fisicoquímicos de interés en investigación de estos compuestos, como son: energías de ionización, afinidad electrónica, energías de unión termodinámicas y energías de unión secuenciales.

5. El comportamiento magnético durante la absorción de moléculas de benceno al centro metálico, así como la deslocalización orbital para predecir la conductividad eléctrica de éstas especies.
6. Los espectros de infrarrojo de los bencenos adsorbidos, información muy valiosa debido al gran cambio en estos, al momento de la adsorción y del número de bencenos.

III. Metodología.

Para el presente estudio teórico de las estructuras de los complejos $Sc_n(C_6H_6)_m$, se utilizaron los funcionales BPW91 y B3LYP basados en el método DFT. Estos funcionales fueron combinados con distintas bases orbitales debido a que durante la realización de las pruebas observamos que la descripción del sistema Sc-benceno es muy sensible tanto al funcional de densidad como a la base orbital seleccionada.

Aún cuando se sabe que la teoría DFT por el uso de un solo determinante para la descripción del multiplete, no es la más adecuada para la descripción de estados de alto espín el Sc presenta en la mayoría de sus estructuras multiplicidades ($M = 2S + 1$) no muy altas entre singuletes y dobletes por lo que los métodos basado en DFT representa razonablemente a estos sistemas.

Por su parte el funcional BPW91 ha sido utilizado extensivamente en estudios de Fe_n por Castro et. al ^{21,22}, principalmente porque este método describe adecuadamente los términos de correlación electrónica. Este funcional resulta de mezclar el funcional de intercambio de Becke (B) ²⁵ y el funcional para la correlación electrónica desarrollado por Perdew y Wang (PW) y elaborado en 1991 ²⁶. La forma matemática del funcional se muestra a continuación:

$$E_x^{LDA} = -C_x \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} d^3r$$

$$C_x = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$$

$$r_s = \left[\frac{3}{4} \pi (n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) \right]^{1/3}$$

$$\zeta = \frac{(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})}{(n_{\uparrow} + n_{\downarrow})}$$

$$\varepsilon_c(r, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \frac{1}{2\alpha_c} r_s \zeta^2 + \dots$$

$$\zeta \ll 1$$

Funcional de intercambio de Becke

Funcional de correlación de Perdew y Wang

Por su parte se seleccionó el funcional B3LYP que es un funcional híbrido con parametrizaciones excelentes para elementos representativos como el aluminio Al, cuya configuración electrónica es algo similar a la del Sc, además que la molécula aromática con la que interacciona está formada por unos elementos que son bastante bien representados por este funcional.

Este funcional está formado por el funcional de intercambio de Becke con 3 parámetros de ajuste para la corrección de intercambio electrónico (B3)²⁵ y el funcional de Lee, Yang y Parr (LYP)²⁷ para la correlación electrónica. El funcional B3LYP ha sido ampliamente utilizado desde hace diez años a la fecha. Un buen número de trabajos han utilizado este funcional con gran éxito de los resultados obtenidos.^{28,29}

$$E_{XC}^{hyb} = E_{XC}^{LSD} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LSD}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LSD}) + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LSD})$$

Funcional de correlación de Lee, Yang y Parr

En ambos funcionales el intercambio electrónico corresponde a un sistema inhomogéneo de muchos electrones, que a su vez se aproxima al cálculo del intercambio para un gas uniforme de electrones de espín polarizado en un volumen (Jellium), con la aproximación local de la densidad electrónica (LDA).

Se utilizaron dos bases orbitales para la realización de este trabajo. Ambas son del tipo gaussiano y usadas en cálculos HF por su exactitud y son las siguientes:

- 1) 6-311+G(d,p).
- 2) 6311++G(2d,2p).

Dos funciones, según sea el caso [(d,p), (2d,2p)] tipo *d* sobre los átomos pesados y una o dos funciones tipo *p*, sobre los átomos de hidrogeno, esto es, los exponentes de estas gaussianas son muy pequeños (0.01-0.1), pero apropiadas para describir la capa de valencia de los átomos de metales de transición.

Se utilizó el software de química cuántica Gaussian-03³⁰. Se incluyó un criterio de convergencia estricto para la energía total; minimizada hasta 10^{-8} unidades atómicas. Durante el proceso de optimización de la geometría, las fuerzas fueron optimizadas hasta un corte de 10^{-5} . Estos criterios de convergencia estrictos son necesarios para la estimación del estado basal, puesto que muchos estados fueron encontrados dentro de un rango muy estrecho de energía.

Se empleó una malla ultra fina para el proceso de integración y para el cálculo de las frecuencias de vibración, la cual se realizó bajo la aproximación armónica para todas las geometrías optimizadas. Con esta metodología se inspeccionaron las regiones de mínima energía de la superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés) para cada complejo neutro y cargado con estequiometrías (n,m).

Además de esto se utilizó el programa de química molecular basado en la teoría de Átomos en Moléculas de Bader⁴⁸ con la cual mediante la densidad electrónica de los sistemas se pueden caracterizar vía su topología. Esta teoría será mayormente tratada en la sección de resultados en la cual es utilizada en este trabajo.

IV. Resultados

IV.1. Comparación entre funcionales B3LYP y BPW91.

Durante la realización del proyecto se encontraron algunos problemas para la selección del funcional en sistemas de escandio, ya que se habían llevado a cabo previamente estudios de cúmulos de escandio con el funcional BPW91, con resultados satisfactorios debidos a que este funcional representa con gran exactitud el enlace tipo metálico dada la alta correlación electrónica que presenta en estos enlaces. El cálculo correcto de la energía de intercambio pero sobre todo de la correlación electrónica son determinantes en el cálculo de estos sistemas metálicos. El funcional de Becke y Perdew-Wang ha probado ser de exactitud razonable para describir estos sistemas.

Sin embargo, en los sistemas Sc-(benceno) la descripción corresponde a un enlace metal-ligante que en muchos casos presenta una compartición de electrones más cercana al modelo de enlace covalente que a ningún otro por lo que es conveniente explorar otros funcionales de la densidad.

El Sc es el primer TM de la tabla periódica por lo que cuenta con un único electrón de tipo *d*. Esto da a Sc dos configuraciones posibles que son: $4s^23d^1$, $4s^13d^2$. La última configuración recuerda a la del aluminio que cuenta en su valencia con tres electrones y por ello también se usó el funcional híbrido B3LYP que está bastante probado para sistemas de no muchos electrones (elementos representativos, como Al). En donde la correlación electrónica no es tan determinante como en los sistemas que contienen metales de transición probablemente con excepción de Sc.

Se estudiaron todos los isómeros electrónicos y estructurales con ambos métodos, resultados que serán comparados en algunas secciones específicas de este trabajo. Para evaluar cuál de los dos funcionales arroja resultados más cercanos a los datos experimentales, empezamos por el cálculo del átomo de escandio en su energía de promoción electrónica del nivel *4s* y *3d* con ambos funcionales y los resultados se muestran en la Tabla IV.1.1

Tabla IV.1.1. Energías de promoción electrónica $4s^23d^1 \rightarrow 4s^13d^2$ dada en unidades de electrones volt (eV).

	6-311+G(d,p)	6-311++G(2d,2p)
BPW91	0.66	0.51
B3LYP	0.927	0.928
Exp.	1.43	1.33 (con corrección relativista) ⁶⁷

Estos resultados reflejan el cálculo de la energía de promoción de un electrón del orbital 4s al orbital 3d, es decir, corresponde a la energía para el proceso $4s^23d^1 \rightarrow 4s^13d^2$.

Este fue nuestro punto de partida para comenzar a calibrar el funcional a utilizar en este sistema. En la literatura se cuenta con resultados experimentales para esta excitación y es de 1.43 eV³¹ y 1.33 eV⁶⁷ aplicando al dato experimental un modelo teórico con correcciones del tipo relativistas. Por otro lado, se han realizado distintos estudios para calcular esta promoción electrónica. Papai y Castro obtuvieron 0.70 eV³² utilizando el funcional BP86, Painter obtuvo 0.61 eV³³ bajo la aproximación general de gradientes (GGA, por sus siglas en inglés) no esférica y Russo 0.64 eV³⁴ por medio del funcional B-LYP.

De aquí se ha visto que el funcional BPW91 es mucho más sensible a la base utilizada que el funcional híbrido B3LYP además, este último da mejores resultados en cuanto a la separación de los estados excitados para sistemas de escandio aun cuando todavía este funcional está lejos del dato experimental.

IV.2. Especies Aisladas: Sc, Sc₂, Sc₃ y C₆H₆.

En la Figura IV.2.1, se muestran todas las especies, con sus propiedades fisicoquímicas y aisladas.

Existen dos posibles configuraciones atómicas siendo: $^2D (4s^23d^1)$ y $^4F (4s^13d^2)$ las cuales corresponden a distintos estados electrónicos. Los resultados de los cálculos realizados arrojan que el estado basal del átomo de Sc corresponde a un estado de espín doblete lo que corresponde a una multiplicidad $M = 2S+1 = 2$. Quiere decir que el átomo de escandio en su estado basal cuenta únicamente con un electrón desapareado por lo que se le asigna la configuración 2D , mientras que cuando $M = 4$ se cuenta con tres electrones desapareados y se asigna como 4F .

Como ya se discutió en el punto anterior, el método B3LYP da un valor más exacto para la promoción electrónica del orbital 4s al orbital 3d. El potencial de ionización del átomo de escandio en este nivel de teoría es 6.73 eV mientras que la afinidad electrónica arroja un valor positivo por lo que el escandio no es capaz de capturar un electrón extra.

Para el caso del dímero de escandio (Sc₂), la situación se vuelve complicada debido a que existe aún gran discusión acerca de los parámetros estructurales y configuración electrónica. Esta especie es más estudiada de los cúmulos del átomo de escandio, por lo que se cuenta con algunos datos experimentales como son la frecuencia ³⁵ que es de 239.9 cm⁻¹ y la energía de disociación $D_0 = 25.9 \pm 5$ kcal/mol ³⁶. Sin embargo, la complejidad del sistema ha llevado a corregir este dato a $D_0 = 38.0$ kcal/mol ³⁷ corrección hecha por Huber-Herzber en 1979.

Miranda y Kaplan ³⁸ estudiaron este sistema con método de Interacción de Configuraciones multirreferencial con excitaciones simples y dobles (MR-CISD por sus siglas en inglés) más la corrección de Davidson, es decir, MR-CISD (+Q) utilizando conjuntos de bases tipo CBS (*complete basis set*). De los 30 estados resultantes de la combinación de estados basales para el átomo de escandio, Sc(2D_g)+Sc(2D_g) encontraron que solo dos estados $^5\Sigma_u^-$ y $^3\Sigma_u^-$ presentan interacciones de tipo covalente.

En la tabla IV.2.1, se comparan resultados de distancias, frecuencia y energía de disociación con diferentes métodos teóricos para el dímero de escandio, recolectados por Kaplan.

Tabla IV.2.1 Datos comparativos por método teórico, se presentan los valores de energía de disociación, distancia y frecuencia vibracional para el dímero de Sc.³⁸

Método	D ₀ (kcal/mol)	r _e (Å)	freq (cm ⁻¹)
Exp ³⁵	38		239.9
Exp ³⁶	25.9	2.70	230.0
Hükel ³⁹	28.2	2.20	250.0
MCSCF ⁴¹	26.1	2.60	
HF ⁴²		3.00	210.0
MRCI (CBS) ³⁸	50.3	2.65	234.5
BP86 ³²	58.5	2.30	324.0
BPW91 ⁴³	34.9	2.63	240.0
B3LYP ⁴³	23.2	2.37	279.0

El estudio teórico del sistema Sc₂ fue presentado por el que suscribe en su tesis de licenciatura⁴³. Los resultados son los siguientes: se encontró como distancia de enlace con el funcional BPW91 2.63 Å, mientras que con el funcional B3LYP se obtuvo el valor 2.37 Å. Las energías de disociación encontradas son: 1.52 eV (35.0 kcal/mol) y 1.0 eV (23.16 kcal/mol) respectivamente.

La frecuencia vibracional con ambos funcionales es: 240.86 cm⁻¹ para BPW91 y 279.18 cm⁻¹ para B3LYP. Éste dato de IR se puede comparar con el valor experimental reportado por Moskovits³⁵ de 239.9 cm⁻¹. De aquí que para la realización de mi tesis de licenciatura de los cúmulos de Sc se haya seleccionado el funcional BPW91 ya que representa mejor el enlace metal-metal.

Además se cuenta con los datos de la energía de ionización y la afinidad electrónica para el dímero, siendo estos de 5.17 eV y -0.87 eV respectivamente. Estos resultados son

correspondientes al funcional BPW91, ya que en trabajos previos se ha visto que es el funcional que mejor representa los dímeros de TM.

El caso del trímero de Sc está poco estudiado. Papai y Castro³² reportan como estructura más estable un triángulo equilátero con estado $^2A_1'$ y distancias de enlace 2.82 Å para cada lado, estando en buen acuerdo con lo encontrado en el trabajo de tesis “Estudio por teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) de los cúmulos de átomos de escandio, Sc_n , $n= 2-8$ ”⁴³.

Se obtiene un triángulo equilátero con longitud de enlace 2.83 Å en estado doblete. El momento magnético por átomo en este trabajo es 0.33 μ_B por átomo en el trímero. El potencial de ionización y la afinidad electrónica para esta especie son: 4.97 y -1.19 eV respectivamente. El trímero se muestra en la Figura IV.2.1.

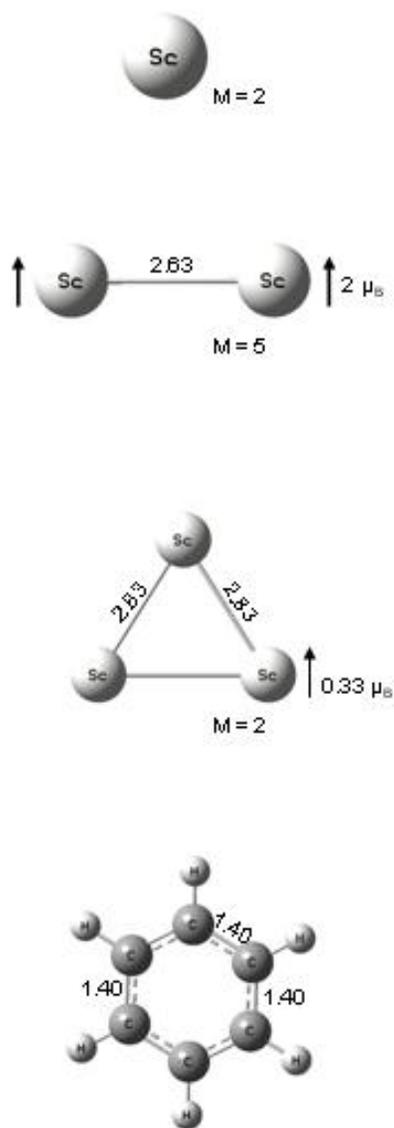


Figura IV.2.1. Especies aisladas: Sc, Sc₂, Sc₃ y benceno.

Por último, se presenta la molécula de benceno, cuyo potencial de ionización es de 9.24 eV según Jena ⁵². Sin embargo, con el funcional usado en esta tesis encontramos un valor de 9.05 eV para esta energía.

El benceno se caracteriza por ser un sistema aromático. Estos sistemas aromáticos presentan como principales características la combinación característica de orbitales puros tipo

p , los cuales se combinan para con ello lograr la formación de un orbital HOMO característico, conocido como nube π . Esto trae como consecuencia que los electrones en estos orbitales moleculares se deslocalizan y pueden correr libremente por la molécula generando con esto micro corrientes eléctricas por éste orbital. Las microcorrientes equivalen a electrones circulando por el orbital HOMO tienen por consecuencia el que se genere un campo magnético perpendicular a la nube de electrones deslocalizados.

Además estos sistemas denominados aromáticos tienen la característica de ser planos y de cumplir la llamada regla de Hückel que relaciona la aromaticidad con el número de electrones deslocalizados en orbitales híbridos tipo sp^2 de una molécula orgánica y cíclica que tiene enlaces simples y dobles alternados.

En concreto, la regla de Hückel indica que una molécula de este tipo es aromática si tiene $4n+2$ electrones deslocalizados, y no aromática si tiene $4n$ electrones deslocalizados. Se sabe también que una diferencia fundamental entre las moléculas orgánicas aromáticas y no aromáticas es su estabilidad⁴⁴.

Muchas de las propiedades de las moléculas aromáticas, como ya se ha mencionado, son debidas a la deslocalización de electrones en los orbitales moleculares.

La molécula aromática más conocida y estudiada es el benceno y en la Figura IV.2.2 se muestra esquemáticamente estos orbitales moleculares, que son el resultado de la combinación lineal de los orbitales atómicos de cada uno de los carbonos participantes en el anillo.

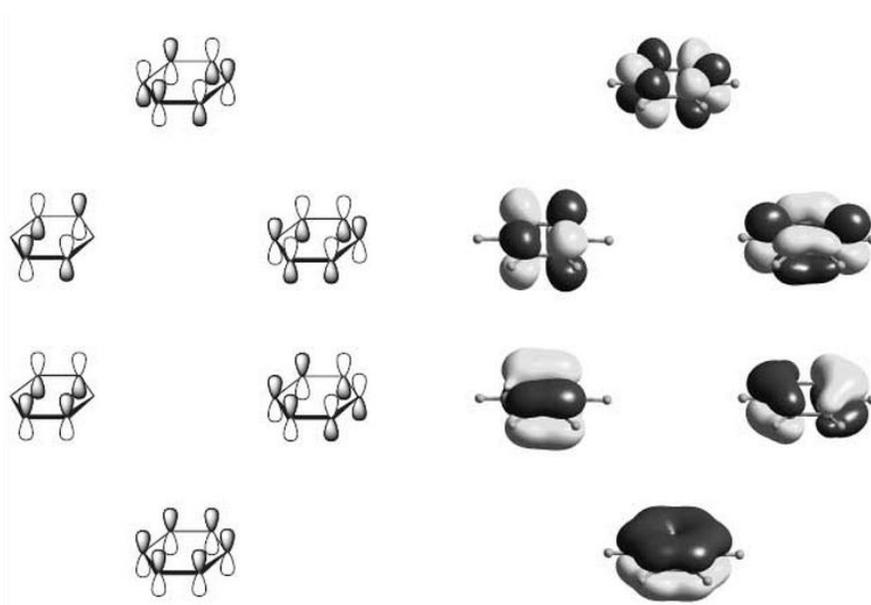


Figura IV.2.2. Algunos orbitales atómicos y moleculares del benceno, el compuesto aromático más ampliamente reconocido, con $4 \times 1 + 2 = 6$ electrones delocalizados.

Por conveniencia, se decidió considerar el espectro IR del benceno en la sección de análisis de los espectros vibracionales de infrarrojo. Sin embargo, cabe apuntar aquí que además de los parámetros estructurales (aquí vertidos), de orbitales molecular, propiedades y características; los espectros de IR serán de gran importancia para la comparación y predicción con sus pares experimentales.

IV.3. Complejo Sc(C₆H₆)

El complejo más sencillo generado vía vaporización láser, es el de estequiometría 1:1. Se sabe por experimentos de vaporización láser que el espectro de masas presenta como pico de mayor abundancia el correspondiente a la estequiometría 1:2. En la Figura IV.3.1 se presenta el resultado del espectro tomado de Kurikawa¹¹ y reportado también por Miyajima⁵¹.

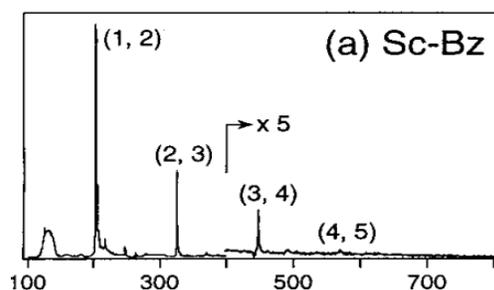


Figura IV.3.1. Espectro típico de masas para los complejos $\text{Sc}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$

Durante el mapeo que se realizó sobre la superficie de energía potencial (PES), se probaron distintas multiplicidades para este sistema y diferentes modos de coordinación entre los átomos de escandio con la molécula aromática de benceno.

Se encontró que el enlace es bastante complicado, debido a la falta de electrones en el centro metálico, por lo que no puede coordinarse por completo. Este complejo organometálico no presenta hapticidad “normal”, es decir, que el benceno no se enlaza por cada uno de sus carbonos sino que solo se encuentra la presencia de dos enlaces sigma (ó) carbono-escandio (C-Sc), sin embargo, los otros enlaces que se presentan no corresponden a enlaces σ directos con el centro metálico.

La Figura IV.3.2 muestra los isómeros de coordinación seleccionados para este análisis. Como ya se mencionó otro factor que se consideró es el correspondiente a distintos estados electrónicos o multiplicidades.

Para el funcional B3LYP se encuentra como estado basal (GS, por sus siglas en inglés) el $M = 2$ y a 2.12 kcal/mol el isómero $M = 4$. Mientras tanto el funcional BPW91 encuentra como GS a $M = 4$ y como estado excitado a 1.19 kcal/mol el isómero $M = 2$. Esta diferencia entre las estructuras de mínima energía que da uno y otro funcional se debe a que el B3LYP cuenta con tres parámetros extras en las integrales de intercambio mientras que BPW91 es un funcional puro lo que sobreestima la correlación electrónica dando mayor fuerza al enlace químico.

Además el Sc se parece a los elementos más pequeños en donde el funcional B3LYP está bastante estandarizado en su uso

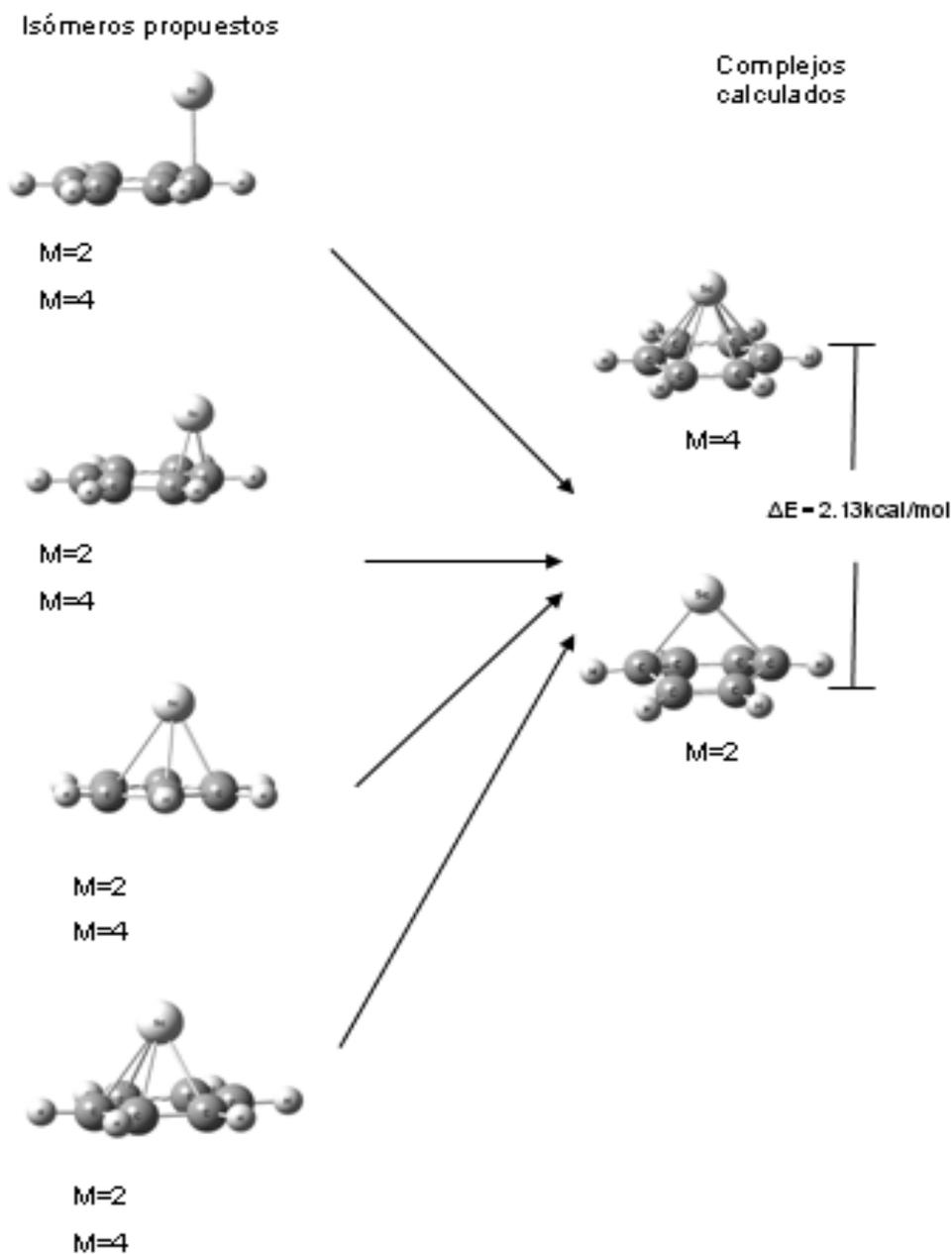


Figura IV.3.2. Estructuras propuestas para distintos números de coordinación para el complejo Sc(C₆H₆), con estados doblete y cuarteto.

El complejo con multiplicidad $M = 4$ presenta una estructura distinta al complejo en estado doblete. En la Figura IV.3.3, se muestran las geometrías obtenidas con parámetros estructurales para ambos funcionales, con sus distancias más representativas, así como las diferencias de energía referidas al estado base. Solo para el caso de este complejo con estequiometría 1:1 se consideraran los dos funcionales, el análisis de los complejos mayores solo se hará basado en el funcional B3LYP.

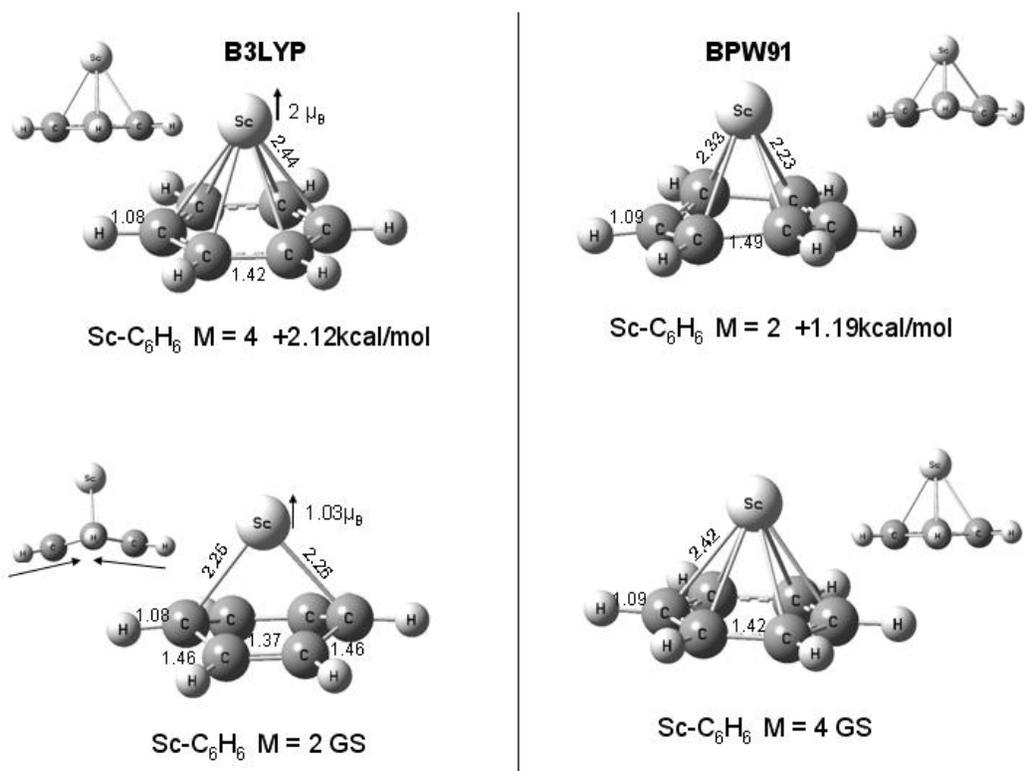


Figura IV.3.3. Estructuras con ambos funcionales, las distancias están dadas en Ångstrom.

IV.3.1. Descripción de la geometría con el funcional B3LYP.

Este funcional como ya se discutió, da como estructura basal el estado doblete. En la Figura IV.3.3. se muestra como este estado electrónico hace que el anillo de benceno se doble en forma de "v", por la presencia únicamente de dos enlaces directos tipo σ carbono-escandio, que se ve reflejado en las distancias C-C del benceno. Las distancias para el benceno aislado, con el mismo método de cálculo es de 1.40 Å para cada uno de los enlaces. Esta distancia es acorde a estructuras mesoméricas de la molécula de benceno, con un valor intermedio entre un enlace C-C sencillo y uno doble, siendo estos 1.54 Å y 1.34 Å, respectivamente.

En el complejo ScBz el benceno presenta las siguientes distancias: 1.37 Å para dos enlaces, lo cual corresponde a la presencia de enlaces dobles C-C. Cuatro distancias tienen 1.46 Å más cercanas al enlace sencillo C-C. De esto se puede decir que el anillo de benceno al momento de interactuar con el centro metálico, disminuye su aromaticidad dejando solamente dos enlaces del benceno con carácter π .

La especie con $M = 2$ presenta dos diferentes distancia metal-benceno, la primera, en la cual existe un enlace químico típico 2 centros dos electrones ($2c-2e^-$) equivale a 2.26 Å, la cual se presenta para dos átomos de carbono y que se encuentra en la distancia correspondiente a un enlace Sc-C. Para los otros cuatro átomos de carbono la distancia es más larga, teniendo 2.47Å para cada uno.

Dados estos datos estructurales se propone que los otros enlaces metal-benceno sean ya no del tipo clásico $2c-2e^-$, sino que corresponde a un enlace en el que el ligante (benceno) dona densidad electrónica del sistema π sobrante, que como hemos dichos queda sobre dos de los enlaces (localizados), a un orbital metálico de simetría σ orientado al centro del enlace insaturado. Simultáneamente el metal cede densidad electrónica (que en el caso del escandio es pobre) a los orbitales π de antienlace (π^*) de simetría adecuada^{45,46}.

El resultado de la presencia simultánea de ambos enlaces es el fortalecimiento de la unión metal-ligante mediante un efecto sinérgico.

Debido a la complejidad de la densidad electrónica de este sistema se llevó a cabo un estudio basado en la teoría de Átomos en moléculas utilizando el programa AIM2000 por sus siglas en inglés ^{47,48}.

Dentro de los formalismos de esta teoría se intenta caracterizar el enlace químico basándose en la topología de la densidad de carga electrónica. Estos datos de densidades pueden tener distintos orígenes, ya sean empíricos (obtenidos de difracción de rayos X) o teóricos, a partir de la función de onda del sistema.

Las principales conclusiones que permite la teoría (AIM), de acuerdo a Popelier ⁴⁷ son:

1. Una molécula se puede dividir de forma única en un conjunto de volúmenes atómicos. Estos volúmenes están separados por una serie de superficies a través de las cuales el flujo del gradiente de la densidad electrónica es cero. Las propiedades atómicas como carga atómica, momento dipolar y energía se pueden calcular por integración de sus correspondientes operadores sobre este volumen atómico.
2. Dos átomos están enlazados si sus volúmenes atómicos comparten una superficie interatómica común, y hay un punto crítico (3, -1) en esta superficie. Un punto crítico se define como un punto del espacio donde el gradiente del campo de densidad de carga es cero. Un punto crítico (3, -1) se define como aquel que tiene dos valores propios de la Matriz Hessiana negativos mientras que el tercero es positivo. En otras palabras, un punto crítico de enlace es un punto de silla de primer orden del campo escalar de densidad electrónica.
3. Los enlaces interatómicos se clasifican como de *capa cerrada* o *compartidos*, si el laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho$) en el punto crítico es positiva o negativa, respectivamente.

A continuación, en la Tabla IV.3.1.1 se muestra el conjunto de datos recolectados con esta teoría y se identifica la clasificación de los puntos críticos. Dado que esta teoría da gran importancia a la densidad de carga electrónica, en la tabla se reportan los datos de la misma, junto con los valores de su laplaciano para cada punto.

Enlaces C-H	Tipo punto crítico	ρ	$\nabla^2 \rho$
C1-H7	(3, -1)	0.281	-0.936
C2-H8	(3, -1)	0.281	-0.960
C3-H9	(3, -1)	0.281	-0.960
C4-H10	(3, -1)	0.281	-0.936
C5-H11	(3, -1)	0.281	-0.960
C6-H12	(3, -1)	0.281	-0.960
Enlaces C-C			
C1-C2	(3, -1)	0.281	-0.636
C2-C3	(3, -1)	0.281	-0.880
C3-C4	(3, -1)	0.281	-0.636
C4-C5	(3, -1)	0.281	-0.636
C5-C6	(3, -1)	0.281	-0.880
Enlaces con Sc			
C1-Sc	(3, -1)	0.067	0.108
	(3, +1)	0.036	0.144
	(3, -1)	0.036	0.136
C2 y C3 a Sc	(3, +1)	0.036	0.144
	(3, -1)	0.067	0.108
	(3, +1)	0.036	0.144
	(3, -1)	0.036	0.144
C5 y C6 a Sc	(3, +1)	0.036	0.144

Tabla IV.3.1.1. Valores de la densidad de carga electrónica, así como de $\nabla^2 \rho$ de la densidad para cada enlace del complejo 1:1.

Los tipos de puntos que define la teoría de átomos en moléculas son los siguientes: a) punto crítico nuclear (3, -3); b) punto crítico de enlace (3, -1); c) punto crítico de anillo (3, +1); d) punto crítico de caja (3, +3). En la Figura IV.3.1.1 se observa la aparición de puntos rojos los que equivalen a punto crítico de enlace (3, -1) y en los cuales centraremos nuestra atención en este análisis.

Dentro del marco teórico de AIM los parámetros de mayor importancia son los referentes a la densidad electrónica ρ la que es equiparable al orden de enlace y por ello en la discusión

hablaremos de enlaces mayor o menormente densos. El otro parámetro de importancia es el laplaciano ($\nabla^2\rho$).

Si el laplaciano de la densidad es menor a cero (negativo) la molécula se considera como de capa compartida y corresponde a enlaces covalente; mientras que si el laplaciano es mayor a cero (positivo) la molécula es de capa cerrada y por ello se tiene enlaces débiles que tienden a ser iónicos.

Para los enlaces C-H se tiene que todos presentan igual densidad, pero el H7 y el H10 el valor del laplaciano es distinto, lo que sugiere diferencia en estos enlaces. Observando la geometría del complejo se observa que esta diferencia es debida a que estos hidrógenos están enlazados con los carbonos 1 y 4 que están directamente al escandio con un punto (3, -1) y que no es el caso de los demás carbonos; además el laplaciano es negativo lo que indica covalencia.

Los enlaces entre átomos de carbono presentan de igual forma el mismo valor de densidad, es decir, son igualmente densos entre ellos y cumplen con la condición descrita anteriormente en donde el valor del laplacianos es negativo lo que indica enlaces covalentes, diferenciando los enlaces de C2-C3 y C5-C6 que es en donde hemos encontrado una distancia más cercana a un doble enlace C=C.

La región que conecta el anillo el metal es en donde el método AIM2000 generó una distribución de la densidad calculando dos puntos críticos de anillo (3, +1) y se genera además un punto crítico de enlace (3, -1) por lo que en esta área encontramos la situación denominada catástrofe de conflicto en donde el Sc tiene posibilidad de caer a uno de los C o visto de otro modo esta igualmente enlazado a uno que al otro carbono.

Se observa un punto crítico (3, -1) entre Sc y la mitad del doble enlace C=C por lo que esto confirma el tipo de enlace débil que existe entre ellos; además, observando los valores de ρ del orden de milésimas sabemos que los enlaces son poco densos confirmado que se trata de enlaces débiles casi iónicos.

El caso de interacción entre C1-Sc y C4-Sc tienen los mismos valores de laplaciano el cual es positivo lo que es un parámetro que nos permite hablar de covalencia, además el valor de ρ comparado con los demás enlaces C-Sc es un poco mayor (0.067) siendo que para los demás carbonos el valor de ρ es menor (0.036) lo cual afirma que en la molécula existen dos clases de enlace Sc-C dos más fuertes que cuatro

Además de estos enlaces ya descritos, en la Figura IV.3.1.1, se puede observar en el centro de la molécula un anillo de color verde, este corresponde a un punto crítico (3, +3) o punto caja que tiene valores de $\rho = 0.020$ y $0.124 \nabla^2\rho$.

Es importante notar que dentro del anillo existe un punto (3, +1) con valores $\rho = 0.022$ y $0.152 \nabla^2\rho$, los cuales podemos comparar con el punto de anillo del benceno aislado que son: $\rho = 0.018$ y $0.112 \nabla^2\rho$ lo cual habla de que el anillo en su aromaticidad ha sufrido cambios.

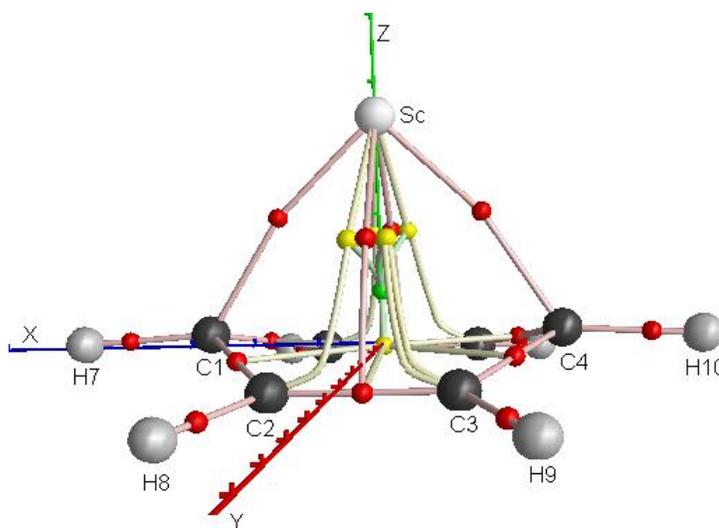


Figura IV.3.1.1. Gráfica molecular para la especie ScBz con $M = 2$.

Para ambos funcionales se tiene como resultado que la coordinación del benceno con el escandio es correspondiente al efecto compartido de cuatro interacciones enlazantes Sc-C de diversos tipos.

El caso del isómero con multiplicidad cuatro es un tanto más sencillo cuanto que al presentar un número mayor de electrones desapareados (mayor densidad de espín) el enlace se vuelve menos complicado y logra la coordinación y retrodonación electrónica completas.

El cuadruplete se encuentra con este método a 2.13 kcal/mol de $M = 2$ lo que sugiere que ambos isómeros podrían estar presentes en la muestra obtenida experimentalmente. La discusión para determinar el estado de mínima energía de este sistema es un tema aún abierto dado que con funcionales DFT, dependiendo de la base, se encuentran cosas distintas como probó Rabilloud⁴⁹. Estos sistemas se han estudiado además con métodos *ab initio* como son MP2 y CCSD(T) y una combinación de bases 6-311G** para los átomos de C e H y con la 6-311+G* para Sc por Kambalapalli⁵⁰ donde se estudia $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)$ y $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ y en donde concluye que los aniones presenta multiplicidad de uno y el benceno del complejo una conformación de bote o de bote invertido.

IV.3.2. Especies cargadas: $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$, $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)^-$

Los sistemas cargados serán tratados sólo con el funcional completo B3LYP/6-311+G(d,p). Se utilizó la base de menor tamaño dado que ahorra de forma importante tiempo de cómputo y esto se ve reflejado en un aumento del costo computacional conforme la base orbital es de mayor tamaño.

Sin embargo en el caso de los aniones se tiene el problema de que estas bases están realizadas para átomos neutros por lo que podría acarrear cierto error por su tamaño para el anión, no así con el catión en donde al sacar un electrón del sistema la base se ve aumentada.

La energía de ionización y la afinidad electrónica son parámetros importantes ya que se cuenta con algunos datos experimentales y resultados teóricos, la decisión de la utilización del funcional para esta sección también se hizo basada en que los resultados previamente obtenidos por otros laboratorios cotejan de muy buen acuerdo con los datos que obtuvimos⁵⁰.

En la Figura IV.3.2.1 se presentan las geometrías optimizadas para las especies positiva y negativa del complejo 1:1, la imagen muestra de igual forma los valores de la energía de ionización y afinidad electrónica calculados con este nivel de teoría y así será en todas las figuras.

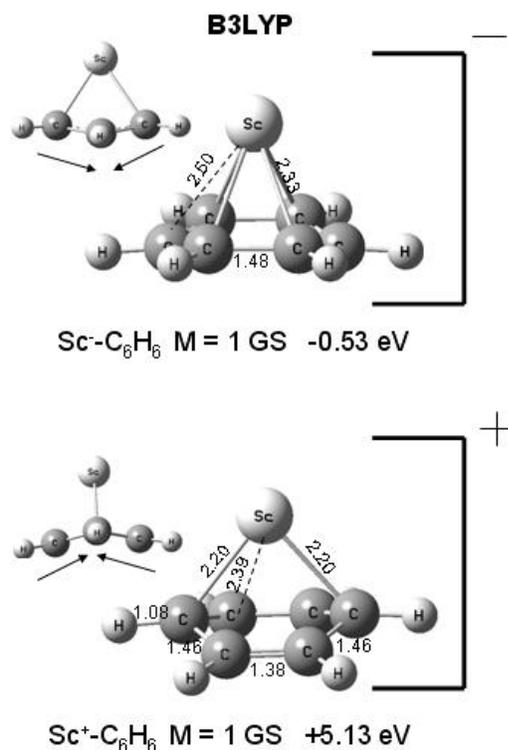


Figura IV.3.2.1. Especies con carga formal positiva y negativa del complejo 1:1. Se presentan los datos de energía de ionización y afinidad electrónica.

En este trabajo contrariamente a estudios anteriores como el de Pandey⁵² que reporta estados tripletes para catión y anión encontramos ambos en singulete sin electrones desapareados.

Ambos sistemas cargados reflejan la disminución de la aromaticidad del benceno, ya que este comienza a perder su planaridad característica. Las distancias de enlace C-C en la especie positiva son: 1.38 y 1.46 Å las cuales se redujeron en 0.06 y 0.09 Å con respecto al sistema neutro. En este caso sucede algo similar al caso neutro en donde se tienen solo dos carbonos

enlazados directamente al metal y como ya se discutió con anterioridad esto lleva a un dieno cíclico.

Comparativamente con la especie neutra las distancias de enlace se mantienen igual en el anillo por lo que al quitar un electrón del sistema Sc-Bz éste no se desprende del benceno. Esto es, se puede concluir que el electrón sale mayoritariamente del centro metálico cargándolo positivamente (+0.85e según el análisis de Mülliken).

Esto genera que la nube electrónica negativa del benceno se vea mayormente atraída por Sc(+0.85e) generando una disminución en la distancia del metal al benceno en todas las distancias siendo de 2.20 Å para los carbonos más cercanos, que son dos y 2.38 Å para los cuatro restantes.

Se cuenta con valores de energía de ionización como el reportado por Kurikawa⁹ para Sc-Bz, que es 116.91 kcal/mol (5.07(4)eV) dato experimental. Pandey⁵² da los valores de 121.3 kcal/mol (5.26 eV) para el potencial de ionización vertical y 119.22 kcal/mol (5.17 eV) para el cálculo adiabático. Nuestro resultado como muestra la figura, está sumamente cercano siendo 118.27 kcal/mol (5.13 eV) valor que toma en cuenta la corrección adiabática.

En el caso del anión las distancias de enlace del metal con el anillo se alargan, lo cual es consistente con la intuición química ya que la carga se localiza mayormente en el metal dejándolo ligeramente negativo (-0.10e según análisis de carga de Mulliken), por lo que la nube π del benceno encuentra una fuerza de oposición electrostática con la mayor densidad electrónica del metal.

Las distancias son de 2.50 Å para dos átomos de carbono y de 2.33 Å para cuatro de ellos, por lo que aquí destacamos que con estos datos, el número de coordinación de la especie negativa es cuatro.

El valor de la afinidad electrónica es un dato mucho menos trabajado por lo que no se cuenta con un dato de esta propiedad tomado de manera experimental y algunos calculados como el de Kambalapalli⁵⁰ el cual encuentra mediante espectros fotoelectrónicos por lo que reporta dos

picos, el primero de ellos se encuentra en -0.64 eV y el otro en 1.82 eV. Nuestro valor para la afinidad es de -0.53 eV (-12.15 kcal/mol) que se encuentra lejano del único valor experimental reportado por Pandey et. al siendo -2.08 kcal/mol (-0.09 eV)⁵². Este resultado se encuentra abierto a discusión y comparable hasta que se realice el experimento correspondiente.

Además de lo anteriormente descrito para el caso del anión y basándonos en el análisis de cargas de Mülliken se calcularon posibles estructuras alternas intentando encontrar algún otro isómero de coordinación que ajustase mayormente con el dato previo a este estudio de la afinidad electrónica de la especie más pequeña de esta familia de compuestos, sin éxito.

Un criterio para conocer la estabilidad de las moléculas pequeñas es la llamada teoría del octeto de Lewis en donde las moléculas deben llenar octetos para volverse estables por lo que cabe mencionar que la especie positiva corresponde a un sistema de 8 electrones mientras que la negativa cuenta con 10 ya que el neutro presenta 9 electrones. Esta regla del octeto de Lewis presenta una versión ampliada aplicable a los TM que es conocida como regla de los 18 electrones de valencia y que se aplica a compuestos organometálicos⁴⁶ como los que aquí nos ocupan.

IV.3.3. Representación de orbitales moleculares (HOMO, LUMO).

Los orbitales moleculares (MO, por sus siglas en inglés) son una poderosa herramienta que nos ayuda a explicar el enlace químico. Sin embargo, estos no tienen un significado físico ya que dentro de la teoría de la mecánica cuántica no existe un operador para su cálculo y por ello solo son una guía para apoyar las teorías de enlace; además se sabe que los resultados obtenidos mediante DFT dan amplios errores en la energía de MO sin embargo, en este trabajo centramos nuestra atención en la descripción cualitativa de los MO.

En la figura IV.3.3.1 se muestran los orbitales de frontera siendo que son estos los más importantes del compuesto ya que son moléculas de capa cerrada.

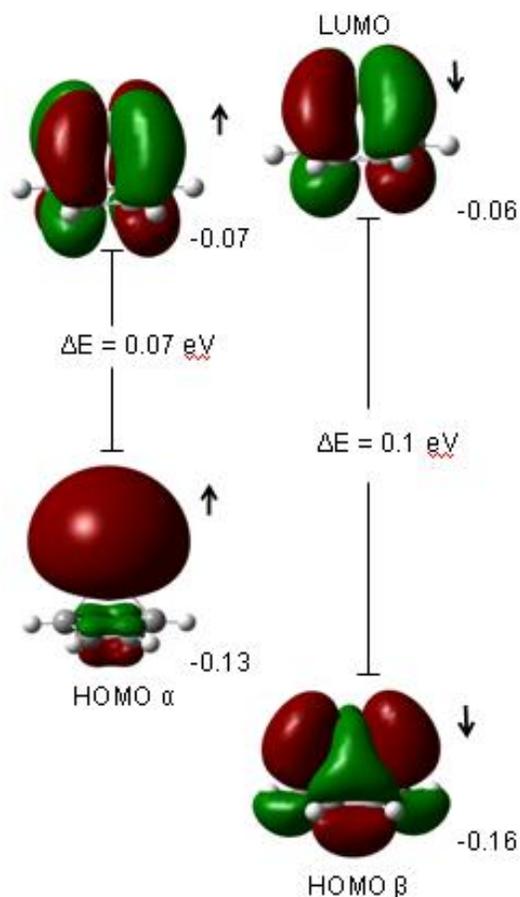


Figura IV.3.3.1. Orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO) para ambas proyecciones de espín (alfa y beta) de la molécula ScBz.

En el orbital HOMO con proyección de espín alfa se puede observar con gran nitidez el orbital π de la olefina presente en dos enlaces. Una parte del orbital molecular localizada en el metal visiblemente con gran aporte del orbital atómico 4s; de este orbital sale el electrón en el proceso de ionización y como hemos visto la distancia del metal al benceno disminuye, significa que el orbital deslocalizado 4s es el que aporta al proceso de ionización en mayor medida.

El orbital molecular HOMO (con dos electrones) de la especie cargada es exactamente igual que el orbital HOMO β de la especie neutra, lo cual es lógico debido a que el electrón que se ioniza sale del orbital HOMO α convirtiéndose para el ión en su orbital LUMO y dejando dos

electrones apareados en el nuevo orbital HOMO, por lo que el catión (como ya se vio) es una especie de capa cerrada.

En el caso de introducir un nuevo electrón en el sistema, vemos que éste entra en el orbital HOMO α de su par neutro, por lo que el orbital HOMO del anión es muy parecido al HOMO neutro con un mayor volumen sobre el átomo del metal, significando esto que el nuevo electrón, se localiza preferentemente sobre el centro metálico.

El caso del anión es también de capa cerrada y esto es debido a que el único electrón desapareado de la especie neutra, se aparea al momento de introducir un nuevo electrón en la configuración electrónica por lo que como en el caso del catión se tiene una multiplicidad de uno, lo que equivale a que todos los electrones estén apareados y que tiene por consecuencia que las propiedades magnéticas desaparezcan en estas especies.

IV.3.4. Magnetismo

Como hemos visto hasta el momento el estado energéticamente favorecido para 1:1 es el de multiplicidad dos. Esto significa que el sistema cuenta con un electrón desapareado que da el momento magnético. En la Tabla IV.3.4.2 se presentan los valores de los momentos magnéticos por átomo, la cual corrobora que existe un magnetón de Bohr (μ_B) en el sistema completo.

Átomo	μ_B
C	0.070
C	-0.044
C	-0.044
C	0.070
C	-0.044
C	-0.044
H	-0.001
H	0.001
H	0.001
H	-0.001
H	0.001
H	0.001
Sc	1.032

Tabla IV.3.4.2. Valores de momento magnético en magnetones de Bohr para el sistema ScBz, los valores sumados dan un electrón desapareado.

La propiedad magnética para las especies cargadas en ambos casos desaparece ya que estas son moléculas de capa cerrada con multiplicidad equivalente a uno y por tanto la cuenta de espines es nula.

Miyajima y colaboradores, han realizado experimentos Stern-Gerlach ⁵¹ para los compuestos tipo sándwich multicapas $M_n(C_6H_6)_m$ (M =Al, Sc, Ti y V) para las especies con $n = 1$ y $m = 2$. Por lo que en la discusión de las especies 1:1 y 1:2 se compararan estos resultados experimentales con los obtenidos mediante el funcional B3LYP y la base 6-311+G(d,p).

IV.4. Complejo Sc(C₆H₆)₂

El segundo complejo es por su abundancia experimental ¹¹⁻¹³, el más importante de los generados vía vaporización láser. Las posibilidades que se tienen para combinar un átomo con dos moléculas de benceno son variadas. Un factor determinante en la geometría que puede adoptar este sistema es el número de átomos de carbono enlazados directamente al centro metálico (hapticidad).

En este trabajo se realizó la optimización de una amplia combinación de posibles modos de coordinación de benceno con el átomo de escandio. En la Figura IV.3.1 se muestran algunas de las distintas combinaciones de números de coordinación (por ejemplo: $\eta^6:\eta^6$, $\eta^6:\eta^4$, $\eta^4:\eta^4$, $\eta^3:\eta^3$, etcétera) para distintas geometrías que se tomaron en cuenta.

Se encontró que todas las geometrías consideradas generaron el mismo resultado. Se reporta como único estado geométrico posible el equivalente a seis átomos de carbono enlazados al metal en ambos bencenos, es decir, un número de coordinación para el metal equivalente a 12, esto puede ser dicho también como que la hapticidad del compuesto 1:2 es de 6 la cual se simboliza como $\eta^6:\eta^6$ en vista que se trata de dos moléculas de benceno

La única posible estructura geométrica para el complejo ScBz₂ es la de tipo MDS por lo que es la estructura clave para comprender este tipo de compuestos.

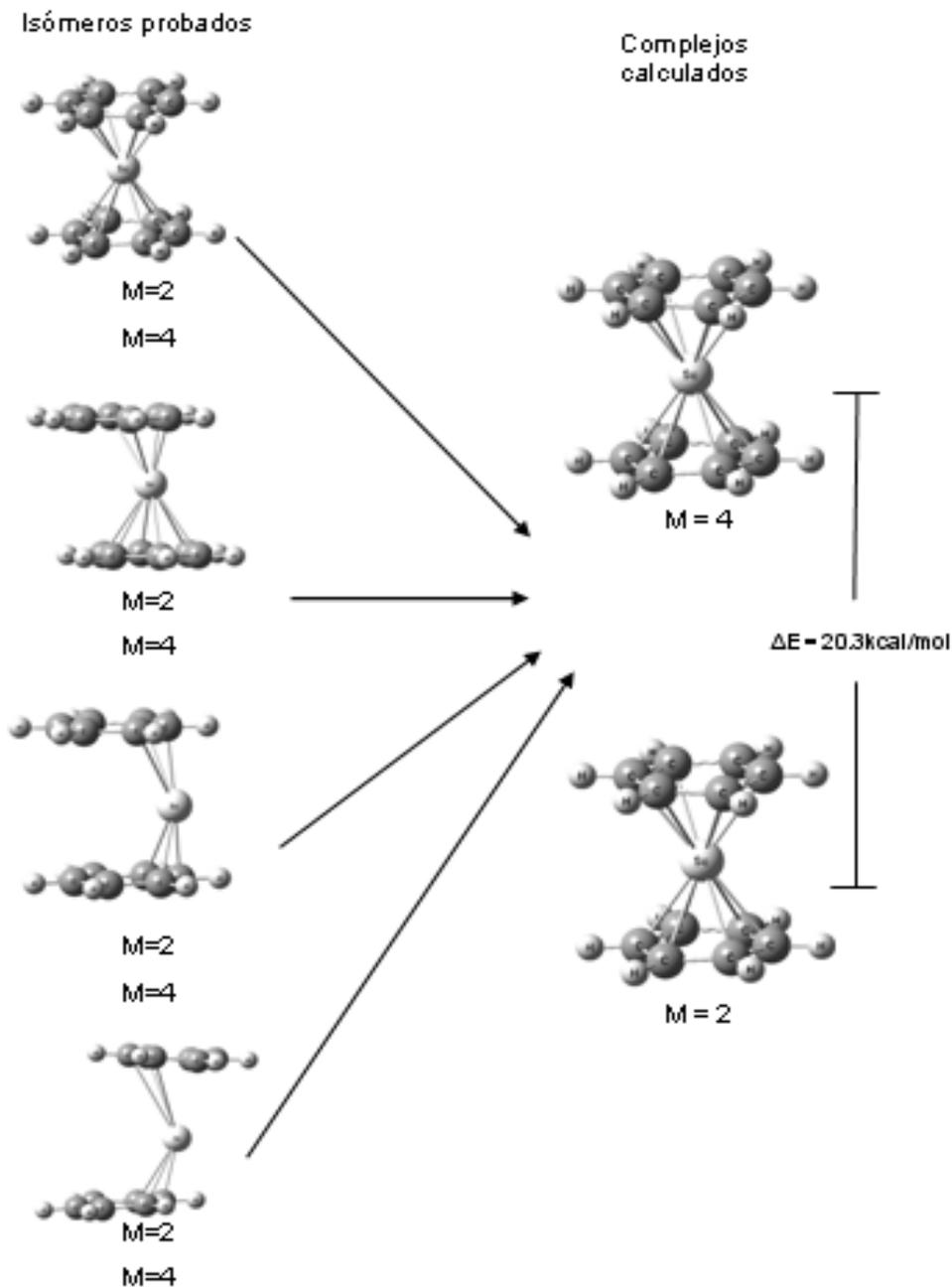


Figura IV.3.1. . Estructuras propuestas para distintos números de coordinación para el complejo $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, con estados doblete y cuarteto.

Otro factor que fue considerado en la exploración de la superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés) para esta especie fue la esteoquímica de los anillos de benceno, ya que estos pueden acomodarse de manera alternada o eclipsada.

Un estudio semejante a este es el realizado por Sohnlein²⁸ en el que considera estos conformeros para ScBz₂. En la Figura IV.3.2 se muestran ambas posibilidades con una vista frontal bastante clara.

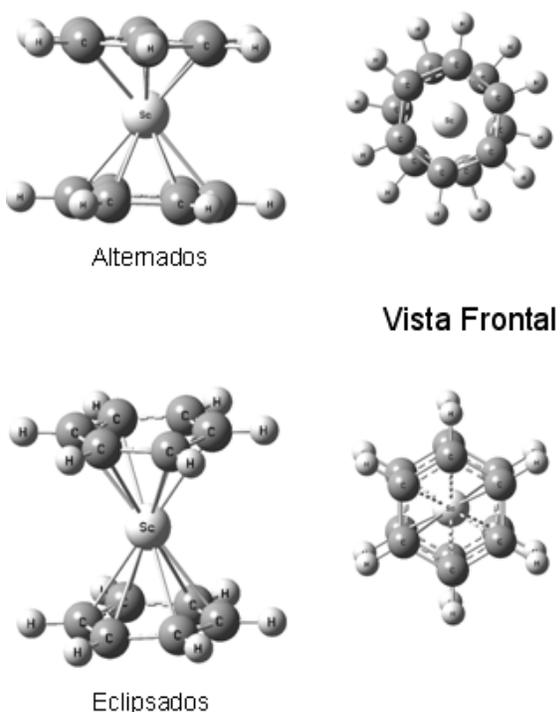


Figura IV.3.2. Complejo ScBz₂, vistas lateral y frontal de los dos conformeros posibles (alternado y eclipsado).

De los dos isómeros con simetría D_{6h} y D_{2h} , que es la diferencia entre las configuraciones que puede tener la molécula solo se forma uno de ellos, dado que al momento de optimizar el conformero alternado, el resultado era el caso eclipsado y por ello solo reportamos el caso donde la optimización de los parámetros moleculares ha sido completa.

Se tomaron en cuenta los estados electrónicos correspondientes a multiplicidades dos y cuatro, encontrando que el más estable es el doblete con una separación entre estos igual a $\Delta E = 20.34$ kcal/mol (0.88 eV). Este valor de energía hace difícil que el estado cuarteto se genere experimentalmente, por lo que no nos dedicamos a él en esta sección.

La especie de composición 1:2, con un solo electrón desapareado, lo que corresponde a multiplicidad de dos, está completamente coordinado a los ligantes, por lo que el centro metálico queda con un número de coordinación máximo equivalente a doce. Sin embargo, existen dos longitudes de enlace distintas entre escandio y los bencenos, la primera que es la más corta corresponde a 2.39 Å para con dos átomos de carbono en ambos anillos (o sea cuatro enlaces corresponden a esta distancia) y 2.44 Å para cuatro carbonos por benceno (lo que es ocho enlaces de esta longitud).

Las distancias C-C dentro de los bencenos distinguen dos clases de enlace, el primero en 1.41 Å correspondiente a la parte del benceno que se encuentra más distante del metal (2.44 Å), la cual se repite para solo dos enlaces. La otra es de 1.43 Å para los restantes cuatro enlaces y que corresponden a la distancia pequeña metal-benceno (2.39 Å).

Debido a esta pequeña variación en las distancias, la densidad electrónica sobre los enlaces C-C en la especie varía, esto se puede observar en la Tabla IV.3.1 con los valores de densidad electrónica y de $\nabla^2\rho$ para la especie ScBz₂ dentro del marco teórico de AIM, además se muestra en la Figura IV.3.3 la imagen correspondiente a este estudio.

Se observa que las distancias C-C dentro del anillo de menor tamaño corresponden una mayor densidad electrónica y un valor para $\nabla^2\rho$ igualmente mayor, este es el caso de C5-C9, C14-C17 y C15-C19, enlaces que tienen 1.41 Å cada uno y que son los carbonos más alejados del escandio.

Tabla IV.3.1. Valores de la densidad electrónica y de su $\nabla^2\rho$ para la especie ScBz₂

Enlace C-H	Tipo punto crítico	ρ	$\nabla^2\rho$
C2-H1	(3, -1)	0.29	-0.96
C3-H6	(3, -1)	0.29	-0.96
C4-H8	(3, -1)	0.29	-0.96
C5-H10	(3, -1)	0.29	-0.96
C7-H11	(3, -1)	0.29	-0.96
C9-H12	(3, -1)	0.29	-0.96
C13-H16	(3, -1)	0.29	-0.96
C14-H18	(3, -1)	0.29	-0.96

C15-H20	(3, -1)	0.29	-0.96
C19-H23	(3, -1)	0.29	-0.96
C21-H24	(3, -1)	0.29	-0.96
C17-H22	(3, -1)	0.29	-0.96
Enlace C-C			
C2-C3	(3, -1)	0.29	-0.72
C3-C5	(3, -1)	0.29	-0.72
C5-C9	(3, -1)	0.30	-0.80
C9-C7	(3, -1)	0.29	-0.72
C7-C4	(3, -1)	0.29	-0.72
C14-C13	(3, -1)	0.29	-0.72
C13-C15	(3, -1)	0.29	-0.72
C15-C19	(3, -1)	0.30	-0.80
C19-C21	(3, -1)	0.29	-0.72
C21-C17	(3, -1)	0.29	-0.72
C14-C17	(3, -1)	0.30	-0.80
Enlace Sc-C			
Primer Benceno			
	(3, -1)	0.039	0.148
C2-Sc	(3, +1)	0.039	0.152
C3-Sc	(3, -1)	0.044	0.144
	(3, -1)	0.039	0.148
C4-Sc	(3, +1)	0.039	0.156
	(3, -1)	0.039	0.148
C5-Sc	(3, +1)	0.039	0.156
C7-Sc	(3, -1)	0.044	0.144
	(3, -1)	0.039	0.148
C9-Sc	(3, +1)	0.039	0.152
Segundo Benceno			
C13-Sc	(3, -1)	0.044	0.144
	(3, -1)	0.039	0.148
C14-Sc	(3, +1)	0.039	0.152
	(3, -1)	0.039	0.148
C15-Sc	(3, +1)	0.039	0.156
	(3, -1)	0.039	0.144
C17-Sc	(3, +1)	0.039	0.156
	(3, -1)	0.039	0.148
C19-Sc	(3, +1)	0.039	0.152
C21-Sc	(3, -1)	0.044	0.144
Puntos caja			
	(3, +3)	0.019	0.120
	(3, +3)	0.019	0.120
Punto anillo de Bz			
	(3, +1)	0.021	0.148
	(3, +1)	0.021	0.148

A continuación se muestra la Figura IV.3.3, en la cual se observa las distancias de enlace más importantes en la especie 1:2 y la distribución espacial de los átomos con su numeración correspondiente.

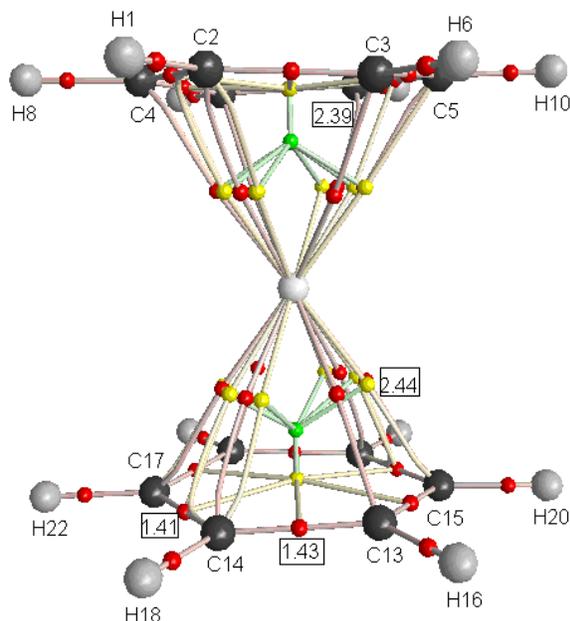


Figura IV.3.3. Estructura del complejo ScB₂ dentro de la teoría de “Átomos en moléculas” con la representación de los distintos puntos críticos y las distancias de enlace más representativas en Åmstrongs.

Dada la estequiometría del compuesto (1:2), además de nuevas investigaciones tanto teóricas como experimentales, en las cuales se da prueba de la existencia en fase gaseosa de dímeros de benceno con distintas estructuras⁵⁵⁻⁵⁸. Se decidió que a la par que las estructuras aceptadas de tipo sándwich multicapas sería tratadas estructuras partiendo de las diversas estructuras para el dímero del benceno que son tres de mayor importancia: a) estructura paralela, b) estructura en forma de “T” y c) estructura paralela desplazada, las cuales se muestran en la Figura IV.3.4.

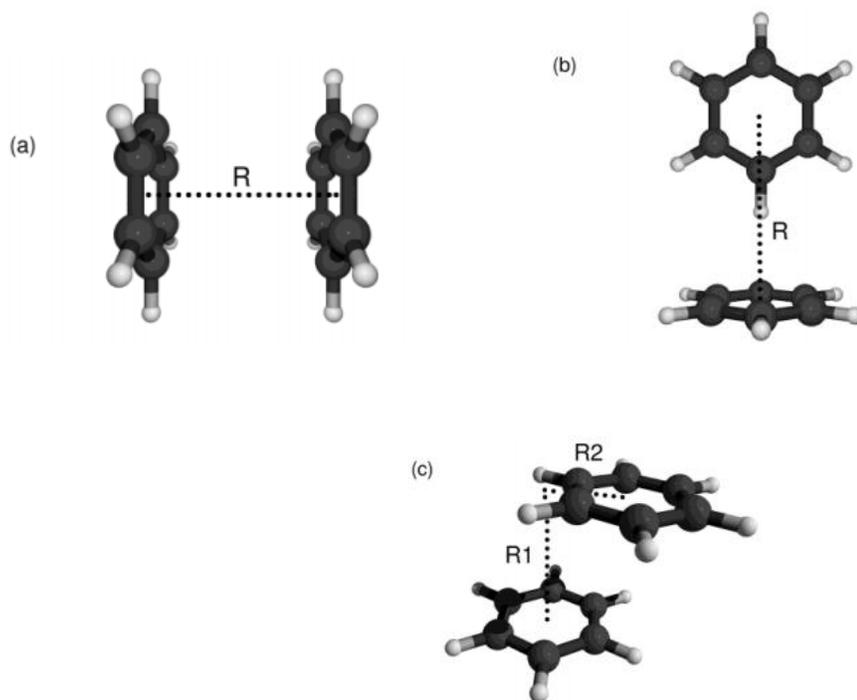


Figura IV.3.4. Estructuras para el dímero de bencenos reportados como más estables con energías de unión (D_0) de 2.0, 2.4 y 2.7 kcal/mol por Sinnokrot ⁵⁹

Por lo que partiendo de esta especie dimérica, se probó una estructura molecular alternativa de las propuestas clásicas de sándwich multicapas.

Para la estructura paralela y paralela desplazada, se tienen las mismas posibilidades para depositar el átomo metálico, no así en la estructura de tipo "T", la cual presenta a su vez distintas posibilidades para el alojamiento del átomo metálico. En la Figura IV.3.5 se muestran para las estructuras de los dímeros de benceno ya con un átomo de escandio.

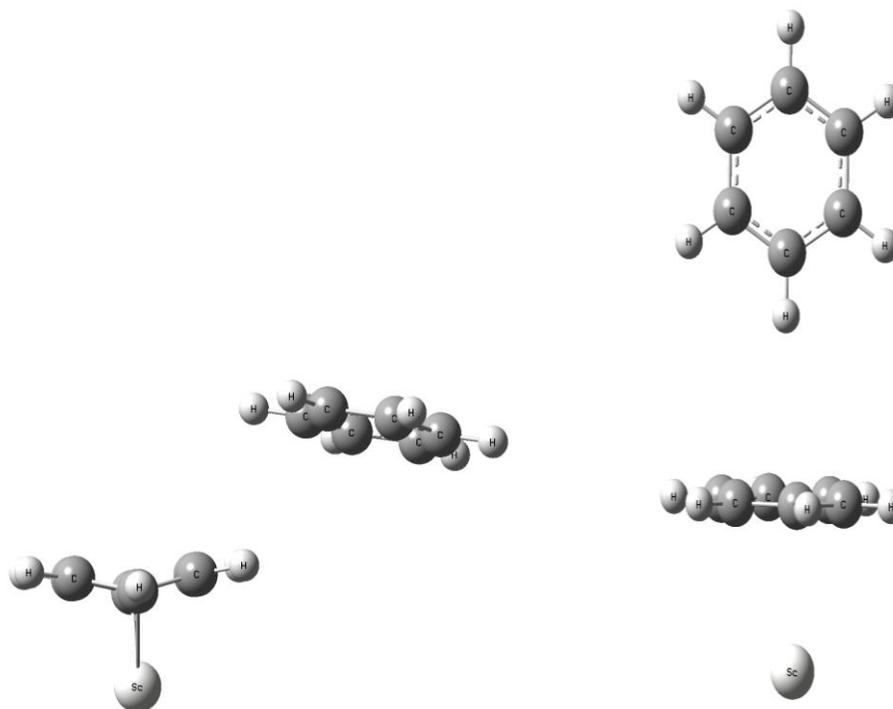


Figura IV.3.5. Especies alternativas para la especie Sc-Bz_2 en dos arreglos distintos considerando la existencia de los dímeros de benceno en fase gas.

Sin embargo ninguno de estos dos arreglos espaciales de la estequiometría 1:2 compiten en estabilidad con el sándwich multicapas, por lo que solo será mencionados en este capítulo para que quede constancia de la exhaustiva búsqueda que se realizó sobre la superficie de energía potencial.

IV.4.1. Especies cargadas $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$, $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$.

a) Catión

Para el estudio del catión, se consideraron los estados tanto triplete como singulete, siendo este último el de menor energía. Sin embargo, la diferencia entre estos dos estados es bastante pequeña por lo que en el experimento la presencia de ambos es inevitable. El isómero con $M = 3$ se encuentra a 0.72 kcal/mol (0.03 eV), diferencia energética extraordinariamente

pequeña con la cual se puede hablar de que ambas especies coexisten a la hora de formarse los cationes.

Los procesos de extracción electrónica de la especie neutra pueden ir por dos vías: a) Extracción del orbital HOMO α , generando la especie singlete ó b) Extracción del orbital HOMO β , generando el triplete, los orbitales moleculares de la especie neutra se presentan en la sección IV.4.2. Orbitales moleculares.

Debido a la cercanía energética en la que se encuentran estos dos estados, en esta sección se presentara ambos isómeros electrónicos cargados positivamente, con sus respectivos potenciales de ionización los cuales son de 115.63 kcal/mol (5.01 eV) y 116.35 kcal/mol (5.04 eV) respectivamente, siendo más cercano al valor reportado por Kurikawa ¹¹ (5.05 eV) el de la especie con dos electrones desapareados ($M = 3$).

Entre estos dos estados electrónicos con diferente multiplicidad cabe destacar que la estructura es distinta en cuanto a los átomos de carbono enlazados al metal. El estado triplete presenta una hapticidad igual a 6 para ambos bencenos ($\eta^6 : \eta^6$) con distancias iguales para todos los enlaces de 2.49 Å y distancia C-C de 1.41 Å en todos los enlaces.

En cambio, la estructura singlete se encuentra más tensionada en los anillos ya que estos presentan distintas distancias C-C, siendo estas de 1.39 y 1.43 Å respectivamente, además las distancias entre el metal y el anillo son variadas, siendo estas de 2.40 y 2.50 Å, esto hace también que la hapticidad del benceno cambie respecto del estado triplete y solo presenta dos enlace por anillo ($\eta^2 : \eta^2$).

En la Figura IV.4.1 se muestran las estructuras para las distintas multiplicidades del compuesto de estequiometría 1:2 con carga positiva con una vista lateral y su respectiva coordinación al metal, así como el valor de su energía de ionización.

El valor de las propiedades del complejo generado experimentalmente, se sugiere sean un valor promedio entre ambas estructuras encontradas en este trabajo, ya que distintos

trabajos reportan la coordinación de 6:6 para este complejo y como la diferencia energética entre ambas especies es tan pequeña, este tratamiento estadístico se considera adecuado.

Tomando esta consideración, el valor de la energía de ionización resulta ser de 115.9 kcal/mol (5.03 eV), que sigue estando aún muy cercano a los valores reportados por Kurikawa (5.05 eV)¹¹ y por Duncan (5.07 eV)¹², valor tomado del trabajo realizado por Sohnlein en 2005

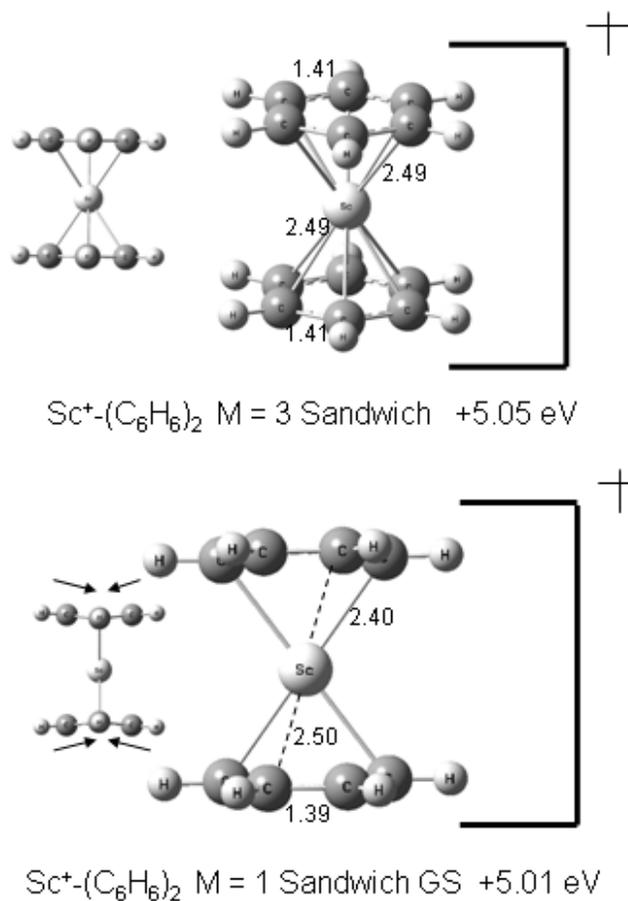


Figura IV.4.1. Estructuras singlete y triplete para el complejo ScBz_2 con carga positiva, distancias en Å. Los valores de energía de ionización se presenta en eV

b) Anión

Para el caso del complejo cargado negativamente, se observa una disminución en la distancia de enlace (ver Figura IV.4.2), además que para esta especie todas las distancias metal-benceno son equivalentes e iguales a 2.39 Å, esto se debe a que al añadir un electrón que entra al orbital LUMO β del neutro correspondiente va a dar en la red de enlaces $d-\pi$, esta “red” de enlaces puede observarse claramente en el estudio AIM. Además, el orbital LUMO β es un orbital claramente enlazante por lo cual al añadirse a él un nuevo electrón, las distancias de enlace se ven reducidas.

Este proceso, lleva a que la especie 1:2 al momento de recibir un electrón lo deslocalice, estabilizando al complejo. Por otro lado, es esta especie la que se acerca mayormente a una especie de 18 electrones contando en su capa de valencia con 16. Podemos ver entonces a este tipo de compuestos que se comportan como “esponjas electrónicas” los cuales están ávidos de captar un electrón extra con el fin de deslocalizarlo.

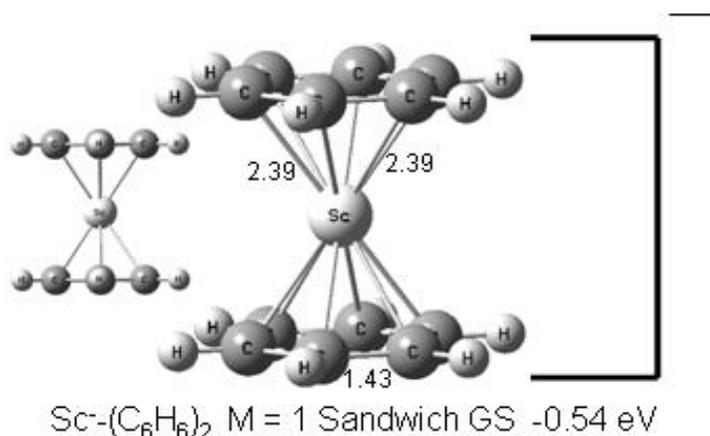


Figura IV.4.2. Especie negativa ScBz₂

Se observa en la Figura IV.4.2 como todas las distancias son iguales y además se tiene una hapticidad completa por parte de ambos bencenos dando esto como resultado un tipo de coordinación $\eta^6 : \eta^6$. Esta forma en la que los bencenos se coordinan al centro metálico genera para el modelo de la regla de los 18 electrones, 6 electrones por ligante generando 12 electrones

totales donados por los anillos, si el átomo metálico cuenta con 3 electrones de valencia, esto genera 15 electrones en la cuenta e incluyendo el electrón debido a que es una especie cargada negativamente, llegamos a los 16 electrones antes mencionados.

Esto afirma que las especies cuyo número de electrones en la capa de valencia es un número par son más estables, además, un factor de simetría está implícito en la estabilidad del compuesto ya que como se ha visto todas las distancias son de igual tamaño.

Se incluye el dato de afinidad electrónica para el complejo, sin embargo, no contamos con este valor experimental y para el átomo de escandio no se han realizado gran cantidad de trabajos por lo que se toma con recelo este valor y se deja abierto a la comparación en trabajos posteriores.

IV.4.2.Representación de orbitales moleculares.

La representación de orbitales molecular para la especie neutra será analizada a lo largo de esta sección y con ello profundizaremos en la generación de las especies iónicas.

En la Figura IV.4.2.1 se muestran los orbitales frontera para ScBz_2 en los cuales se puede observar como ya se ha mencionado que el único de ellos que corresponde a un orbital de no enlace es el orbital LUMO α , que es un orbital que no participa en la generación de los iones.

Sin embargo, vemos que el orbital HOMO α , que es de donde se extrae un electrón en el proceso de ionización para generar la especie singulete, es un orbital de enlace, explicando esto el porqué la especie catiónica cuenta con distancias de enlace mayores que las correspondientes a su par neutro.

Por otro lado, para generar el estado triplete del catión, el electrón es extraído del orbital HOMO β que es también un orbital de enlace por lo que la especie con $M = 3$ presenta también distancias mayores al neutro.

En el proceso de agregar un electrón en la formación del anión, el orbital que recibe al nuevo electrón es el LUMO β que se puede observar claramente que es un orbital de enlace por lo que el enlace se ve fortalecido en el anión y una consecuencia de esto es la disminución en la distancia de enlace del metal al anillo.

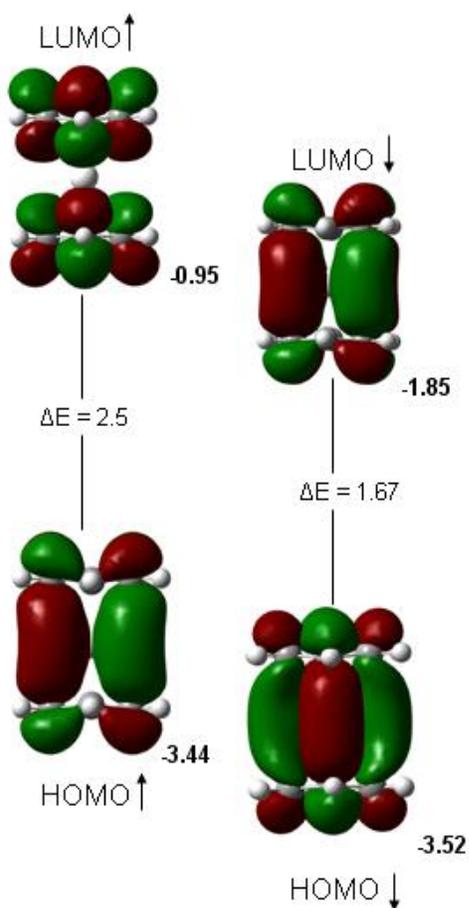


Figura IV.4.2.1. Representación de orbitales moleculares de $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

Con respecto a los OM de la especie 1:1 se observa cómo estos van evolucionando en tamaño y como la distribución de la nube electrónica de los ligantes combinada con los orbitales atómicos del metal van formando un sendero de densidad electrónica deslocalizada por el que más probablemente pueden correr libres las cargas o electrones. Esto se visualiza más claramente conforme el “cúmulo” va creciendo su tamaño.

IV.4.3. Magnetismo

Se sabe que Sc metálico presenta propiedades de un sistema paramagnético debido a que cuenta con un electrón que tienen la posibilidad de estar desapareados y que se encuentran de manera aleatoria. En la Tabla IV.4.3.1 se condensa la información de los momentos magnéticos efectivos por átomo dada en términos de magnetones de Bohr.

Átomo	μ_B
H	-0.01
C	0.10
C	-0.05
C	0.10
C	0.10
H	0.00
C	-0.05
H	-0.01
C	0.10
H	-0.01
H	0.00
H	-0.01
C	-0.05
C	0.10
C	0.10
H	0.00
C	0.10
H	-0.01
C	0.10
H	-0.01
C	-0.05
H	-0.01
H	-0.01
H	0.00
Sc	0.42

Tabla IV.4.3.1. Momentos magnéticos por átomo en magnetones de Bohr en ScBz₂.

Para este tamaño de complejo se cuenta con datos de magnetismo reportados por Miyajima⁵¹ $\mu_z = 0.4 \pm 0.1 \mu_B$ a una temperatura de $T = 152$ K para este complejo lo cual, a pesar del factor temperatura, coteja excelentemente bien con nuestro resultado teórico. Mientras que para vanadio con igual estequiometría se encuentra $\mu_z = 0.7 \pm 0.1 \mu_B$.

IV.5. $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ($m = 1, 2, 3, 4$).

Los siguientes sistemas a analizar tienen la posibilidad de agruparse en los dos distintos arreglos que se han ilustrado en la parte introductoria de este trabajo siendo la estructura tipo sándwich multicapa y la estructura de tipo bola de arroz.

Debido a la posible formación de ambas especies en algunos de los máximos del espectro de masas de los compuestos escandio-benceno (ver Figura IV.3.1.), se calcularon todas las posibles geometrías para las distintas estequiometrías a partir de estos compuestos, además, se consideraron como parte del trabajo algunas nuevas propuestas estructurales para estas especies.

Teniendo en algunos casos estructuras totalmente nuevas compitiendo en estabilidad, así como algunas otras que realmente sería imposible generar a nivel experimental, debido a esto algunas de estas novísimas estructuras serán presentadas a lo largo de estas secciones pero en definitiva otras no.

IV.5.1. $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$.

Para el complejo de composición 2:1 se cuenta con dos estructuras: SW y RB. La estructura que se encontró como la más estable tiende a ser tipo sándwich con una molécula de benceno que yace en el medio del mismo.

En la Figura IV.5.1.1, se muestran la estructura tipo MDS, así como la estructura RB para esta estequiometría con sus distancias de enlace en Ångstrom y con las diferencias energéticas correspondiente. En el caso de la estructura RB se tomaron dos caso el primero de ellos es el paralelo (Parallel) en donde el dímero y el benceno se encuentran en ésta posición y el segundo es en perpendicular (T) uno respecto el otro.

La estructura forma un total de seis enlaces Sc-C, tres para cada átomo de Sc con la particularidad de que los átomos de C involucrados en el enlace con el Sc_a son diferentes a los enlazados con el Sc_b. Esta forma de enlazarse el metal con el benceno, produce en este último una deformación a una estructura de tipo silla.

Se puede decir, basados en estas diferencias de energía, que ambas estructuras coexisten experimentalmente, ya que la diferencia entre ellas es para la mayor de 18.9 kcal/mol (0.82 eV) y estos sistemas son observables dentro de un intervalo de diferencia energética de aproximadamente 20 kcal/mol. Hay que hacer notar que la diferencia energética (18.9 kcal/mol) implica una mayor abundancia de la especie de menor energía. Se tomarán en consideración distintas configuraciones electrónicas en todos los casos, para un mapeo completo en la superficie de energía potencial (SEP).

En ambos tipos de estructuras se observa de forma clara que la molécula de benceno pierde su característica planaridad, lo que lleva a pensar que la deslocalización de la nube π se ha reducido en comparación con el ligante libre.

Para la geometría tipo MDS se observa claramente que cada uno de los átomos de escandio están enlazados de manera directa con tres átomos de carbono del anillo aromático. Este número de coordinación para escandio es preferido ya que en su capa de valencia este elemento cuenta con 3 electrones ($4s^2 3d^1$), aún cuando al ser metal pueda ampliar ésta.

Además se encuentra que la distancia de separación entre los dos átomos de escandio es de 3.61 Å en el caso de la especie neutra, lo cual hace pensar que ya no existe enlace metal-metal ya que el dímero de escandio cuenta con una distancia de 2.63 Å cuando está aislado.

En el caso de la estructura tipo RB, se presenta una ampliación en el número de coordinación, ya que se enlaza de forma directa a tres carbonos, pero además presenta un enlace metal-metal entre ambos escandios.

Se puede comparar la distancia del dímero de escandio que en el caso de la bola de arroz más estable es de 2.51 Å, siendo una distancia menor que en el dímero aislado que tiene 2.63 Å

con una diferencia de 0.12 Å. Sin embargo para la especie con multiplicidad 3 la distancia de este enlace crece a 2.70 Å, la cual compara excelentemente con el anión aislado, el cual fue calculado con anterioridad⁴³ y que presenta exactamente la misma longitud de enlace.

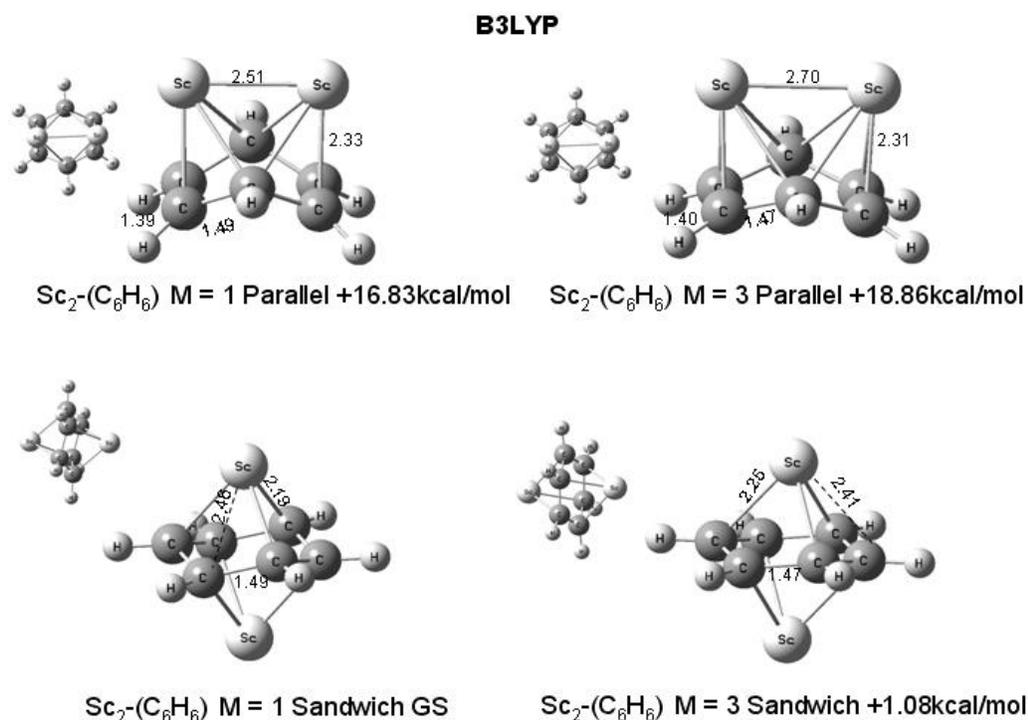


Figura IV.5.1.1. Estructuras tipo sándwich y “bola de arroz” del sistema $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$

Para el caso de la estructura de RB además del anillo de benceno en forma paralela al dímero se probó la otra posibilidad, es decir, que el dímero se encontrara de modo perpendicular al benceno en forma de “T”. Sin embargo, la optimización de la estructura llevó a una estructura paralela pero desplazada (no simétrica) la cual se encontró que es casi isoenergética con la estructura más simétrica.

En la segunda estructura donde el dímero está recorrido se encontró una diferencia notoria en la estructura y es que la molécula de benceno conserva su planaridad en mucho mayor medida que el GS. Esta estructura se muestra en la Figura IV.5.1.2.

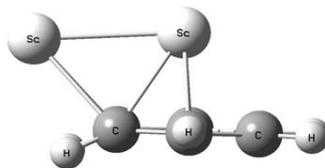


Figura IV.5.1.2. Estructura alterna degenerada para la estructura “bola de arroz” partida del benceno perpendicular al eje molecular del dímero de escandio.

IV.5.1.1. Especies cargadas $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^+$, $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$.

Debido a que la especie más estable con la que se cuenta es la estructura tipo sándwich y que la diferencia de energía entre ambas geometrías es alta, solamente se consideran las especies cargadas correspondientes a esta estructura, sin embargo, no se descarta la posible existencia experimental de una combinación de ambas estructuras, aun cuando hoy en día no se han realizado experimentos exhaustivos para el Sc, por lo que no contamos con un experimento para comparar.

Como se puede ver en la Figura IV.5.1.2, las distancias de enlace en el caso de las especies cargadas no varía de forma importante y esto es debido a que la adición y extracción de un electrón de la red de enlace $d-\pi$ se facilita debido a la gran deslocalización de los electrones con los que esta cuenta. Este detalle estructural será retomado en la discusión de orbitales moleculares de esta especie.

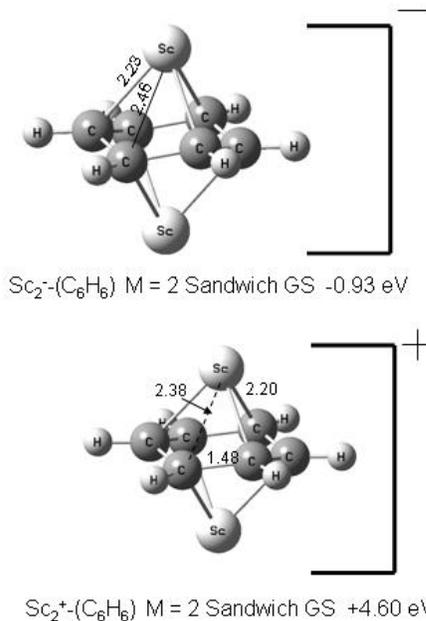


Figura IV.5.1.2. Iones de la especie Sc_2Bz

Como es de esperarse, la energía de ionización de este complejo (4.60 eV) es menor que la del dímero aislado ($E_i^{\text{Sc}_2} = 5.17$ eV) en 0.57 eV; como de la especie que lo antecede Sc-Bz₂ ($E_i^{\text{ScBz}_2} = 5.01$) en 0.41 eV y mucho más pequeña que la del átomo de escandio ($E_i^{\text{Sc}} = 6.73$ eV) en 2.13 eV. Los valores de la afinidad electrónica de manera contraria y siendo lo esperado aumentan conforme la molécula va aumentando en su complejidad. El Sc_2 presenta $AE^{\text{Sc}_2} = -0.87$ eV mientras que el de esta especie es de $AE^{\text{Sc}_2\text{Bz}} = -0.93$ eV. Esto es, el electrón adicionado en el complejo Sc_2Bz esta más fuertemente estabilizado, que en Sc_2 , por la red de enlace $3d-\pi$.

IV.5.1.2. Representación de orbitales moleculares.

La especie de estequiometría 2:1 es de las denominadas de capa cerrada, es decir, que no presenta electrones desapareados en su capa de valencia y que por tanto es diamagnética.

Debido a lo anterior el estudio de los orbitales moleculares se reduce al esquema más sencillo. En este no se diferencia entre electrones de espín alfa y beta. Esta clase de representación de orbitales se conoce como configuración restringida dentro del marco teórico de la aproximación de Hartree-Fock (restricted HF, RHF). Solo existe un orbital para dos electrones en acuerdo con principio de exclusión de Pauli, por lo que en esta sección IV.5.1.2 el esquema de orbitales será algo distinto a los antes presentados los cuales encajan con la aproximación no restringida (unrestricted HF, UHF).

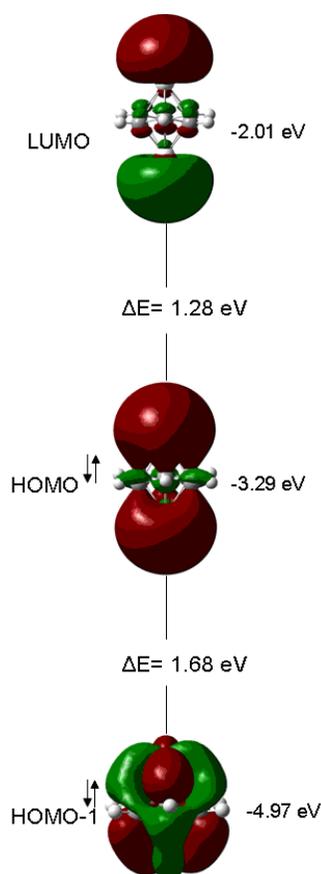


Figura IV.5.1.3. Representación de OM restringido para la especie Sc_2Bz neutra con $M=1$.

Para la formación de la especie con carga positiva el electrón se extrae del orbital HOMO que es un orbital de enlace. Sin embargo, las distancias del catión no se ven grandemente afectadas debido a que este electrón extraído se encuentra poco ligado a la estructura ya que presenta una deslocalización grande lo cual lo hace fácilmente extraíble y sin mayores consecuencias.

Como se había ya mencionado en este tipo de complejos encontramos una red de enlace $d-\pi$ fuertemente deslocalizada por lo que al sacar el electrón la estructura de la molécula queda prácticamente intacta, la única alteración es que una de las distancias Sc-C varía de 2.46 a 2.38 Å consecuente con que el orbital HOMO sea de enlace, sin embargo la distancia corta se conserva.

Lo anterior se confirma en el caso del anión, ya que al introducir un electrón a la estructura éste va a dar al orbital LUMO que es un orbital antienlazante sin embargo, la estructura no se ve fuertemente alterada. La distancia larga de la especie neutra se conserva en 2.46 Å mientras que la distancia corta pasa de 2.19 a 2.23 Å consistentemente con el carácter antienlazante del orbital al que se agrega el electrón.

Por lo demás la estructura geométrica de la molécula se ve inalterada. Podemos hablar de la amplia deslocalización de los electrones que se encuentra en esta red de enlace $d-\pi$ la cual es en gran parte responsable de la estabilidad de los compuestos organometálicos de los TM.

IV.5.2. $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$.

Para este complejo se probaron nuevamente las posible geometrías RB y MDS, siendo más estable la última estructura. Se tomaron en consideración distintos arreglos de espín para ambos casos, teniendo una separación energética muy pequeña para esta especie de tan sólo 14.60 kcal/mol (0.63 eV). Se consideraron diferentes estructuras, geometrías y arreglos de espín, por lo que en el experimento deben de coexistir la mayoría de las especies reportadas.

A lo largo de esta sección los átomos metálicos serán etiquetados como Sc(a) y Sc(b) mientras que las moléculas de benceno serán referidas a su vez como Bz(A), Bz(B)

En la Figura IV.5.2.1 se muestran las estructuras que resultaron más estables para esta composición, una vez más se confirma la estructura tipo sándwich para los complejos de Sc-Bz.

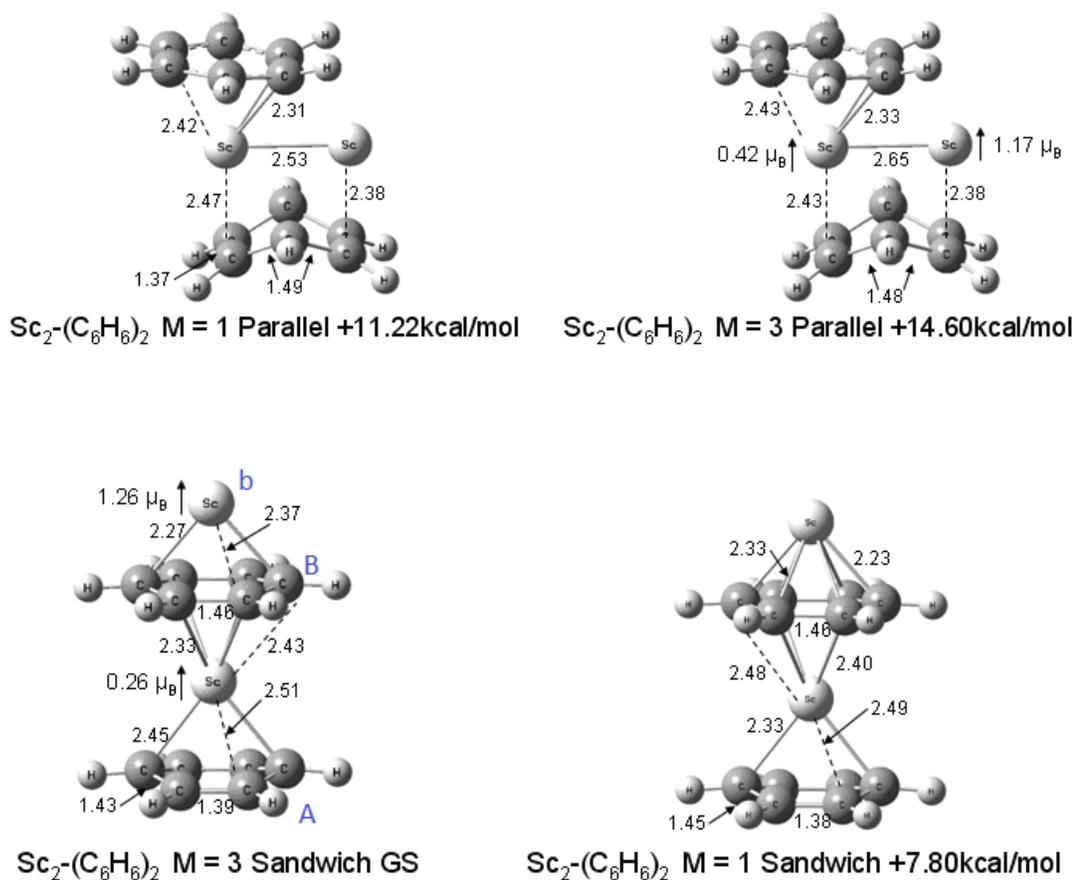


Figura IV.5.2.1. Estructuras sándwich y bola de arroz para el complejo Sc_2Bz_2 , se muestra las distancias en Ångstrom, momentos magnéticos en magnetones de Bohr.

En Sc_2Bz_2 la estructura de menor energía corresponde al estado triplete en conformación MDS, contando con $0.26 \mu_B$ para el átomo que se encuentra entre dos bencenos (A y B, para cada Sc corresponde según el benceno previo) y $1.26 \mu_B$ para el átomo de Sc b que sólo se coordina con una molécula del ligante (benceno B). La conformación de RB por su parte, presenta M = 1 más estable que M = 3 pero ambas mayores en energía que MDS.

Para el benceno A las distancias Sc-C presentan dos longitudes de enlace de 2.45 y 2.51 Å, y coordinación similar a la que se describió para el complejo de composición 1:1 donde existen dos enlaces directos Sc-C y otros dos que van direccionados a la parte media del doble enlace C-

C. Podemos hablar de compuestos hapto cuatro (η^4), que es una coordinación poco común para el benceno.

La coordinación se ve reflejada también en la molécula aromática dado que ésta se distorsiona, generando distintas distancias de enlace C-C del anillo de benceno. Son dos las distancias de enlace presentes en el benceno, cuatro enlaces son de longitud 1.43 Å mientras que los otros son de 1.39 Å, distancias que corresponden a distancias características de enlaces dobles y sencillos.

El benceno que forma la tapa del sándwich (benceno B) presenta una coordinación distinta en la cual existen cuatro enlaces directos C-Sc con 2.33 Å, dando una hapticidad formal de cuatro (η^4) mientras que otros dos carbonos se encuentra a una distancia mayor, siendo esta de 2.43 Å.

Para la parte superior de la molécula, la cual podemos ver como un medio sándwich sin tapa las distancias de enlace son aún menores que todas las ya descritas, siendo estas de 2.27 y 2.37 Å del átomo superior al benceno B. El benceno B no presenta distancias distintas de enlace C-C. Sin embargo, las longitudes de enlace C-C han crecido 0.06 Å con respecto al benceno libre, es decir, la longitud del enlace ha pasado de 1.40 a 1.46 Å.

El isómero con estado electrónico singulete presenta una geometría muy similar a la descrita para el triplete pero se encuentra a 7.80 kcal/mol (0.34 eV) arriba del estado basal por lo que no será descrito nuevamente, se pide observar la Figura IV.5.2.1.

La estructura tipo RB más estable es en la que ambas moléculas de benceno se encuentran en posición paralela al dímero de escandio. Se consideró también la posibilidad de que los bencenos se encontrasen en posición perpendicular al dímero, sin embargo al optimizar la geometría con estas características el cálculo regreso a la forma paralela para ambos bencenos.

La estructura RB energéticamente más estable se encuentra para el estado electrónico singulete, por lo que no presenta momento magnético en los átomos metálicos. A tan solo 3.38

kcal/mol (0.15 eV) se presenta el estado triplete que sí cuenta con μ en los centros metálicos siendo este de 0.42 y 1.17 μ_B respectivamente.

La estructura para ambos estados electrónicos es muy parecida variando únicamente en algunas de las longitudes de enlace, por ejemplo, la distancia del dímero Sc-Sc es de 2.53 Å para el singulete mientras que para el triplete es mayor en 0.12 Å siendo de 2.65 Å, más cercana a la del dímero aislado Sc_2 de 2.63 Å, todo calculado con el mismo nivel de teoría.

Las distancias del dímero a la molécula de benceno, para el benceno inferior que presenta una deformación de la planaridad siendo más cercano a una forma en “V” tenemos para el singulete 2.47 y 2.38 Å y para el triplete 2.43 y 2.38 Å. Las distancias C-C para este benceno son 1.49 y 1.37 Å en ambos casos. Estos enlaces están centrados en el medio de la doble ligadura C-C para singulete y triplete.

El benceno superior está coordinado con uno solo de los átomos de escandio con hapticidad igual a dos (η^2) y con distancia de enlace muy parecida en los dos isómeros electrónicos, siendo esta 2.31 y 2.33 Å para $M = 1$ y $M = 3$ respectivamente. Los átomos de carbono más alejados del centro metálico se encuentran a 2.42-43 Å.

IV.5.2.1. Especies cargadas $Sc_2(C_6H_6)_2^+$, $Sc_2(C_6H_6)_2^-$.

Se considera para esta sección únicamente la estructura tipo sándwich debido a que es la de mínima energía. En la Figura IV.5.2.2. se muestran las geometrías para el anión y el catión de Sc_2Bz_2 con sus valores para la energía de ionización y afinidad electrónica.

En ambos casos el estado electrónico correspondiente a un electrón desapareado se ha encontrado como el de menor energía por lo que ambas moléculas presentan momento magnético.

En el catión tenemos 0.33 y 0.23 μ_B en un ordenamiento de tipo ferromagnético ya que ambos momentos magnéticos apuntan en una misma dirección. Para la especie negativa se

observa que el acomodo es antiparalelo, con valores de $-0.11 \mu_B$ para el Sc que se encuentra colocado entre los dos anillos de benceno, mientras que para el otro Sc que no está completamente cubierto tenemos un momento magnético mucho mayor con un valor de $0.82 \mu_B$.

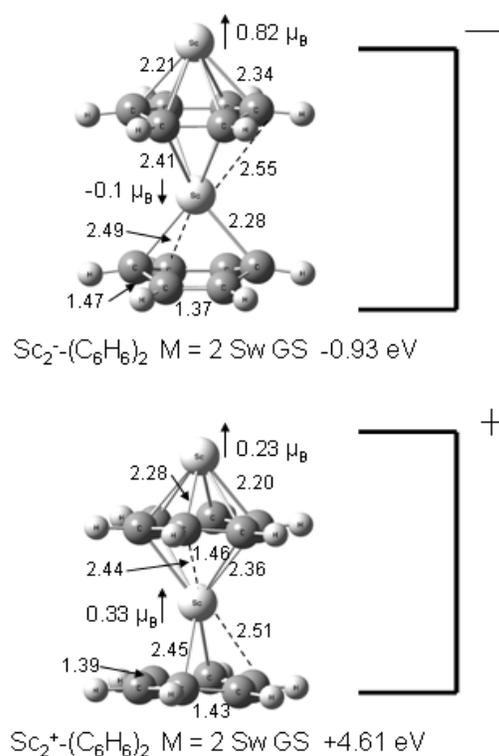


Figura IV.5.2.2. Estructuras de menor energía para los complejos cargados positivo y negativo para la especie 2:2.

En el catión encontramos que el Sc superior presenta una coordinación diferente que la especie neutra pasando de cuatro enlaces a seis; presenta dos distancias distintas, siendo éstas de 2.28 y 2.20 \AA comparables con las detectadas en la especie neutra 2.27 y 2.37 \AA . Esto sugiere que el electrón ionizado sale de un orbital de antienlace, lo que se profundizará en la sección relativa a los orbitales moleculares. El benceno ligado a este Sc no sufre cambio alguno en sus distancias de enlace C-C.

Para el átomo de escandio entre los anillos de benceno no se observa un cambio importante en los parámetros estructurales ni en el caso de los enlaces Sc-C ni en los enlaces C-C

del segundo benceno lo cual se debe a la forma del orbital molecular que se verá en la siguiente sección.

El valor de la energía de ionización es de 106.31 kcal/mol (4.61 eV) muy parecido al de la especie Sc_2Bz 106.08 kcal/mol (4.60 eV) y va de acuerdo con la tendencia a disminuir su valor conforme aumentan los átomos de metal y las moléculas de benceno.

El caso del anión difiere un poco del anterior ya que al agregar un electrón en el orbital LUMO beta de la especie neutra, al no ser simétrico, se presentan distintos efectos sobre las distancias de enlace, el más notorio es la reducción del enlace entre el escandio superior y el primer benceno pasando de 2.27 a 2.21 Å y de 2.37 a 2.34 Å detalles en los que se profundizará en la sección correspondiente a los orbitales moleculares.

El valor de la afinidad electrónica es de -0.93 eV el cual es idéntico al de la especie anterior debido a que lo que cambio en la estequiometrías fue la parte correspondiente al benceno y no así los centros metálicos con los que la molécula cuenta, por lo que no es extraño este comportamiento.

En secciones anteriores hemos definido a este tipo de complejos como una especie de “esponjas electrónicas”, las que permiten una gran facilidad para añadir y deslocalizar un electrón extra en su estructura electrónica lo cual se ve nuevamente reflejado en este valor de afinidad electrónica, así como en las distancias de enlace comparativas entre las especies neutras y cargadas en especial la de carga negativa.

IV.5.2.2. Orbitales moleculares frontera.

Debido a que el estado basal neutro es una estructura de capa abierta en esta sección se debe considerar el estado de espín alfa y beta. Estos orbitales moleculares se muestran en la Figura IV.5.2.3.

Como se vió en la sección anterior, la estructura molecular de los complejos no se ve grandemente afectada, al menos en las longitudes y ángulos de enlace al momento en que se extrae o se adiciona un electrón dentro de la estructura electrónica.

Durante el proceso de ionización de Sc_2Bz_2 el electrón es extraído del orbital HOMO- α (electrón “up”) el cual es claramente de antienlace con excepción del lóbulo centrado en el Sc superior que proviene del orbital atómico 4s, lo que se observa en la reducción del enlace para esta zona de la molécula ya que es la única en reforzarse al salir del electrón. Para el resto del cúmulo las distancias se conservan e incluso aumentan de forma muy modesta.

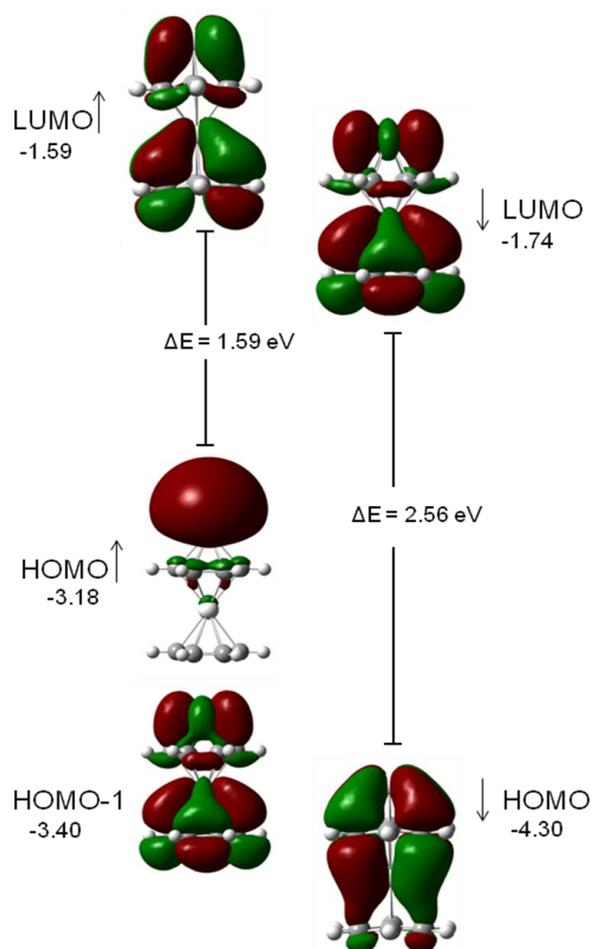


Figura IV.5.2.3. Orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO de la especie Sc_2Bz_2 .

Al momento de introducir un nuevo electrón a la estructura electrónica de estas moléculas observamos que éste se deposita en el orbital LUMO- β (“down”) dando para el anión un estado electrónico doblete al igual que su par positivo.

El orbital LUMO- β es casi por completo enlazante para el sándwich inferior, sin embargo el medio sándwich superior no presenta una zona de enlace, es decir, se presenta un nodo que interrumpe la continuidad del MO. Por último, cabe hacer notar la clara existencia de un orbital 4s localizado en el átomo superior del medio sándwich.

Se observa para la especie negativa un reacomodo de distancias siendo este nuevamente mínimo. Para los enlaces que se encuertan en el sándwich inferior se observa una fuerte reducción del enlace, pasando de 2.45 a 2.28 Å para dos de los enlaces y de 2.51 a 2.49 Å para las cuatro restantes.

IV.5.3. $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$

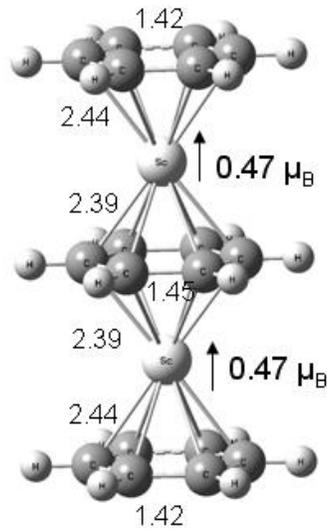
Esta es la segunda estructura más abundante en los espectros de masas, de los compuestos organometálicos de escandio con benceno. Esto muy probablemente debido a que es una estructura altamente simétrica, en la cual se encuadran a dos estructuras sándwich apiladas y completas, es decir, cada una tiene base y tapa.

Para la exploración sobre la superficie de energía potencial (PES) fueron consideradas las estructuras tipo sándwich y bola de arroz, siendo más estable la primera, confirmando los estudios experimentales con los que se cuenta hasta el momento. Sin embargo en este trabajo serán consideradas ambas estructuras.

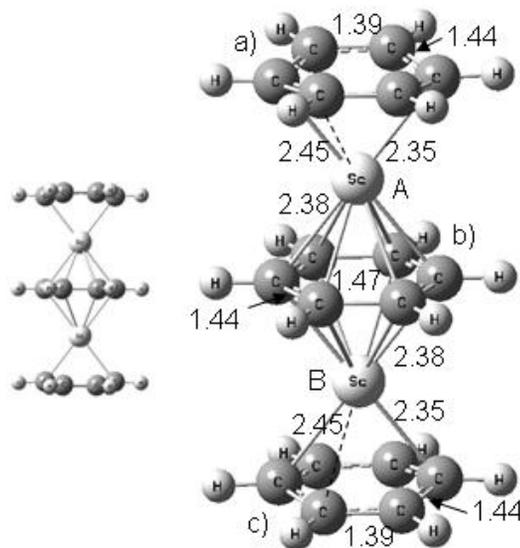
A lo largo de esta sección los átomos metálicos serán etiquetados como Sc(A) y Sc(B) mientras que las moléculas de benceno serán referidas a su vez como Bz(a), Bz(b) y Bz(c) de la tapa superior a la parte inferior del complejo.

El estado basal reportado para el complejo en ambas estructuras corresponde a un singulete electrónico, es decir, de capa cerrada por lo que no presenta momentos magnéticos.

En la Figura IV.5.3.1 se observa que los bencenos a y c (correspondientes a las “tapas” del sándwich) presentan con cada uno de los escandios la coordinación correspondiente a la estructura 1:1, es decir, dos enlaces directos Sc-C que tienen 2.35 Å, otros enlaces algo más largos pero que no corresponden a enlace directo sino más bien una ligadura con un doble enlace C-C cuya longitud es de 2.45 Å, esto hace que el total de enlaces metal-ligante sea de cuatro esto es η^4 .



$\text{Sc}_2-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ $M = 3$ Sandwich $+0.06$ eV



$\text{Sc}_2-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ $M = 1$ Sandwich GS

Figura IV.5.3.1. Estructura tipo sándwich para dos átomos de escandio y tres bencenos. Distancias en Ångstrom, momento magnético en magneton de Bohr.

En el estado basal los bencenos a y c presentan exactamente las mismas distancias entre los carbonos que los forman, las cuales además son muy cercanas a las del complejo 1:1 cambiando únicamente en 0.02 Å, es decir, de 1.37 y 1.46 Å para el único benceno del complejo ScBz a 1.39 y 1.44 Å en el caso de Sc_2Bz_3 .

La molécula de benceno b) separa a los átomos de escandio distanciándolos uno de otro en 3.82 Å, distancia demasiado larga para que perdure de algún modo el enlace intermetálico, dejando al descubierto la contribución netamente covalente del enlace metal-ligante.

El benceno b) presenta una coordinación que hasta este momento no habían tenido ninguno de los complejos. Debido a la simetría del compuesto basta describir uno de los lados para detallar los parámetros de toda la molécula. El benceno b) se encuentra enlazado por cada uno de sus átomos de carbono con el metal, es decir, la coordinación es de seis por lo que nos referiremos a esta como η^6 .

Probablemente antes no nos habíamos encontrado con esta coordinación, dado que el escandio es pobre en electrones 3*d*, por lo que no tienen la capacidad para enlazarse con muchos ligantes. Sin embargo, al momento en que esta interacción (TM-Bz) ya se ha dado, es decir, se ha pasado densidad electrónica de la nube π del benceno al átomo Sc(A) este Sc presenta ahora mayor capacidad de enlace con un segundo ligante que es en este caso el benceno b) con lo cual el Sc(A) tiene posibilidad de generar una red de enlace *d*- π más amplia lo que significa mayor deslocalización y por ello más enlaces. Como se había dicho para ambos lados del compuesto se podría aplicar la misma explicación.

El estado electrónico triplete se encuentra casi degenerado con el singulete con una diferencia energética de 1.38 kcal/mol (0.06 eV). Presenta la misma distribución estructural, aun cuando la geometría llega a ser completamente simétrica. El triplete presenta las mismas longitudes de enlace para cada uno de los enlaces Sc-C. En las tapas del MDS los bencenos a) y c) están separados del metal por 2.44 Å. Para el benceno b), se tiene una separación equidistante de ambos núcleos metálicos de 2.39 Å. Dada la gran simetría que presenta la molécula la descripción de la misma es más sencilla.

Las distancias en el benceno presentan longitudes iguales entre las “tapas” pero distintas distancias C-C dentro del anillo b) siendo estas de 1.42 y 1.45 Å respectivamente. Esto debido a que este último benceno (b) presenta mayor coordinación y por ello sus enlaces C-C se debilitan.

Se analizó además la estructura que podría corresponder a RB. Se encontró cerca en energía con una diferencia respecto a SW basal de solo 13.14 kcal/mol (0.57 eV) que equivale a un estado de espín singlete. No presenta momentos magnéticos para la especie dada su multiplicidad y está seguida por un estado triplete a 21.0 kcal/mol (0.91 eV) SW GS.

En la Figura IV.5.3.2 se muestran las estructuras correspondientes a estructura bola de arroz con distintas multiplicidades: $M = 1$ y 3.

El RB singlete presenta una distancia de enlace Sc-Sc en el dímero de 3.0 Å poco mayor al dímero que cuenta con 2.63 Å y algo menor al RB triplete que tiene 3.02 Å. El átomo de escandio A se encuentra situado entre dos moléculas de benceno los cuales asemejan al compuesto 1:2; que es la estructura básica para la construcción de estos compuestos en su estructura SW pero que sigue presente dentro de la estructura RB de Sc_2Bz_3 con algunas diferencias. En la parte SW de la molécula los bencenos se encuentran paralelos entre sí, es decir, el benceno a) y b) están en una posición alternada uno respecto el otro; como puede observarse en la vista frontal de la Figura IV.5.3.2. La conformación alternada es contraria al compuesto 1:2 el cual presenta una conformación eclipsada.

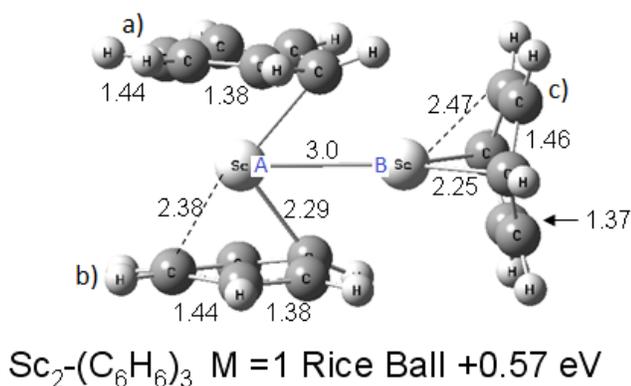
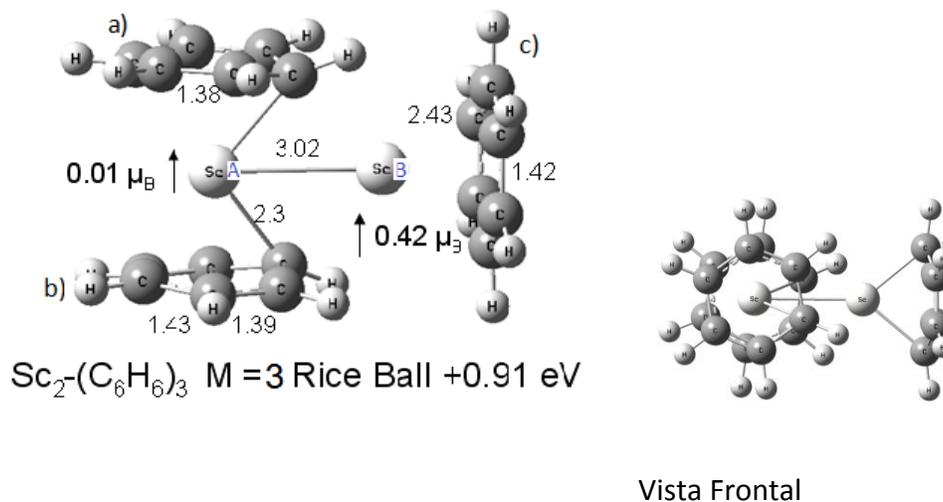


Figura IV.5.3.2. Estructuras tipo RB para el complejo Sc_2Bz_3 con energías relativas en eV respecto del estado basal tipo MDS.

La coordinación del escandio Sc(A) es igual a dos para ambas multiplicidades de espín, esto dado que cada uno de los bencenos presenta hapticidad uno, lo que se puede representar como $\text{Sc}(\text{A})(\eta^1 : \eta^1)$.

Por otra parte el Sc(B) presenta también coordinación dos dada por el mismo anillo c) por lo que esta parte de la molécula será descrita como $\text{Sc}(\text{B})(\eta^2)$. Sin embargo, en esta parte de la molécula es donde se presenta la diferencia entre el estado singlete y triplete.

En el caso del singulete el anillo de benceno ha perdido simetría, planaridad y aromaticidad, esto debido a que la coordinación es la característica de Sc-Bz, es decir, dos enlaces directos Sc-C y otros dos a la nube π de la olefinas con distancias de 2.25 Å para los directos y 2.47 Å para los restantes. El triplete presenta claramente hapticidad de seis con distancias Sc-C de enlace de 2.43 Å para todos los enlaces.

Las moléculas de benceno a) y b) son muy similares en todos sus parámetros para ambos estados de espín. El benceno b) presenta dos distancias diferentes de enlace C-C y son 1.38 y 1.43±0.01 Å, este benceno está separado del Sc(A) por 2.3 Å en su distancia más cercana al metal y su distancia más larga Sc-C es de 2.38±0.01 Å. El benceno a) presenta dos distancias distintas en el caso del estado singulete siendo estas de 1.44 y 1.38 Å pero en el caso del estado triplete esto cambia y se tiene la misma distancia en sus enlaces C-C siendo esta de 1.38 Å.

IV.5.3.1. Especies cargadas $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$, $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^-$.

El catión de Sc_2Bz_3 es un sándwich multicapa de alta simetría logrado al extraer un electrón del orbital HOMO de la especie neutra. El estado basal corresponde a un estado de espín doblete ($M = 2$) con lo que los escandios tienen 0.26 μ_B para ambos átomos. A 20.33 kcal/mol (0.88 eV) se encuentra la especie con multiplicidad cuatro ($M = 4$) la cual está bastante alejada por lo que no se genera al momento de hacer el experimento.

Los sándwiches son idénticos, presentan dos distancias Sc-Bz distintas para cada sándwich pero idénticas en ambos siendo estas de 2.36 y 2.53 Å respectivamente, la distancia larga corresponde a las “tapas” del sándwich multicapa, mientras que la corta es la que separa los metales del benceno central. En la Figura IV.5.3.3 se muestra el catión de la especie. Las distancias de los enlaces C-C para los bencenos son de la misma longitud en el caso de las “tapas” del sándwich equivalente a 1.40 Å para la distancia corta y 1.42 Å para la mas larga. El benceno central cuenta con distancias C-C de mayor longitud siendo esta de 1.45-1.46 Å.

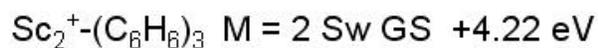
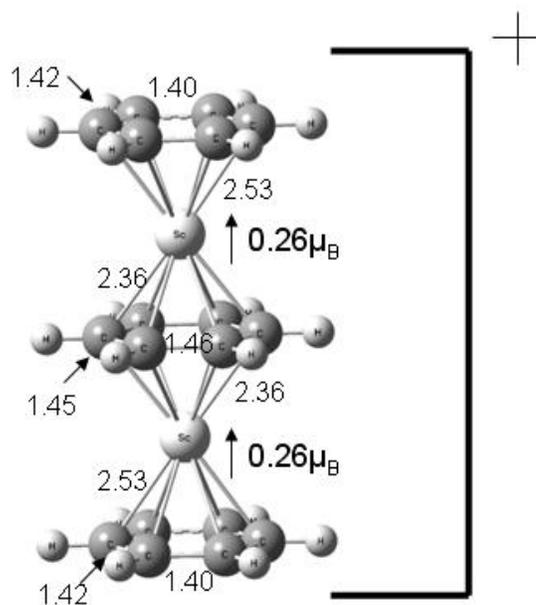


Figura IV.5.3.3. Cation de Sc_2Bz_3

El valor de la energía de ionización para este caso es de 97.31 kcal/mol (4.22 eV) el cual disminuye respecto del compuesto con solo dos bencenos en 0.39 eV. La especie neutra para esta estequiometría cuenta con exactamente 18 electrones, sin embargo al generar el catión, éste queda con 17 electrones de valencia por lo que se sugiere que la especie neutra es aún más estable que el catión.

El caso del anión fue difícil para lograr la convergencia por lo cual se optimizó hasta el mayor grado posible sin tener éxito en ello. Dado este problema para lograr la convergencia se optó por concluir el cómputo del complejo enviando un cálculo de punto simple (SP) por lo que consideramos que el valor de la energía de afinidad electrónica es de los denominados verticales ya que no se logró por completo la optimización.

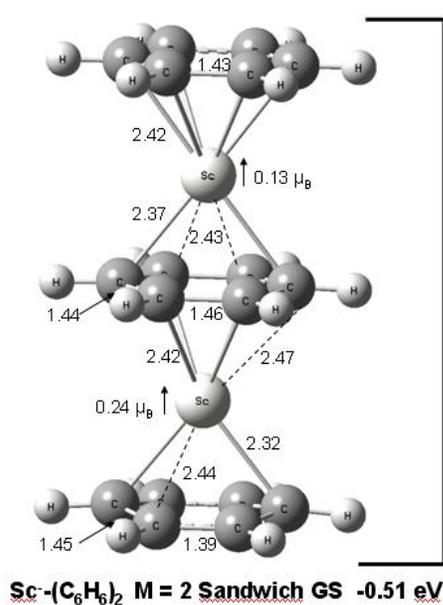


Figura IV.5.3.4. Anión de Sc₂Bz₃

Se encontró que el valor de la afinidad electrónica para el caso Sc₂Bz₃⁻ es igual a -0.51 eV, valor que se encuentra más cercano al valor del ScBz₂ que a cualquier otro, lo que se entiende debido a la estructura de MDS completa. Formada gracias a dos sándwiches completos, esta geometría permite una fuerte deslocalización electrónica que lleva al compuesto a aceptar fácilmente electrones extra en su configuración.

IV.5.3.2. Orbitales moleculares frontera.

Esta especie no presenta electrones desapareados en su forma neutra por lo que los orbitales moleculares se presentan de forma restringida. Tanto el orbital más alto ocupado (HOMO) como el más bajo desocupado (LUMO) presentan una parte de enlace entre el átomo metálico y las respectivas tapas del sándwich multicapa, además se observa que en la parte central de la molécula multicapa los orbitales frontera son de no enlace como se observa en la Figura IV.5.3.5.

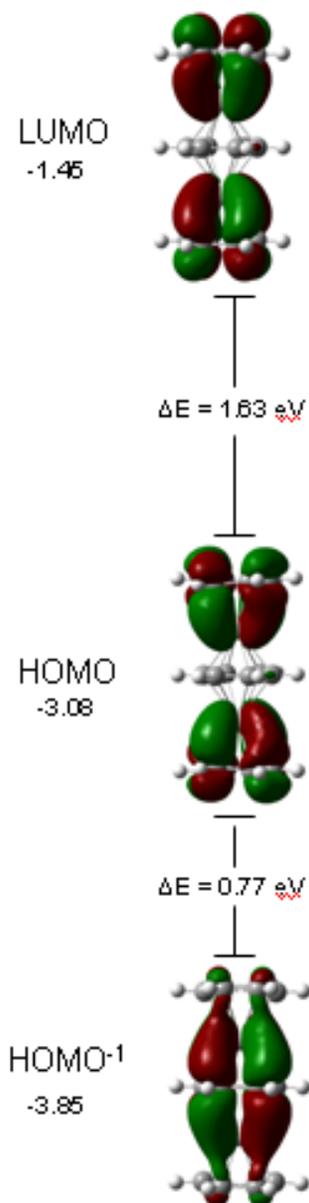


Figura IV.5.3.5. Orbitales frontera para la especie 2:3, incluyendo el orbital HOMO-1.

Este comportamiento de no enlace en el área central del compuesto se observa en la formación adiabática de las especies iónicas debido a que en todos los casos el benceno central no sufre modificaciones importantes en sus distancias entre los carbonos, siendo estas 1.44 y 1.47 Å para el caso neutro, 1.45 y 1.46 Å para el catión y 1.44 y 1.46 Å para el anión.

Siguiendo el análisis para esta parte central de la molécula en donde los orbitales frontera se muestran como no enlazantes, se encuentra que la distancia entre el benceno y el escandio sufre de cambios menores al comparar la forma neutra y el catión los cuales presentan la misma coordinación del metal; el cual está unido por los seis átomos de carbono en ambos lados de la molécula, se encuentra una pequeña modificación de la distancia de enlace entre estas especies, disminuyendo de 2.38 Å en el compuesto neutro a 2.36 Å en el caso del positivo. Para la especie negativa el cambio es algo mayor en esta parte respecto al compuesto neutro ya que el electrón se introduce en el orbital LUMO y presenta distancias de 2.43 y 2.37 Å para el escandio superior y de 2.42 y 2.47 Å para el inferior.

Respecto de las “tapas” del sándwich múltiple, las distancias C-C de los anillos de benceno son idénticas en el caso de la estructura neutra y del catión y algo distintas en el caso del anión, por lo que podemos hablar de que la estructura pierde simetría al momento de agregar un electrón más que cuando se extrae. Las distancias C-C para la estructura neutra son de 1.39 y 1.44 Å en los bencenos extremos. En el catión son de 1.40 y 1.42 Å siendo idénticos de nueva cuenta ambos anillos. El caso menos simétrico en donde se generó el anión presenta para el anillo superior distancias de 1.43 Å, mientras que para el inferior las distancias son de 1.39 y 1.45 Å.

Se encuentra la longitud del enlace que conecta los anillos extremos con el metal que el neutro presenta estructura Sc-Bz con dos distancias de enlace distintas siendo de 2.35 y 2.45 Å respectivamente en ambos anillos. El catión es más simétrico ya que presenta una sola distancia de enlace y si se partiera a la mitad correspondería una con otra de forma exacta. Los bencenos se encuentran a 2.53 Å de separación a Sc.

El anión es un poco más parecido al neutro pero no presenta la simetría que éste, ya que cada “tapa” de la molécula presenta longitudes de enlace diferentes. Para la tapa superior son 2.40 y 2.42 Å y para la inferior de 2.32 y 2.44 Å con lo que se verifica que el anión es la estructura menos simétrica.

IV.5.4. $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

Una vez completado el estudio de la especie $\text{Sc}_2(\text{Bz})_3$ decidimos incrementar el número de moléculas de benceno alrededor del dímero de escandio por lo que intentamos fijar sobre él cuatro moléculas de benceno. La primera forma que surge a la mente de obtener esta estructura es uniendo a dos complejos 1:2 mediante un supuesto enlace Sc-Sc, separando un poco los bencenos dada la repulsión estérica que generarían unos a otros, esto se observa en la Figura IV.5.4.1.

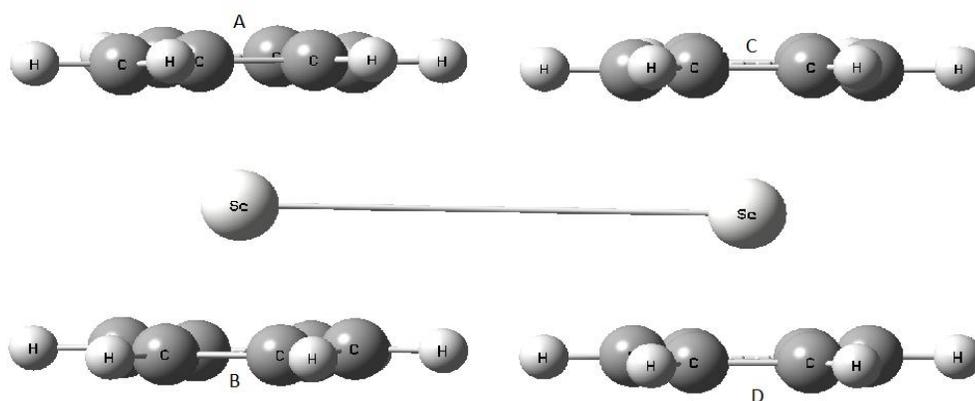


Figura IV.5.4.1. Dímero de escandio con 4 moléculas de benceno, Sc_2Bz_4 en la primer propuesta surgida de saturar el mismo utilizando dos unidades de ScBz_2 , archivo de entrada.

Observando la Figura IV.5.4.1 se pensaría que puede presentar ciertos elementos de simetría, lo cual haría pensar en una estructura estable. Sin embargo los efectos electrostáticos y estéricos entre los anillos de benceno hacen que sea muy difícil la existencia de la especie planteada en términos de esta figura.

Debido a la configuración electrónica del escandio (pobre en electrones), nos parecía que era muy difícil que se lograse saturar al dímero y que lo que sucedería sería que el cálculo cuántico separaría en dos moléculas del tipo ScBz_2 . Sin embargo, al mandar la optimización de la geometría sin ningún tipo de restricción a la simetría nos encontramos con resultados inesperados.

El dímero de escandio se conserva pero con una distancia interatómica mayor a la que tenía cuando no interaccionaba con ligantes en 0.42 \AA . Los átomos de Sc como sería de esperar no presentan espines desapareados, es decir, la multiplicidad del cúmulo es igual a uno ($M = 1$); estas multiplicidades bajas son características de los ETM (Sc, Ti, V), pero en el caso del escandio se ven mayoritariamente dado que solo presenta un electrón de tipo *d*.

Los resultados del cálculo muestran que los bencenos C y D en la figura IV.5.4.1 (ó A y B debido a la simetría del sistema Sc_2Bz_4) ha quedado en la configuración tipo sándwich entre ellos pero a diferencia del complejo ScBz_2 , o a cualquier otro sándwich de Sc-Bz, la configuración favorecida para esta sección de la molécula ya no es eclipsada sino que es alternada entre ambos bencenos como se observa mejor en la Figura IV.5.4.2(b).

En la vista a) de la Figura IV.5.4.2 se observa como las moléculas de benceno (A y B) se mueven de su sitio original, teniendo que migrar la molécula A a una posición más lejana de los átomos de escandio. Esto se debe a distintos fenómenos electrostáticos como la repulsión entre las nubes π de las cuatro moléculas de benceno.

Los pocos electrones que tienen el escandio no permite la formación de múltiples enlaces Sc-C en esta geometría debido a que simultáneamente se da el enlace Sc-Sc quedando solo tres moléculas de benceno ligadas al Sc_2 dando la misma conformación que Sc_2Bz_3 con una distancia Sc-Sc de 3.05 \AA .

Las distancias que separan la molécula (A) de la molécula (B) son de gran importancia en el análisis del tipo de interacción que existe entre éstas. En la vista b) de la Figura se muestran todas en orden de tamaño con lo que es claro ver que la longitud de enlace mayor ronda los 4.0 \AA . Considerando que los métodos de cálculo DFT sobreestiman el enlace; suponemos que las distancias de enlace deben de presentar una desviación estándar de datos obtenidos experimentalmente de alrededor de $+0.05 \text{ \AA}$.

Sin embargo, el hecho de la sobreestimación de distancias en los métodos DFT con éstas distancias podemos sugerir la existencia de una interacción débil; quizá de tipo van der Waal, posiblemente hasta la existencia de enlace químico débil tipo C-H- π .

Este enlace se da entre el hidrogeno de B y la nube π de la molécula de benceno A lo que sugiere la existencia de una posible segunda esfera de “solvatación” del ligante.

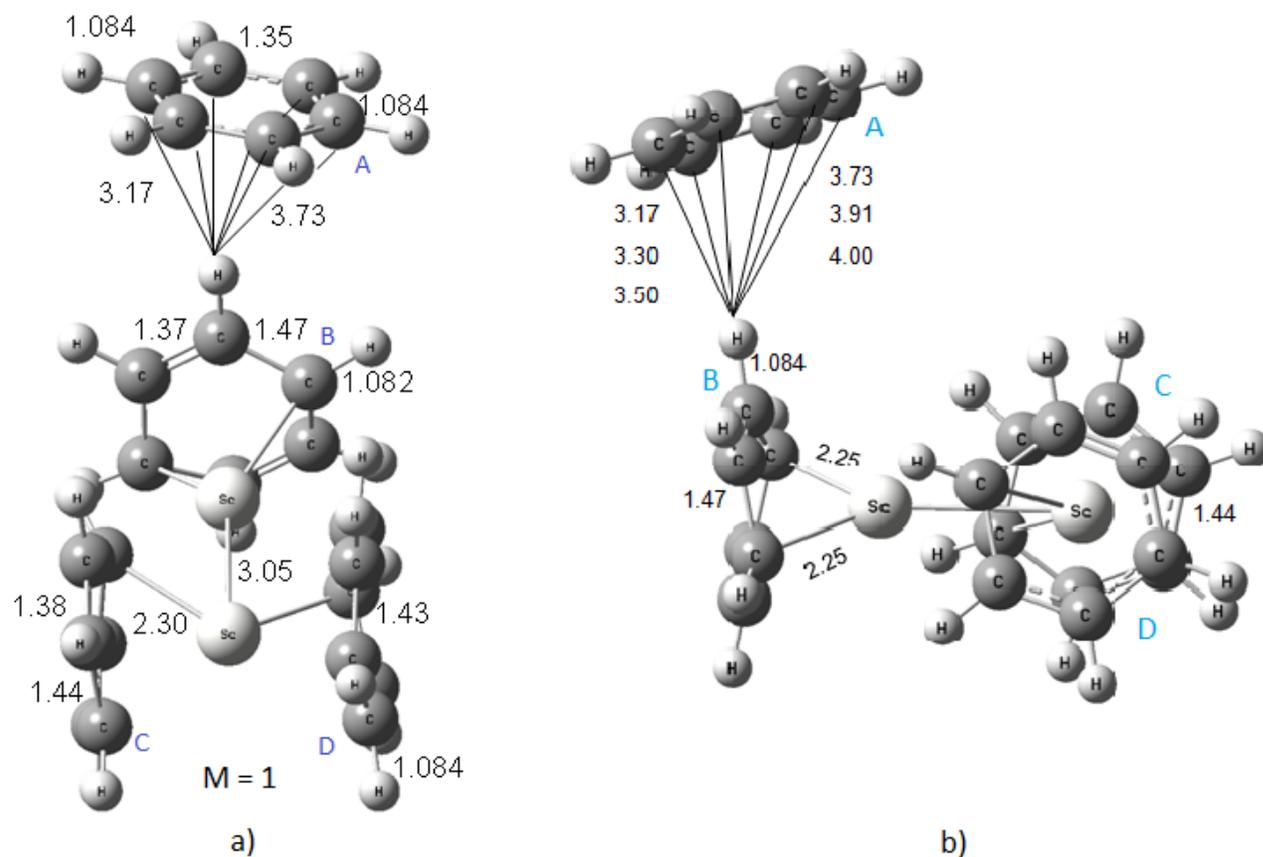


Figura IV.5.4.2. Dímero de Sc con cuatro bencenos, Sc_2Bz_4 . a) Vista de Frente. b) Vista lateral.

Sin embargo como se ha discutido a lo largo de este trabajo, la estructura tipo RB no ha sido la más estable, por lo que al encontrar esta posibilidad que tiene el benceno unido al cúmulo de formar un dímero de benceno, de los cuales ya se había hecho mención; surgió la idea de colocar en la estructura MDS de Sc_2Bz_3 un benceno en lo que llamaremos una segunda esfera de solvatación de benceno de aquí en adelante.

Los resultados obtenidos en esta tesis son consistentes aún cuando se haya trabajado con la base 6-311+G(d,p) la cual es pequeña como para representar adecuadamente las interacciones débiles de largo alcance, como son las interacciones en Sc_2Bz_4 . Se sugiere que esta segunda esfera de solvatación de benceno se retome elaborando nuevos cálculos con una base de mayor tamaño como la 6-311++G(2d,2p) para representar de un modo más adecuado esta interacción débil entre los dos anillos de benceno.

La estructura MDS se encontró como estado basal separado del RB en 14.3 kcal/mol (0.62 eV). Para ambos isómeros se encontró la misma multiplicidad que es igual a uno ($M = 1$).

En general los resultados para ambas especies no serán explorados tanto como nos hubiera gustado. Esto debido al inmenso costo computacional que hubiera requerido dada la complejidad y el tamaño del complejo molecular ya que requiere de utilizar bases orbitales cada vez de mayor tamaño, así como de los adelantos en los métodos computacionales y software disponible .

En la figura IV.5.4.3 se muestra la estructura sándwich con sus distancias de enlace dadas en Ångstroms. La estructura sándwich propiamente presenta una geometría idéntica a la estructura original Sc_2Bz_3 estando completada por dos tapas tipo 1:1 con η^4 y un benceno central totalmente coordinado, i. e, η^6 para ambos átomos de Sc. La diferencia obvia estriba en el benceno que se encuentra lateral a la estructura principal formando un dímero de benceno en estructura tipo "T" con el benceno central (B).

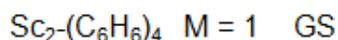
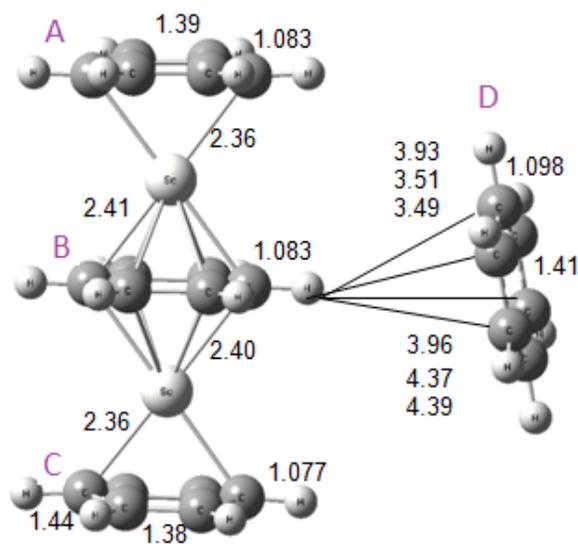


Figura IV.5.4.2. Estructura MDS para Sc_2Bz_4 con un benceno lateral en geometría tipo “T”

Las distancias de enlace H- π del benceno B al D se encuentran en un rango de enlace característico de interacciones débiles como la fuerza de van der Waals la cual podría ejemplificarse comparando con la separación de las laminillas hexagonales de las capas paralelas del grafito que tienen 3.35 Å o el diámetro interno de los más populares fulerenos (C_{60-80}) del orden de 3.53 Å.

Como se observa en la Figura IV.5.4.2 la distancia más larga de enlace es de 4.39 Å mientras que la más corta es de 3.49 Å, esto debido a que el benceno D se encuentra ladeado. Los bencenos A y C presentan dos distancias de enlace C-C distintas siendo estas de 1.38 y 1.44 Å, por lo que estos dos bencenos tienen la misma estructura que el compuesto Sc-Bz (1:1).

El benceno B se encuentra completamente enlazado por lo que su densidad electrónica se encuentra ahora localizada en los enlaces, este efecto contribuye a que el benceno D tenga preferencia por enlazarse con los hidrógenos de B, los cuales se encuentran desprotegidos y por

tanto activados. Este benceno central (B) presenta también dos distintas distancias C-C las cuales se encuentran en rangos característicos de enlace sencillo C-C y doble siendo de 1.44 y 1.47 Å.

Este complejo no será ampliamente discutido en este trabajo debido a que creemos que la base orbital utilizada no es suficientemente grande para representar adecuadamente las complejas interacciones débiles que existen entre la primera y segunda esferas de solvatación por lo que no estaríamos reportando datos precisos del compuesto. Debido a lo anterior, tampoco se presentara su espectroscopia infrarroja ni sus datos físico químicos como potencial de ionización, afinidad electrónica o energía de unión ya que al no contar con resultados experimentales más exactos no tenemos fundamento para saber si el compuesto está siendo correctamente representado.

IV.6. Complejos con Sc₃

Los compuestos en los que se presentan tres átomos de escandio y hasta cuatro moléculas de benceno no son pocos, partiendo de la clasificación estructural entre sándwich multicapa y bola de arroz y de la estequiometría de los compuestos se puede pensar en una enorme variedad de arreglos para estos compuestos. Este estudio ha calculado diversas estructuras que no serán presentadas por impedimento principalmente de espacio por lo que en este documento se aborda únicamente el caso de Sc₃(C₆H₆)

Debido al gran número de átomos con los que cuenta cualquiera de las especies con 3 átomos de escandio y moléculas de benceno, así como la complicación y tiempo computacional que conllevan estas especies hemos decidido presentar como especie única el compuesto 3:1, dejando abierta la posibilidad de retomar estos compuestos en un futuro con mayor tiempo y computación renovada.

IV.6.1. Sc₃(C₆H₆)

Para una molécula de benceno con tres átomos de escandio la posibilidad mas evidente es la formación de un triángulo de escandio rodeado por benceno el cual correspondería a la estructura bola de arroz. Sin embargo, para esta misma estructura se consideró de igual forma la posibilidad de que el benceno se acomode en forma paralela al anillo bencénico.

En la estructura sándwich es posible considerar la opción en la que el benceno queda formado una estructura sándwich con dos átomos de escandio de los cuales uno de ellos pertenece a un dímero de escandio. Esta estructura resultó la más estable como se observa en la Figura IV.6.1.1 seguida de las posibles estructuras con RB.

Para todas las estructuras consideradas se encontró que la multiplicidad de energía más baja corresponde a un cuarteto. Como se muestra en la Figura IV.6.1.1 la estructura de menor energía corresponde a un sándwich compuesto con bola de arroz, debido a que presenta al dímero de escandio, cuyo átomo extremo forma una estructura 2:1 y los átomos de escandio que la forman presentan los momentos magnéticos más bajos, siendo estos de $0.95 \mu_B$ para el escandio que no pertenece al dímero y de $0.63 \mu_B$ para el primer escandio del dímero. Estos valores son congruentes con la población electrónica con la que cada átomo cuenta al momento de generar los enlaces químicos por ello, el escandio final que no está enlazado con el benceno presenta el momento magnético mayor que equivale a $1.62 \mu_B$.

El dímero presenta una distancia de enlace de 2.95 \AA , que es mayor a la del dímero aislado en 0.32 \AA (Sc-Sc: 2.63 \AA) esta elongación de enlace es debido a que los electrones de uno de los Sc se encuentra ocupado en la formación de los nuevos enlaces Sc-C.

Las distancias de enlace Sc-C que presenta el átomo de Sc sólo en un lado del SW son de 2.25 y 2.38 \AA para tres y tres, mientras que para el Sc que forma el dímero las distancias Sc-C se alarga a 2.27 y 2.39 \AA que es comprensible dado que este centro metálico está generando más enlaces que cualquier otro dentro del sistema.

Las distancias C-C del benceno equivalen a las de enlace sencillo siendo todas iguales de 1.47 Å por lo que señalamos que la aromaticidad se ha perdido por completo en este caso.

A 1.48 kcal/mol (0.06 eV) se localizo el estado doblete con estructura algo distorsionada. Presenta una distancia mayor en el dímero siendo esta de 3.09 Å que sugiere una menor interacción entre los escandios, lo cuales ya no estaría enlazados.

Las distancias Sc-C en el caso del doblete son menores lo que de nueva cuenta nos habla que el enlace metálico ha desaparecido, las distancias para el átomo que formaría el dímero son de 2.25 y 2.38 Å, siendo la distancia corta idéntica que en la especie 1:1 pero más larga que en la especie 2:1 (2.19 Å). En el caso de la distancia larga (2.38 Å) se encuentra que es menor que en la especie 1:1 (2.47 Å) así como también es menor que en la especie 2:1 (2.46 Å). En este isómero el benceno presenta las distancias C-C de igual longitud que para el cuarteto siendo estas de 1.47 Å.

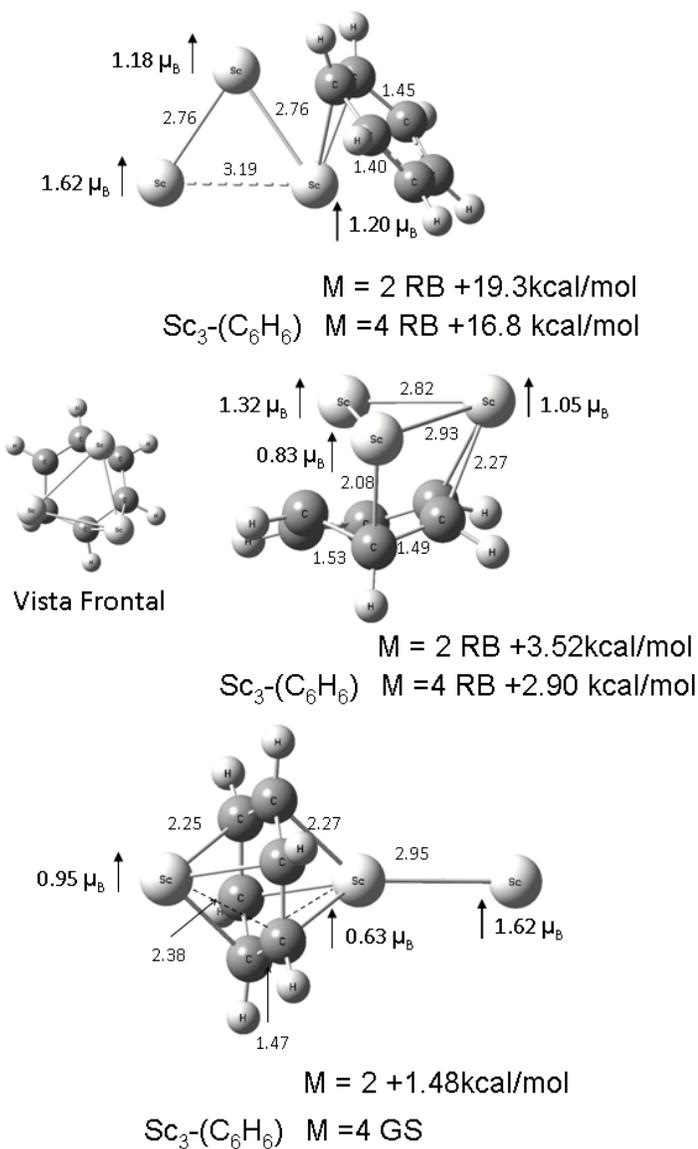


Figura IV.6.1.1. Estructuras para el compuesto 3:1

La primera estructura que se encontró con el trímero es en la que el benceno se coloca de forma paralela al plano del triángulo y está a 2.90 kcal/mol (0.13 eV) en el caso de multiplicidad igual a cuatro y a 3.52 kcal/mol (0.15 eV) para el isómero en estado doblete con respecto del estado basal.

Por la separación que se presenta entre este isómero y el estado basal se propone que ambas estructuras coexisten experimentalmente. En la Figura IV.6.1.1 se presenta la estructura cuarteto del isómero RB que es la que será discutida en esta sección.

El momento magnético total se encuentra distribuido en los tres Sc de forma desigual presentando 1.32, 1.05 y 0.83 μ_B respectivamente y dando un total de 3.2 μ_B repartido en los átomos de metal.

Los átomos de escandio se encuentran separados del benceno en 2.38, 2.27 y 2.08 Å. Las distancias Sc-Sc 2.82 Å se conservan casi igual que en el trímero (2.83 Å) con excepción de una que se alarga hasta 2.93 Å, el triángulo conserva su planaridad mientras que el benceno la pierde presentando solo una distancia C-C en el rango de longitud de enlace doble 2.38 Å, mientras que los otros cinco enlaces se encuentran en el rango de 1.49 a 1.53 Å correspondiente a enlace sencillo C-C.

Dado el tamaño y la complejidad teórica que arrojan pero sobre todo debido al tiempo de cómputo y las limitaciones del mismo que se tienen, en el caso en donde se tienen tres átomos de escandio así como para Sc_2Bz_4 no se logró optimizar los compuestos con mayor número de moléculas de benceno.

Ya que la presente tesis se ha extendido se decidió dejar la descripción geométrica y de estados de espín para futuros escritos con mayores tamaños de los compuestos, utilizando funcionales más actuales y exactos. Debido a esto ya no se presenta el estudio de las especies cargadas.

Además, en los siguientes puntos a tratar solo se hará referencia a los datos de las especies más pequeñas hasta Sc_2Bz_4 . Existen reportados algunos datos en la literatura tanto con métodos teóricos como resultados experimentales. Esperamos que en el futuro se retome el estudio de este tipo de moléculas de Sc ya que al ser el primer TM su configuración electrónica es importante como modelo de enlace.

V. Energías de formación.

La energía de unión es un parámetro físico químico de gran importancia dado que nos dice cuanta es la energía requerida para la formación o ruptura de un enlace químico. Existen dos formas de representar la energía de unión de forma adecuada.

La primera es conocida como energía de formación simple, la cual obedece a la reacción más general, en donde cada uno de los reactivos son tomado en cuenta en su estado más elemental, para el caso del tema que nos ocupa la energía de unión termodinámica corresponde a la reacción de formación de los compuestos Sc-Bz y se ejemplifica en la Figura V.1 con el primer compuesto, la energía entonces será calculada como la diferencia energética existente entre los productos y la sumatoria de los reactivos incluyendo las correcciones de punto cero (ZPE) de la siguiente forma: $[Sc_{n \leq 3}(C_6H_6)_{m \leq 4}] - [nSc + m(C_6H_6)]$.

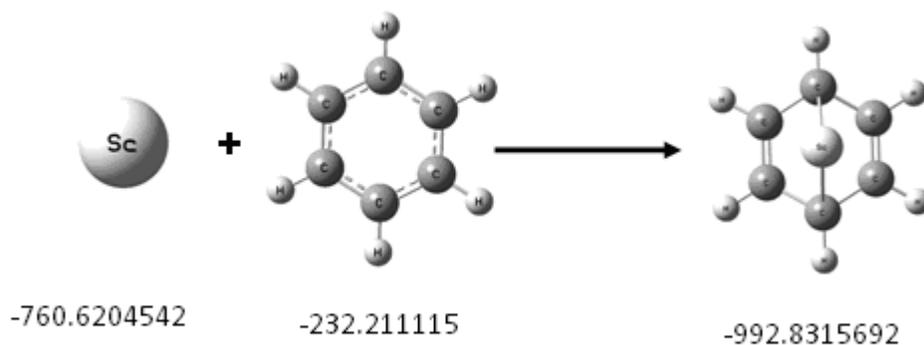


Figura V.1. Vía de reacción para la formación del complejo 1:1 mediante la cual fue calculada la energía de unión termodinámica.

El dato de la energía de unión de esta especie se encuentra ampliamente en discusión, debido a que con distintos métodos, diferentes autores han encontrado valores completamente dispares. El dato experimental obtenido por Kurikawa es de 14.53 kcal/mol (0.63 eV) el cual es también encontrado por Rabilloud con CASSCF+MRCI método del tipo *ab initio*.

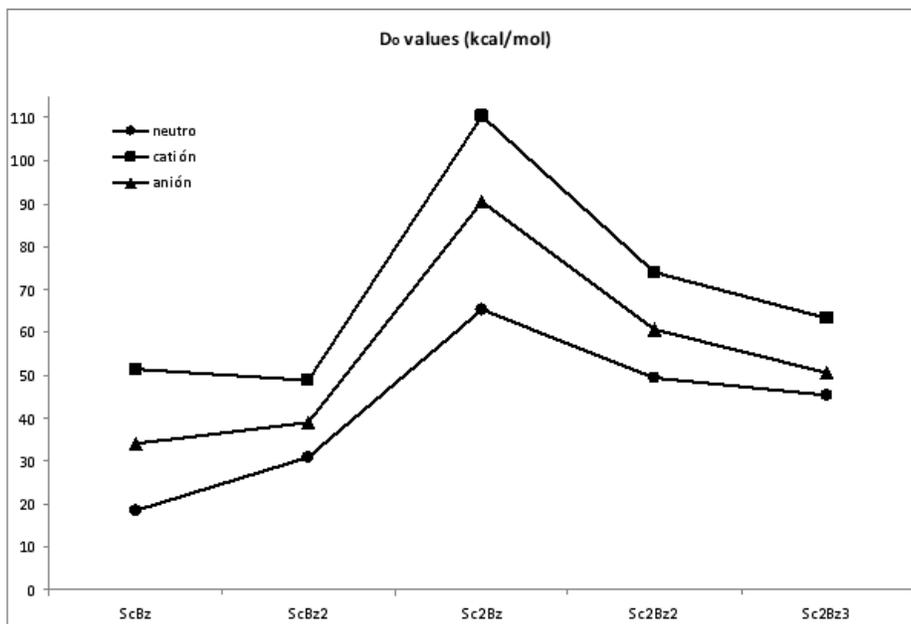
En la tabla V.1 se muestran los resultados obtenidos por distintos métodos de cálculo incluyendo el reportado en esta investigación de 18.50 kcal/mol (0.80 eV), mientras que para la

especie cargada encontramos 51.5 kcal/mol (2.23 eV) dato que se encuentra en gran acuerdo comparado con el dato obtenido por Bauchlicher⁶⁰ de 49.5 ± 5 kcal/mol y de 34.1 kcal/mol (1.48 eV).

Complejo	D_0 (kcal/mol)		
	Neutro	Catión	Anión
Sc-C₆H₆	18.5	51.5	34.1
	14.5 ± 6^a	49.5 ± 5^d	
	18.4^b	44.1^d	
	41.0^c	66.9^c	
Sc-(C₆H₆)₂	30.9	48.8	38.9
Sc₂-C₆H₆	65.3	110.3	90.4
Sc₂-(C₆H₆)₂	49.3	73.9	60.8
Sc₂-(C₆H₆)₃	45.4	63.4	50.5

Tabla V.1. Energías de unión (D_0) en eV del complejo 1:1. ^a Ref 11, ^b Ref 49 ^c Ref 52. ^d Ref 60

Se observa de los datos anteriores que la energía de unión del complejo Sc-(C₆H₆) (1:1) es de 18.5 kcal/mol, dato que incluye ZPE. Esta D_0 para Sc es de mucho menor tamaño que la encontrada por Valencia²¹ para Fe en 16.1 kcal/mol, siendo la del compuesto Fe-(C₆H₆) igual a 34.6 kcal/mol. De la diferencia entre estos metales planteamos una muy reducida capacidad del átomo de Sc para formar una red de enlaces Sc-C debido seguramente al reducido número de electrones de valencia en las últimas capas del metal Sc, $4s^23d^1$, comparado con el átomo de Fe que es rico en electrones y cuya configuración es $4s^23d^6$.



Complejo	Neutro	Catión	Anión
ScBz	18.5	51.5	34.1
ScBz2	30.9	48.8	38.9
Sc2Bz	65.3	110.3	90.4
Sc2Bz2	49.3	73.9	60.8
Sc2Bz3	45.4	63.4	50.5

Figura V.2. Energía de unión (D_0) con corrección de punto cero. A la derecha se muestra la tabla con los datos en kcal/mol de todas las especies

El segundo tipo de energía de unión es la conocida como energía de unión secuencial, que es la energía que corresponde a la energía necesaria para añadir una a una las moléculas de ligante y fue calculada de la forma $[Sc_{n \leq 3}-(C_6H_6)_{m-1 \leq 4} + Bz] - [Sc_{n \leq 3}-(C_6H_6)_{m \leq 4}]$. Resalto este gráfico a darle mayor espacio debido a su interesante comportamiento altamente simétrico, como se observa en la Figura V.3 el complejo Sc_2Bz es el que presenta en todas sus formas (neutro, catión o anión) el máximo de cada valor.

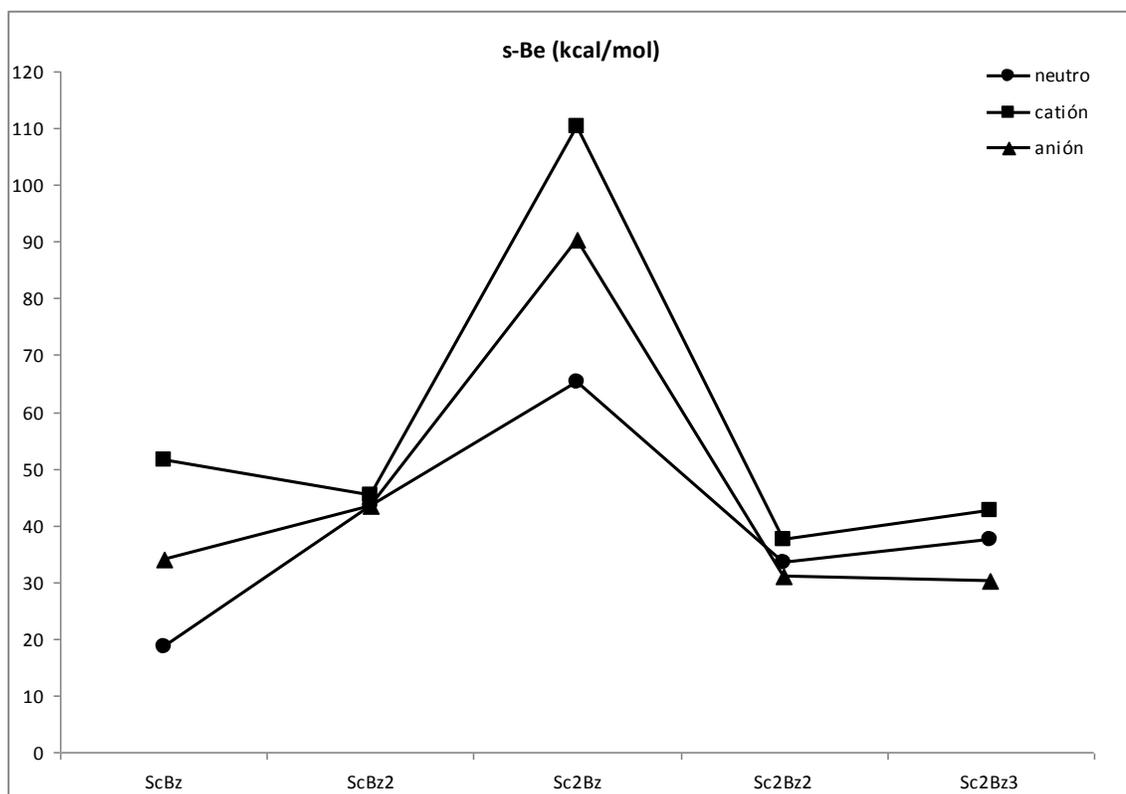


Figura V.3. Energía de unión secuencial (s-BE).

Las Figuras V.2 y 3 muestran los datos de energía hasta el complejo Sc_2Bz_3 , esto debido a que como se ha comentado creemos que el método teórico no es lo suficientemente exigente como para extraer la información tan fina como son los valores de la energía de unión, además de que el tamaño de los sistemas con $n = 3$ átomos de escandio y hasta cuatro moléculas de benceno los hace muy demandantes computacionalmente hablando. Sin embargo con estos datos vemos una tendencia en donde la energía de unión (sea termodinámica o secuencial) es máxima cuando en la superficie de complejo hay átomos de metal, en vez de moléculas de benceno.

VI. Energías de ionización y afinidades electrónicas.

A lo largo de cada capítulo se han dado los valores de la energía de ionización y la afinidad electrónica de cada compuesto comparándola en algunos casos con las especies aisladas o entre ellos por lo que en este punto solo tratamos de dar forma a esa información y con ello poder hablar de tendencias generales en estos sistemas. En la Figura VI.1 se presentan los gráficos correspondientes a estos parámetros fisicoquímicos de los compuestos ScBz.

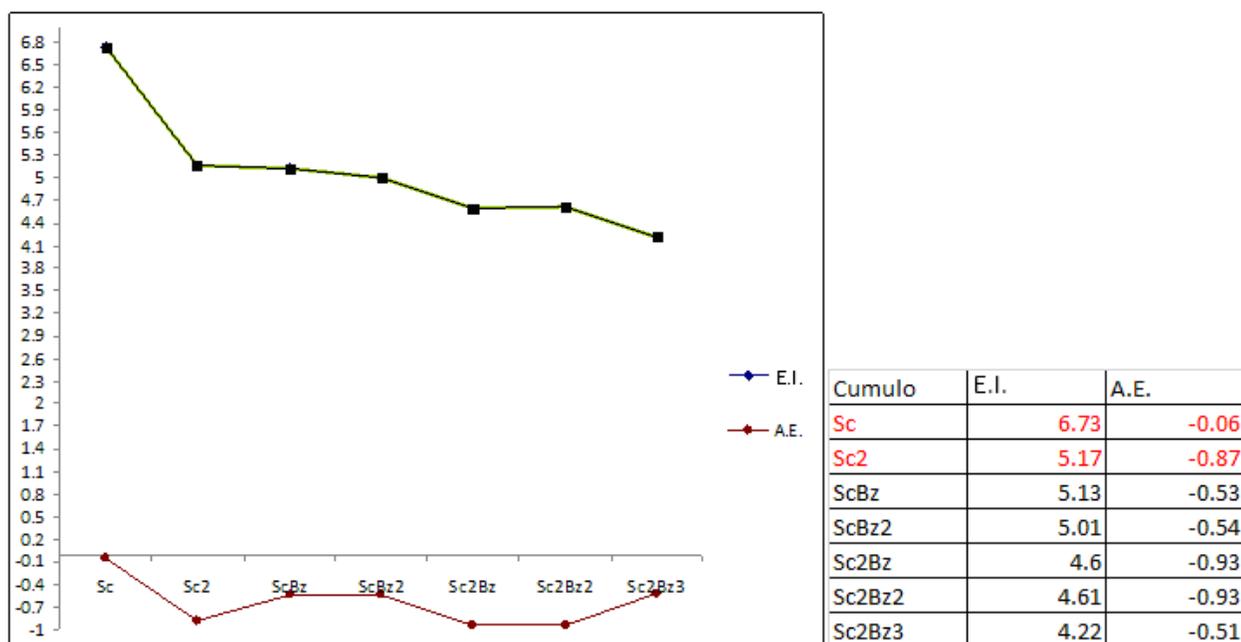


Figura VI.1. Gráfico de las tendencias de energía de ionización y afinidad electrónica de los compuestos ScBz. En la tabla se muestran los datos numéricos incluyendo en color tenue los valores del átomo y el dímero de escandio.

Contamos por trabajos anteriores con los datos de las energías de ionización de los sistemas aislados, los cuales serán expuestos a continuación como datos introductorios para esta sección y no se volverán a enlistar en lo sucesivo.

	Funcional	exp.
1. $E_i^{Sc} = 155.20 \text{ kcal/mol (6.73 eV)}^{43}$	B3LYP	6.13 eV
2. $E_i^{Sc2} = 119.22 \text{ kcal/mol (5.17 eV)}^{43}$	BPW91	-----
3. $E_i^{Sc3} = 115.30 \text{ kcal/mol (5.00 eV)}^{43}$	BPW91	-----
4. $E_i^{Bz} = 213.07 \text{ kcal/mol (9.24 eV)}^{11}$	B3LYP	9.24 eV
5. $A.E^{Sc} = +1.38 \text{ kcal/mol (+0.06 eV)}^{43}$	B3LYP	-----
6. $A.E^{Sc2} = -20.06 \text{ kcal/mol (-0.87 eV)}^{43}$	BPW91	-----
7. $A.E^{Sc3} = -27.21 \text{ kcal/mol (-1.18 eV)}^{43}$	BPW91	-----

La energía de ionización de los sistemas ScBz se observa en la Figura VI.1 donde se observa una tendencia decreciente al aumentar el número de átomos de Sc y moléculas de C₆H₆. El valor de energía de ionización para la especie 1:1 es de 5.13 eV, valor menor al presentado por el átomo de escandio libre de 6.73 eV. Sabemos que el electrón está siendo extraído de un orbital del metal y no de la nube electrónica del benceno dado que estos valores son muy cercanos. Conforme va en aumento el número de moléculas adsorbidas por el metal la energía de ionización decrece lo que indica que la deslocalización a lo largo de toda la molécula se ve favorecida, es decir, es más fácil sustraer un electrón del último orbital mientras los compuestos se van haciendo mayores.

La afinidad electrónica por su parte varía de forma menos regular sin embargo, la tendencia general de este parámetro es ascendente conforme el número de ligantes aumenta.. Los datos de afinidad electrónica experimentales no se han reportado hasta el momento por lo que los aquí presentes están abiertos a posterior discusión.

VII. Estudio de Espectroscopía de absorción en el infrarrojo.

Una herramienta poderosa para la caracterización de este tipo de complejos en los que el ligante es de naturaleza orgánica es la espectroscopía infrarroja. La región del infrarrojo del espectro electromagnético abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 10 y 12,800 cm^{-1} , que corresponde a longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de la instrumentación, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas infrarrojo **cercano, medio y lejano**; en la Tabla V.1 se muestran los límites aproximados de cada una de ellas.

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda ($\tilde{\nu}$), cm^{-1}	Intervalo de frecuencia (ν), Hz
Cercano	0.78 a 2.5	12,800 a 4,000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2.5 a 50	4,000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejano	50 a 1.000	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{11}
La más utilizada	2.5 a 15	4,000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}

Tabla Vli.1. Regiones del espectro infrarrojo.⁶¹

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambio energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interaccionar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de algunos de sus movimientos. Por ejemplo, la distribución de la

carga alrededor de una molécula como el ácido clorhídrico no es simétrica, ya que el cloro posee una mayor densidad electrónica que el hidrogeno. Por lo tanto, el ácido clorhídrico posee un momento dipolar significativo y se dice que es una molécula polar.

El momento dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de carga por la distancia entre los centros de carga. Dado que la molécula de ácido clorhídrico vibra, se produce una constante variación del momento dipolar, lo que origina un campo que puede interactuar con el campo eléctrico asociado a la radiación. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular; la consecuencia es la absorción de radiación.

VII.1. Espectros de las especies aisladas.

a) Espectros de Sc₂ y Sc₃

Debido a que una de las condiciones importantes para que exista el espectro de infrarrojo es el hecho de que el enlace debe estar polarizado, en las especies metálicas como son los cúmulos de MT el espectro de infrarrojo brinda poca información, sin embargo, en esta sección presentamos los espectros de infrarrojo de las especies aisladas de escandio Sc₂ y Sc₃.

En el caso del dímero de escandio el momento dipolar de la especie es $\mu = 0.0$ por lo que la única frecuencia que podría presentarse es inactiva en la región de infrarrojo con una frecuencia de 239.9 cm^{-1} pero no presenta espectro.

Para Sc₃ el caso es un poco distinto debido a que este cúmulo sí presenta un pequeño momento dipolar de $\mu = 0.08$ por lo que sí se encuentra aun que sea una señal de muy baja intensidad en el espectro IR como se muestra en la Figura VI.1.1, sin embargo el trímero de escandio presenta tres frecuencias vibracionales, siendo estas $\nu_1 = 182.84 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 182.87 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 272.53 \text{ cm}^{-1}$, de las cuales solo la de mayor energía no tiene intensidad en el IR.

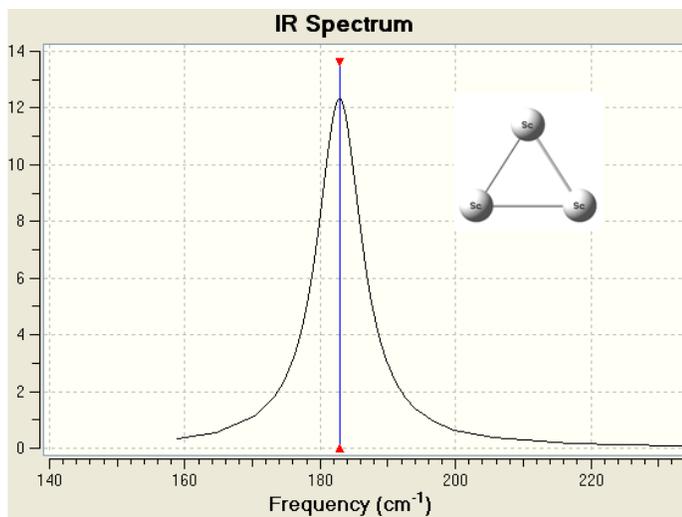


Figura VI.1.1. Espectro de infrarrojo para el trímero de escandio

b) El espectro de la molécula de benceno.

En la Figura VI.1.2 se muestra el espectro de absorción en infrarrojo de una película fina de benceno en estado líquido el cual presenta 6 señales importantes, en particular el espectro mostrado es un espectro experimental en fase líquida y que por tanto la intensidad de los picos esta dado en unidades arbitrarias de %transmitancia.

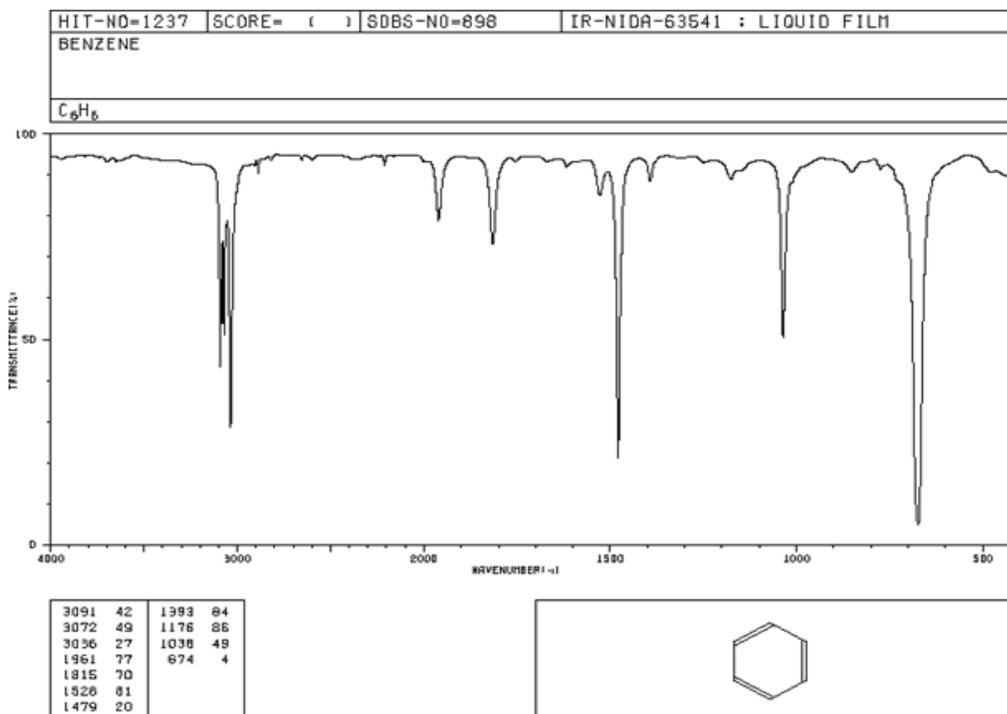


Figura VI.1.2. Espectro experimental con película líquida de la molécula aromática de benceno ⁶⁴.

Sin embargo en este estudio (dado su carácter teórico) el espectro de absorción en el infrarrojo para la molécula de benceno que usaremos será en estado gaseoso y calculado al nivel de teoría que hasta ahora hemos venido utilizando. En estos espectros en estado gaseoso hay una mayor definición de picos y una de las razones para ello es que se eliminan las interacciones que existen con el disolvente, además de mal uso de los equipos experimentales en muchos casos.

En la Tabla VI.1.1 se muestran todas las frecuencias aun cuando no sea activas en el espectro calculado de la molécula de benceno a distintos niveles de teoría, incluyendo la penúltima columna que se presenta como $\Delta\nu$ muestra la diferencia en cm^{-1} entre el experimento y el método usado en este trabajo. Además se presenta el espectro IR calculado para el benceno aislado en la Figura V.1.3.

Freq	HF/6-311G** ^b	B3LYP/6-311G** ^b	MP2/6-311G** ^b	B3LYP/6-311+G(d,p)	exp ^a	Δv	Asignación ^b
1	364	340	314	410	347	63	C-C-C-C torsión
2	422	390	390	410	388	22	C-C-C bend
3	542	490	476	622	494	128	C-C-C-C torsión
4	801	720	719	622	705	-83	C-H wag
5	856	792	772	688	778	-90	op C-H bend
6	892	813	816	719	790	-71	C-H wag
7	912	832	833	863	824	39	C-C stretch
8	942	866	879	863	847	16	C-C stretch
9	1021	934	896	987		987	C-H wag
10	1021	938	907	987	927	60	C-C-C bend
11	1025	941	934	1010	927	83	C-C stretch
12	1062	954	967	1017	927	90	C-C stretch
13	1071	968	976	1022	994	28	C-C stretch
14	1082	982	1022	1058	942	116	C-H wag
15	1140	1034	1035	1058	1013	45	C-H wag
16	1186	1095	1110	1174		1174	C-H wag
17	1282	1160	1157	1197	1146	51	C-H wag
18	1301	1176	1178	1197	1148	49	C-H wag
19	1317	1199	1201	1335	1178	157	C-H wag
20	1343	1202	1220	1380	1178	202	C-H wag
21	1416	1283	1295	1510	1276	234	C-H wag
22	1424	1294	1298	1510	1264	246	C-H wag
23	1738	1599	1558	1633	1549	84	C=C stretch
24	1766	1626	1582	1633	1561	72	C=C stretch
25	3236	3088	3146	3155	2976	179	C-H stretch
26	3246	3096	3153	3165	2989	176	C-H stretch
27	3324	3168	3211	3165	3071	94	C-H stretch
28	3326	3170	3212	3180	3094	86	C-H stretch
29	3358	3199	3243	3180	3094	86	C-H stretch
30	3361	3202	3245	3190	3106	84	C-H stretch

Tabla VI.1.1. Frecuencias vibracionales de la molécula libre de benceno a distintos niveles de teoría en cm^{-1} . Las frecuencias marcadas en negritas corresponden a las que son activas en IR al nivel de teoría de esta tesis. La abreviación op refiere fuera del plano (out of plane). a) Ref. 65, b) Ref. 66

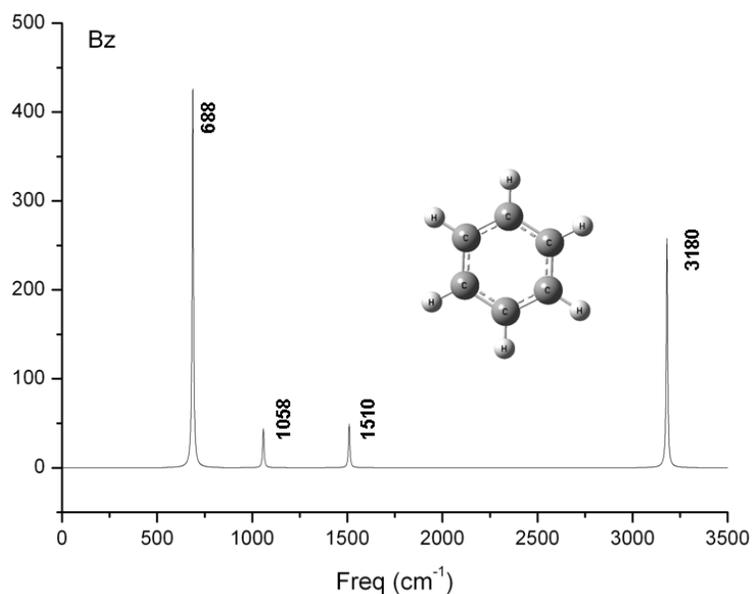


Figura VI.1.3. Espectro infrarrojo de benceno libre calculado con el método B3LYP/6-311+G(d,p).

Debido a la sencillez del espectro del benceno aislado, podemos hacer un análisis minucioso del cambio en el espectro al momento de interaccionar al benceno con metales de transición que en este caso es escandio. El espectro calculado de la molécula de benceno a este nivel de teoría presenta únicamente cuatro señales activas en el infrarrojo 3180, 1510, 1058, 686 cm^{-1} cuyas intensidades son 37, 7, 6 y 122 respectivamente

A continuación comenzamos el análisis de los complejos de escandio con benceno, a lo largo de la sección, se presentarán los espectros correspondientes a las distintas especies. En cada caso se presentan las líneas del espectro de benceno como referencia y se acomoda de abajo hacia arriba la especie neutra seguida de su catión y por último el anión.

VII.1.1. Complejo Sc(C₆H₆)

Comenzando de mayor a menor energía, se observa que el pico localizado en 3180 cm⁻¹ en el benceno libre disminuye su intensidad en los complejos hasta desaparecer en la especie negativa, esta vibración corresponde a un estiramiento C-H (C-H stretch según la Tabla V.1.1), además se observa un corrimiento hacia el azul en los casos donde aun existe el pico, es decir, en el neutro y el catión. En el neutro el corrimiento es mínimo, equivalente a 5 cm⁻¹ mientras que en el catión es de 12 cm⁻¹, en el caso del anión esta frecuencia se vuelve inactiva y por tanto no aparece en el espectro.

Con respecto a la siguiente frecuencia del benceno libre (1510 cm⁻¹) encontramos que en la especie neutra se mueve a 1422 cm⁻¹ esto es 88 cm⁻¹ hacia el rojo con una disminución en su intensidad, para el catión observamos que esta frecuencia se ha desplazado en 13 cm⁻¹ hacia menores energías, es decir, hacia el rojo presentándose en 1497 cm⁻¹ y además pierde intensidad pasando de 7 a 2 unidades de intensidad. El caso del anión es algo más marcado desplazándose hacia el rojo en 183 cm⁻¹ pero perdiendo toda intensidad por lo que ya no aparece en el espectro.

A 1058 cm⁻¹ se presenta un doblamiento C-H similar al presente en 1510 cm⁻¹. En la especie neutra la frecuencia se mueve hacia el rojo a 1009 cm⁻¹, es decir se recorre 49 cm⁻¹. El catión ya no presenta este movimiento vibracional propio del benceno libre. En el caso del anión encontramos esta vibración en 1033 cm⁻¹, lo que implica un corrimiento de 25 cm⁻¹ hacia el rojo

Encontramos por último en benceno una señal de alta intensidad en 688 cm⁻¹, la cual al momento de formarse el complejo neutro permanece con una intensidad alta pero se mueve en 71 cm⁻¹ hacia el azul o sea que aparece en 759 cm⁻¹. En el catión encontramos esta señal en 780 cm⁻¹ presentando un corrimiento de 92 cm⁻¹ hacia el azul y por último el anión la presenta en 718 cm⁻¹ con un desplazamiento de 30 cm⁻¹ igualmente hacia el azul.

Además encontramos que el estiramiento simétrico del anillo completo al que llamaremos por similitud un movimiento de “respiración” el cual es inactivo en el benceno libre

y que se encuentra en 1010 cm^{-1} se vuelve activo en infrarrojo al momento de formar los complejos. En el caso del complejo neutro esta vibración que es completamente simétrica en el benceno se presenta en 936 cm^{-1} con intensidad de 6 unidades habiéndose movido hacia menor energía, es decir, hacia el rojo. En el catión también se encuentra este modo vibracional activo con una intensidad algo menor que en el neutro, siendo estas de 4 unidades y habiéndose recorrido con respecto del benceno libre en 70 cm^{-1} igualmente hacia el rojo quedando por tanto en 940 cm^{-1} . El anión ScBz^- presenta una mayor intensidad para esta vibración siendo esta de 10 unidades, siendo incluso mayor que el caso del complejo neutro, esta se encuentra en una frecuencia 926 cm^{-1} , mas hacia el rojo que la del neutro y catión, con un desplazamiento de 84 cm^{-1} .

Consideramos que son estos los modos vibracionales de mayor importancia a destacar en los complejos Sc-Bz.

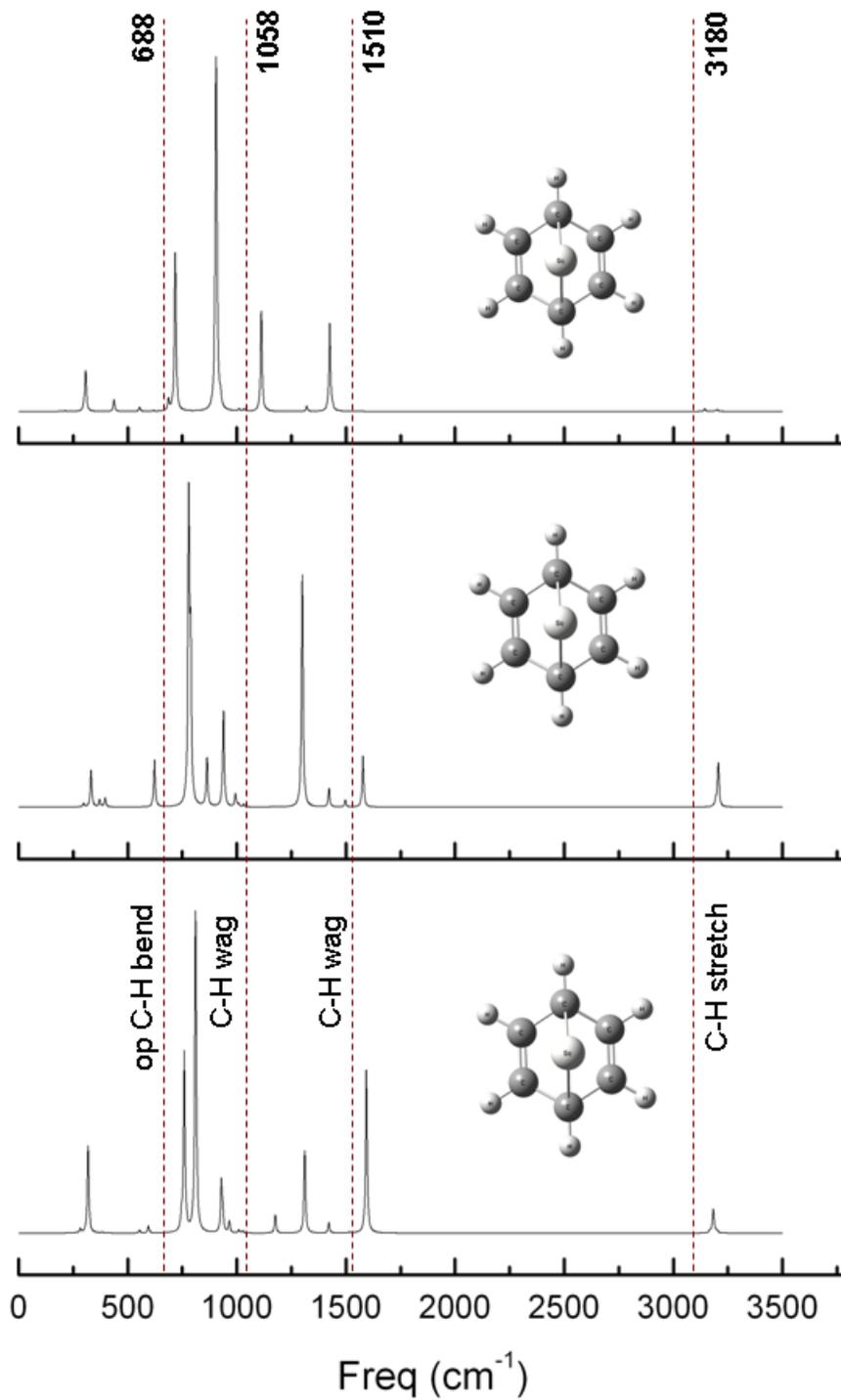


Figura VI.1.1.1. Espectro de las especies neutra, positiva y negativa de la estequiometrías 1:1. Se presentan las líneas del espectro de benceno como referencia.

VI.1.2. Complejos $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$.

Nuevamente comenzaremos este análisis de mayor a menor energía y fijándonos únicamente en los modos vibracionales de mayor importancia del benceno libre. La señal que aparece en 3180 cm^{-1} sufre en la especie neutra un corrimiento hacia el azul en 28 cm^{-1} con una disminución de su intensidad, esta señal queda en 3208 cm^{-1} . En el catión encontramos igualmente una disminución en la intensidad así como un corrimiento de nuevo al azul de 34 cm^{-1} encontrando esta señal en 3214 cm^{-1} . El caso del anión es distinto, seguimos observando un pequeño corrimiento hacia mayor energía. Sin embargo, esta señal muestra un aumento considerable en su intensidad, la señal se encuentra localizada en 3183 cm^{-1} equivalente a únicamente 3 cm^{-1} de corrimiento.

Hemos notado que la siguiente señal presente en benceno a 1510 cm^{-1} ha desaparecido para el caso de la especie neutra de igual forma que en el catión. Sin embargo, en el caso del catión encontramos en 1581 cm^{-1} una señal muy intensa la cual corresponde a un movimiento de doblamiento en el plano (C-H wag) pero asimétrico respecto de ambos bencenos. El caso del anión es distinto ya que si muestra este movimiento en 1429 cm^{-1} , es decir, se presenta un corrimiento de la señal original hacia el rojo en 81 cm^{-1} con una intensidad similar a la de benceno libre.

Continuando por orden decreciente de aparición encontramos la señal en 1058 cm^{-1} del benceno libre la cual en el complejo neutro aumenta un poco su intensidad pero se mueve hacia el rojo en 47 cm^{-1} , apareciendo en 1011 cm^{-1} . Es importante mencionar aquí que ahora los movimientos de vibración deben ser coordinados entre ambos anillos aromáticos. En la especie positiva tenemos este modo vibracional en 990 cm^{-1} , esto es un corrimiento hacia el rojo en 68 cm^{-1} con una mayor intensidad que en el neutro. El anión igualmente presenta esta señal en 973 cm^{-1} lo cual es un corrimiento en 85 cm^{-1} hacia el rojo.

La vibración menos energética del benceno (688 cm^{-1}) se presenta en la especie neutra en exactamente la misma frecuencia 688 cm^{-1} siendo significativamente menos intensa, en el

catión la encontramos en 736 cm^{-1} recorrida en 48 cm^{-1} hacia el azul y por último en el anión se presenta recorrida al rojo en 43 cm^{-1} presentándose muy intensa en 645 cm^{-1} .

Un caso bastante interesante en estos complejos con dos anillos de benceno es la frecuencia que llamaremos de “respiración” en donde todo el anillo aromático sufre un estiramiento simétrico y que hemos visto anteriormente que es inactiva para el benceno libre pero que se activa en el caso de los complejos organometálicos.

Para el caso de dos bencenos y un metal, encontramos esta vibración en 957 cm^{-1} para el neutro, 966 cm^{-1} para el catión y 942 cm^{-1} para el anión, en estas ambos bencenos “respiran simétricamente, es decir, a exactamente mismo tiempo sin embargo este modo vibracional es inactivo y no muestra señal pero muy cercano a este se encuentra que si los bencenos van a distintos ritmos en esta “respiración” encontramos señales de intensidad importante, en el caso del neutro tenemos esta vibración de “respiración” asimétrica respecto de un benceno con el otro en 950 cm^{-1} con intensidad de 133 unidades, en el catión se muestra en 962 cm^{-1} con 56 unidades de intensidad y por último el anión en 932 cm^{-1} con la mayor intensidad siendo esta de 243 unidades.

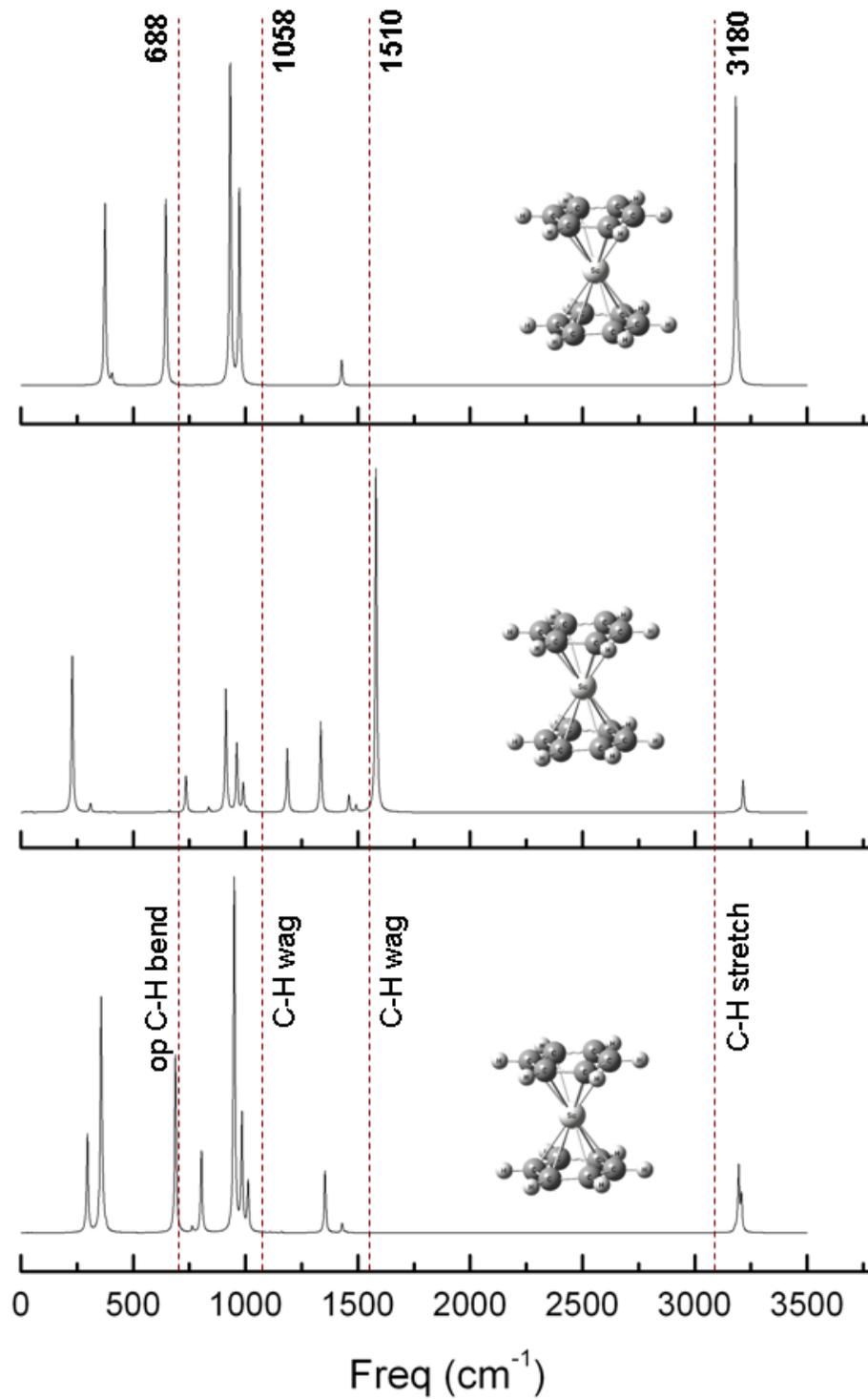


Figura VI.1.1.2. Espectro de las especies neutra, positiva y negativa de la estequiometrías 1:2. Se presentan las líneas del espectro de benceno como referencia.

VI.1.3. Complejos $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$.

Se encuentra para este complejo la primera de las frecuencias en 3198 cm^{-1} teniendo un desplazamiento de 18 cm^{-1} respecto de la original de benceno libre (3180 cm^{-1}) en su forma neutra. El catión de esta estequiometría presenta esta señal bastante disminuida y corrida al azul en 26 cm^{-1} estando esta en 3206 cm^{-1} . Por su lado en el anión se ve aun mas disminuida esta señal y de nuevo se presenta un corrimiento hacia el azul en 17 cm^{-1} ya que se presenta en este caso en 3197 cm^{-1} .

La señal de C-H wag (1510 cm^{-1}) no se presenta en ninguno de los tres casos, es decir, ni para el neutro, catión y anión dejando en este espacio una clara falta de señales visibles en IR.

En el área cercana a 1058 cm^{-1} notamos que no aparecen activas las señales correspondientes a C-H wag en esta zona del espectro, sin embargo aparecen señales nuevas pero que corresponden a otro tipo de movimiento, siendo este un movimiento de flexión C-H (C-H bend) el cual se observa en distintos números de onda dependiendo la especie, para el neutro se encuentra en 1036 cm^{-1} para el catión la tenemos en 988 cm^{-1} y para el anión aparece en 1019 cm^{-1} en todos los casos se observa que en esta área las señales correspondientes al movimiento de "respiración" se vuelven de nuevo inactivas en el infrarrojo como en el caso del benceno libre por lo que no se analiza para este cúmulo.

Por último la señal op C-H bend se recorre hacia el azul para el neutro en 93 cm^{-1} para el catión en 97 cm^{-1} y para el anión en 55 cm^{-1} , estando estas en 781 , 785 y 743 cm^{-1} respectivamente.

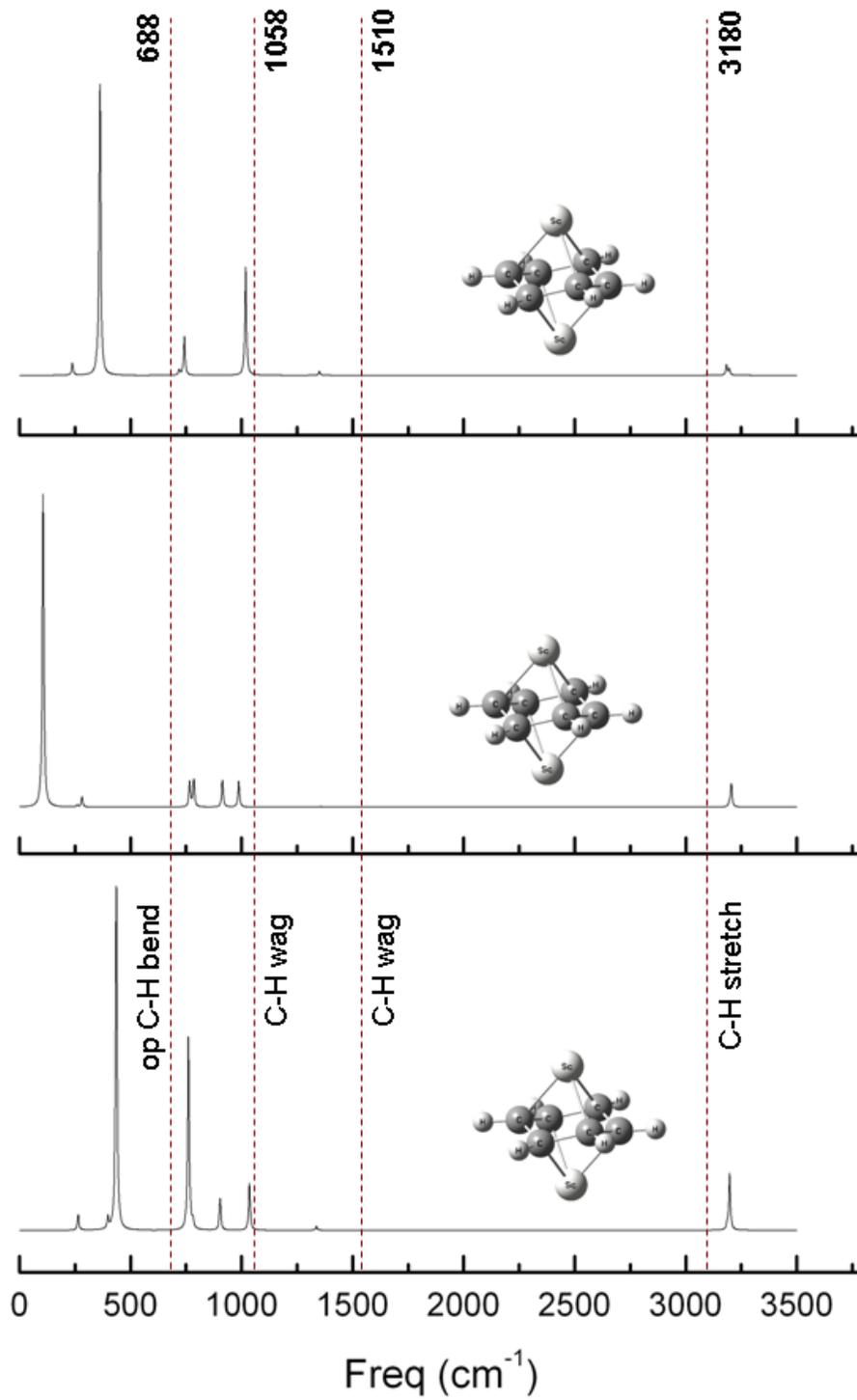


Figura VI.1.1.3. Espectro de las especies neutra, positiva y negativa de la estequiometrías 2:1. Se presentan las líneas del espectro de benceno como referencia.

VI.1.4. Complejos $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$.

Se muestra en este un comportamiento particular con respecto a sus modos vibracionales siendo que el benceno central que se encuentra entre los dos átomos de escandio realiza movimientos vibracionales en distintas frecuencias que el benceno mayormente libre. El primer benceno, que es el que se coordina a dos átomos de escandio presenta el movimiento de estiramiento (C-H stretch 3180 en benceno libre) a mayor energía en 3224 cm^{-1} , es decir, para este benceno la señal se recorre en 44 cm^{-1} hacia el azul la cual solo corresponde al movimiento aislado de uno de los bencenos mientras que para el otro se encuentra la aparición de esta en 3201 cm^{-1} esto para el neutro y es por ello que en el espectro se presenta una señal doble. El catión muestra una señal sencilla en 3215 cm^{-1} que en realidad es doble ya que los movimientos de los bencenos son muchos más cercanos el otro está en 3217 cm^{-1} con un desplazamiento al azul en $35\text{-}37 \text{ cm}^{-1}$. El anión presenta esta señal con intensidad mayor y recorrida de nueva cuenta hacia el azul en 18 cm^{-1} apareciendo en 3169 cm^{-1} para el benceno libre y de 3198 cm^{-1} para el central habiéndose desplazado 11 y 18 cm^{-1} respectivamente, se observa también un doblete.

La siguiente señal activa en benceno libre es 1510 cm^{-1} , en el complejo neutro esta señal del modo vibracional de doblamiento en el plano (C-H wag) se encuentra de igual modo en diferente parte del espectro dependiendo del benceno que lleva a cabo el movimiento, para el benceno que solo coordina a un escandio esta se encuentra en 1497 cm^{-1} con igual intensidad que en benceno libre pero desplazada hacia el rojo en 13 cm^{-1} , luego en 1382 cm^{-1} se encuentra una señal de muy baja intensidad (0.7) que corresponde a este mismo movimiento pero del benceno que está entre los dos átomos de metal, todo esto en el caso del complejo neutro. Cuando se observa el catión de esta especie se encuentra esta señal igualmente dividida para cada benceno, para el primero de ellos que es el que está unido a un solo escandio se presenta en 1459 cm^{-1} desplazada hacia el rojo en 51 cm^{-1} y para el otro benceno una señal casi imperceptible dada su mínima intensidad en 1380 cm^{-1} , es decir, a 130 cm^{-1} . El anión presenta

igual comportamiento con señales en 1409 y 1385 cm^{-1} respectivamente para cada benceno con desplazamiento hacia el rojo en 101 y 125 cm^{-1} .

De la señal de 1058 cm^{-1} contamos con evidencia que esta se recorre tanto para el complejo neutro como para el negativo hacia el azul contrario a lo que se había reportado hasta el momento y disminuyendo de forma importante en su intensidad, además se presenta el mismo fenómeno de diferenciación de los bencenos mientras que para el catión esta misma señal se mueve al lado contrario para uno de los benceno pero para el mismo lado que el neutro para el otro. Para el neutro las señales aparecen en 1153 y 1115 cm^{-1} con un desplazamiento de 95 y 15 cm^{-1} respectivamente hacia el azul como ya se había mencionado antes. En el catión una señal se va al rojo apareciendo en 1034 cm^{-1} , es decir, se movió 24 cm^{-1} y corresponde al benceno libre, en cambio para el benceno central esta señal de doblamiento en el plano la tenemos en 1096 cm^{-1} pero no es activa. El anión de nuevo recorre ambas al rojo en 1136 y 1109 cm^{-1} para cada benceno siendo estas muy poco activas dada su intensidad.

En cambio le que si aparece en esta zona de 1000 a 1200 cm^{-1} es un movimiento característico de vibración del doble enlace C=C que se observa en los tres casos.

Para el último de los movimientos visibles en el benceno libre (688 cm^{-1}), tenemos un movimiento coordinado entre ambos bencenos en la especie neutra en 679 cm^{-1} el cual se ha recorrido 9 cm^{-1} esta vez hacia el azul contrario a lo antes visto. El catión muestra este movimiento dividido en dos señales de alta intensidad contrario al neutro, estas son 725 y 772 cm^{-1} , en este caso el movimiento de los bencenos no se observa coordinado y en este caso el desplazamiento es de nueva cuenta al azul en 37 y 84 cm^{-1} para cada benceno, la primer señal refiere al benceno libre mientras que la segunda al benceno entre ambos escandios. Hablando de la especie negativa encontramos que solo uno de los bencenos presenta este movimiento y es el mas libre con una señal de op C-H bend en 745 cm^{-1} la cual se ha recorrido hacia el azul en 57 cm^{-1} .

En esta zona ($0-1000\text{ cm}^{-1}$) encontramos también que se activan ciertos movimientos inactivos en benceno aislado, hablamos del movimiento de “respiración” el cual se presenta diferenciado según el anillo. En el compuesto neutro encontramos una señal muy intensa en 934 cm^{-1} que corresponde al estiramiento simétrico (“respiración”) del anillo libre siendo el más significativo dado que para el otro benceno este mismo movimiento prácticamente no presenta intensidad en la señal por lo que no lo consideramos.

En el caso del catión encontramos de igual forma una señal muy intensa en 959 cm^{-1} la que corresponde a este movimiento para el benceno más libre pero a diferencia del neutro la señal que pertenece al segundo benceno en el catión es de mayor intensidad aunque no llega aún a ser importante y se presenta en 896 cm^{-1} . Para el catión la señal del segundo benceno es de aun mayor intensidad que en el caso neutro y positivo y se encuentra localizada en 889 cm^{-1} , mientras que la del benceno libre como en los casos anteriores es de muy alta intensidad y en el anión esta en 917 cm^{-1}

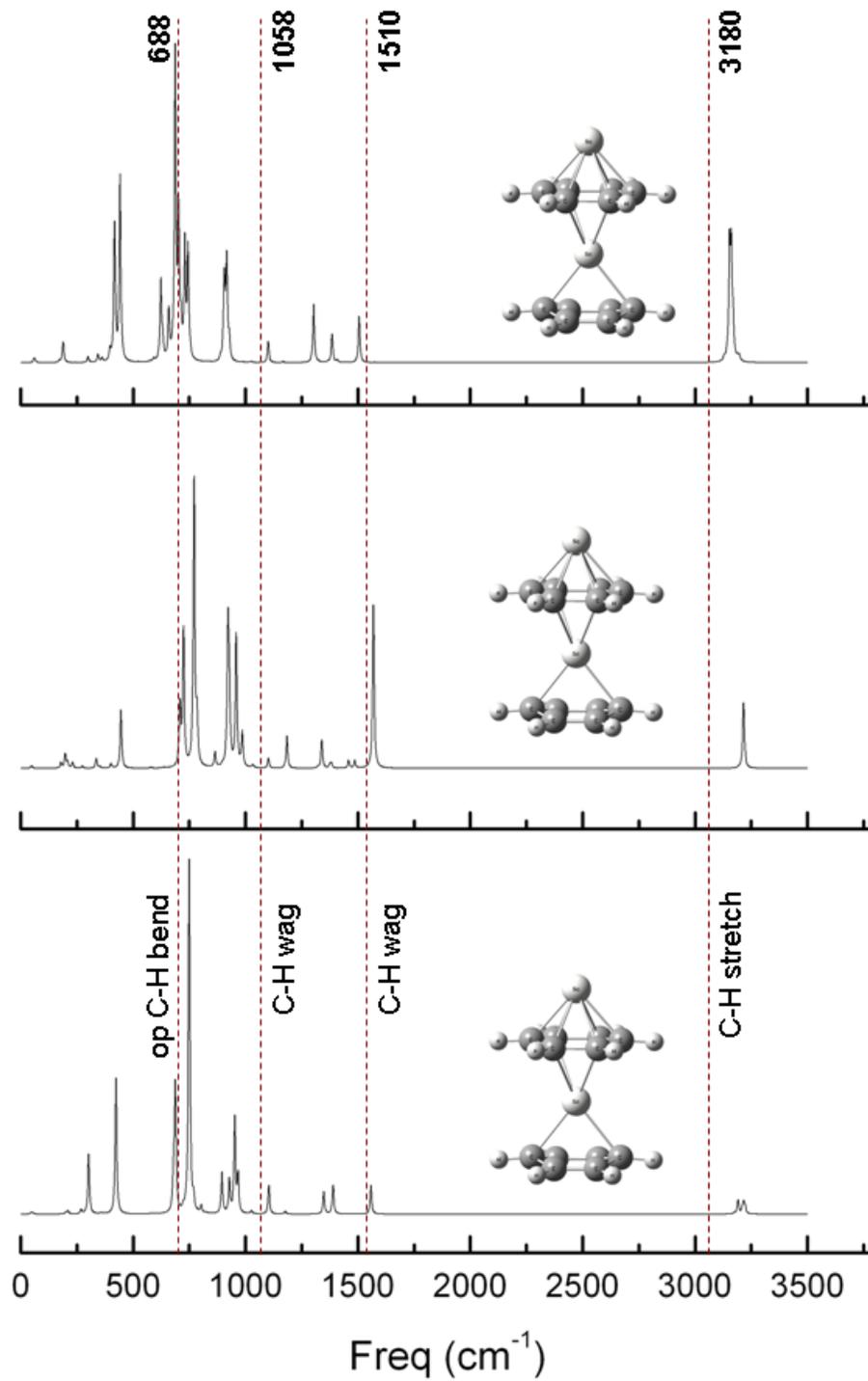


Figura VI.1.1.4. Espectro de las especies neutra, positiva y negativa de la estequiometría 2:2. Se presentan las líneas del espectro de benceno como referencia.

VI.1.5. Complejos $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$.

La primera de las señales representativas de benceno en orden creciente es la que corresponde a 688 cm^{-1} la cual es un *bending* fuera del plano y en la especie Sc_2Bz_3 neutro la hemos encontrado recorrida hacia el azul en 24 cm^{-1} , por lo que está localizada en 712 cm^{-1} , este modo vibracional del compuesto sin carga sincroniza el movimiento de los bencenos “tapa”, mientras que el central no presenta movimiento, lo cual es entendible dada su saturación de enlaces Sc-C.

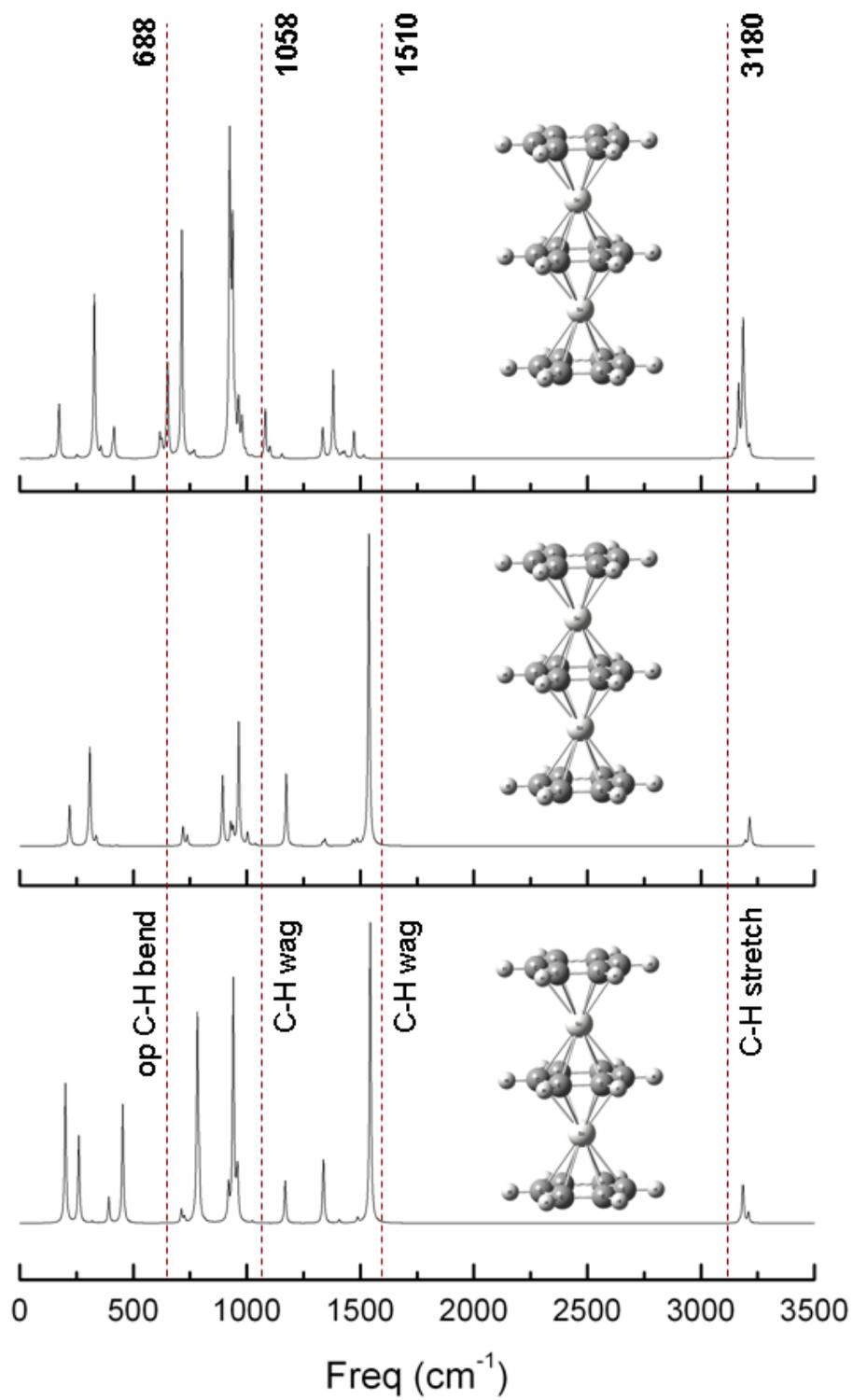
El caso de la especie positiva es un tanto distinto: los tres bencenos presentan movimiento coordinado de *bending* fuera del plano a 719 cm^{-1} , lo cual quiere decir que esta banda se desplaza en mayor medida hacia el azul que su par neutro, en 31 números de onda. En la especie negativa no se encuentra tan claramente este modo vibracional y en cambio lo que se observa es una mezcla de movimientos en distintas sincronías de los bencenos en 714 cm^{-1} y en 723 cm^{-1} encontramos movimientos correspondientes a C-H bend entre el benceno A y B y entre B y C respectivamente.

En la especie neutra a 1026 cm^{-1} se presenta el movimiento altamente simétrico que hemos denominado de respiración en donde cada uno de los bencenos contribuye estirándose y contrayéndose. En 1025 cm^{-1} se presenta este movimiento para el catión siendo de menor intensidad que para el neutro pero de igual simetría e igual también al movimiento presente en el anión solo que el anión presenta esta banda a menor número de onda en 1020 cm^{-1} . Estas tres señales son todas de baja intensidad.

La señal en 1058 cm^{-1} en benceno libre, se encuentra para el compuesto neutro en 1170 cm^{-1} , es decir, a 112 cm^{-1} hacia el azul, en donde solo los bencenos “tapa” presentan el movimiento en el plano. Las especies positiva y negativa presentan en 1039 y 1082 cm^{-1} este movimiento en el plano, siendo este distinto de catión a anión. En el catión el movimiento se da igual que en la especie neutra entre los bencenos que se encuentran en los extremos de la molécula, mientras que en el anión los bencenos que se ven alterados son el central y solo una de las tapas.

En 1544 cm^{-1} se encuentra una banda muy intensa de movimientos C-C en el plano, la cual se ha recorrido 34 cm^{-1} de la posición original de la banda en el benceno libre (1510 cm^{-1}), nuevamente observamos para la especie sin carga que el movimiento corresponde solo a los bencenos extremos. Para el catión este movimiento se ha recorrido 27 cm^{-1} hacia el azul, situándose en 1537 cm^{-1} . El anión presenta esta banda de menor intensidad en 1515 cm^{-1} con contribución al movimiento de los tres bencenos, por lo que se ha recorrido 5 cm^{-1} hacia el azul de mayor energía.

La última de las bandas significativas del ligante benceno es la que se presenta en 3180 cm^{-1} que en la especie no cargada se localizó en distintos números de onda, 3184 , 3187 , 3210 cm^{-1} , señales en donde se presentan distintas combinaciones de movimientos de tipo C-H stretch en el plano para el compuesto sin carga. Esta misma señal aparece para la especie positiva en 3195 cm^{-1} , es decir, se ha recorrido al azul 15 cm^{-1} con respecto de la posición original de la señal en el benceno, el movimiento correspondiente es un estiramiento asimétrico presente en los bencenos extremos de la molécula. La especie negativa presenta este movimiento mayormente parecido a la especie neutra ya que los movimientos en el plano de los bencenos extremos no están coordinados y en esta zona se observa señales activas en 3185 , 3187 , 3191 y 3197 cm^{-1} , siendo las primeras para el benceno superior y las últimas para el inferior, todas las señales se ha recorrido hacia el azul en distintos números de onda, desde 5 cm^{-1} hasta 17 cm^{-1} .



VIII. Conclusiones.

Los complejos $Sc_n-(C_6H_6)_m$ presentan como estructura de menor energía, la estructura tipo sándwich multicapa (MDS). Los complejos de tipo bola de arroz (RB) fueron encontrados a energías significativamente altas sugiriendo que en el experimento será MDS el que sea generado.

El análisis con la teoría de “átomos en moléculas” de Bader ⁴⁸ muestra que el enlace químico entre la molécula de benceno y el TM Sc es formada por la compartición entre orbitales tipo *d* del metal (casi vacíos para Sc) y la llamada nube π de la molécula aromática benceno. Los valores de densidad entre el anillo y Sc son muy pequeños $\rho = 0.067$ y $\nabla^2\rho = 0.036$ para el caso 1:1 lo que sugiere un enlace débil más cercano a enlace iónico. Para los enlaces C-H y C-C los valores de ρ y $\nabla^2\rho$ corresponden a enlaces covalentes.

El tipo de enlace que se encontró para los compuestos ScBz está constituido por hapticidades de η^3 , η^4 y η^6 generadas por los enlaces Sc-C. Cabe hacer notar que el análisis AIM2000 observa una estructura de catástrofe en la cual la densidad electrónica del TM no se define a cuál de los átomos de carbono enlazarse generando una estructura de resonancia entre dos átomos de carbono, lo que genera que este enlaces C-C sea más pequeño, aun que más desviado hacia un C=C.

Los compuesto se encontraron con multiplicidades: ScBz (2), ScBz₂ (2), Sc₂Bz (1), Sc₂Bz₂ (3), Sc₂Bz₃ (1). Los datos obtenidos aquí de estados de espín coinciden con las mediciones experimentales realizadas con técnica de Sterch-Gerlah.

Los MO muestran que conforme aumenta el tamaño del complejo la deslocalización electrónica aumenta. Este efecto es muy notorio en la especie Sc₂(C₆H₆)₃ por lo que pensamos que éste tipo de compuestos MDS podría ser buenos conductores de electrones ya que dejarían correr muy libremente los electrones *d* del TM por orbitales compartidos entre las nubes π y demás orbitales *d*.

La energía de formación del compuesto $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)$ se observó en 18.5 kcal/mol con ZPE. Las demás energías de formación para las especies neutras son: $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 30.9 kcal/mol; $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ 65.3 kcal/mol; $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 49.3 kcal/mol; $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ 45.4 kcal/mol.

Los valores de E.I. obtenidos en este trabajo son: $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)$ 5.13 eV; $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 5.01 eV; $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ 4.6 eV; $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 4.61 eV; $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ 4.22 eV, estos valores decrecen conforme se adicionan bloques a las estructuras MDS, aún cuando para los compuestos 2:1 y 2:2 no varía. Para éste tipo de compuestos Kurikawa et. al han propuesto la disminución de la E.I. con la deslocalización de los electrones de valencia, a través o mediante los enlaces $3d-\pi$.

La A.E. no presentan una tendencia clara y son: $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)$ -0.53 eV; $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -0.54 eV; $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ -0.93 eV; $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -0.93 eV; $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ -0.51 eV. Los resultados indican que la A.E. aumenta a medida que aumenta el contenido del metal.

Se presentan los espectros IR para los compuestos $\text{Sc}_{1,2}-(\text{C}_6\text{H}_6)_{m \leq 3}$ en los cuales se analizan las bandas representativas de benceno encontrando que las cuatro bandas de benceno (688, 1058, 1510 y 3180 cm^{-1}) se mueven. La primer banda 688 cm^{-1} corresponde a un C-H *bend* la cual se desplaza a mayor energía, mientras que las de 1058 y 1510 cm^{-1} son movimientos de tipo C-H *wag* y ambas se ven desplazadas hacia menor energía. El último pico en 3180 cm^{-1} en todos los casos se mueve a mayor energía también.

IX. Bibliografia

1. M. Castro, C. Jamorski, D. Salahub. *Chem. Phys. Lett* 271 (1997) 133-142
2. J.P. Bucher, D.C. Douglas, L.A. Boomfield. *Phys. Rev. Lett* 66, 23 (1991) 3052-3055
3. D.M. Cox, D.J. Trevor, R.L. Whetten, E.A. Rohlfing, A. Kaldor *Phys. Rev. B.* 23, 11 (1985).
4. M. Castro. *Int. J. Quantum Chem.* 64 (1997) 223-230.
5. A. Hahn *Phys. Rev. B.* 1, 7 (1970) 3133 – 3142.
6. M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, E. De Biasi, J.M. Vargas, J.C. Denardin *J. Nanosci and Nanotechono*, 8 (2008) 2836-2857
7. T. J. Kealy, P. L. Pauson (1951). «A New Type of Organo-Iron Compound». *Nature* **168**, pp. 1039.
8. A.W. Castleman, K.H. Bowen *J. Phys Chem.* 100 (1996) 12911-12944
9. P.S.H. Wong, S.Ma, F. Wang, R.G. Cooks. *J. Organometallic Chem* 539 (1997) 131-139.
10. "Scandium. Its occurrence, chemistry, physics, metallurgy, biology and technology" C.T. Horovitz, K.A. Gscheidner Jr, G.A. Melson. Academic Press inc. London, New York, San Francisco. A subsidiary of Harcourt Brace Forvanovich, Publishers. 1975
11. T. Kurikawa, H. Takeda, M. Hirano, K. Judai, T. Arita, S. Nagao, A. Nakajima, K. Kaya. *Organometallics* 18, (1999) 1430-1438.
12. M. Duncan *Int. J. Mass Spectro.* 272 (2008) 99-118.
13. J. Wang, X. Zhang, P. Von Ragué Schleyer, Z. Chen. *J. Chem Phys.* 128 (2008) 104706.
14. E. Urnezius, W.W. Brennessel, C.J. Cramer, J.E. Ellis, P. V R. Scleyer, *Science* 295 (2002), 832
15. E. J. Padma Malar *J. Org. Chem.* 57 (1992) 3694-3698.
16. A. Dransfeld, L. Nyulászi, P. V R. Schleyer. *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4413-4420.
17. M. Hirano, K. Judai, A. Nakajima, K. Kaya. *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 4893-4899.
18. K. Hoshino, T. Kurikawa, H. Takeda, A. Nakajima, K. Kaya. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3053-3055.
19. K. Judai, M. Hirano, H. Kawamata, S. Yabushita, A. Nakajima, K. Kaya. *Chem Phys. Lett.* 270 (1997) 23-30.
20. A. Nakajima, K. Kaya. *J. Phys. Chem a.* 104 (2000) 176-191.
21. I. Valencia A. Guevara, M. Castro. *J. Phys. Chem a*, 113 (2009) 6222-6238.
22. I. Valencia M. Castro. *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 21-28.
23. N. Goldberg, R. Hoffmann. *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4369-4377.
24. N. Goldberg, R. Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 3315-3316.
25. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* (1988), 38, 3098.

26. J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys Rev. B* (1992), 45, 13244.
27. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Pjys. Rev. B*, (1988) 37, 785
28. B. R. Sohnlein, S. Li & Yang, *J. Of Cehm Phys*, 123, 214306 (2005)
29. J. E. Del Bene, W. B. Person and K. SzczepaniakJ. *Phys. Chem.* 1995,99, 10705-10707
30. Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko
31. C.E. Moore, *Atomic Energy Levels* (U. S. GPO, Washington, D.C., 1952), Circ. 467, Vols. 2 and 3 (1959).
32. I. Papai, M. Castro. *Chem. Phys. Lett.* (1997) 267, 551-556
33. F. W. Kutzler, G. S. Painter, *Phys. Rev. B.* (1991) 43, 6865
34. T. V. Russo, R. L. Martin, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* (1994) 101, 7729.
35. M. Moskovits, D. P. DiLella, W. Weltner, *J. Chem. Phys.* (1983) 80, 626.
36. G. Verhaegen, S. Smoes, J. Drowart, *J. Chem. Phys* (1964) 40, 239
37. K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constats of diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979)
38. U. Miranda & I. Kaplan *Eur. Phys. J. D* (2011) 63, 263-270
39. W. F. Cooper, G. A. Clarke, C. R. Hare, *J. Phys. Chem* (1972) 76, 2268.
40. J. Harris & R. O. Jones, *J. Chem Phys*, (1979) 70, 830.
41. C. Wood, M. Doran, I. H. Hiller & M. F. Guest, *Farady Symp. Chem Soc.* (1980) 14, 159.
42. A. Wolf & H. H. Schmidke, *Int J. Quantum Chem XVIII*, (1980) 1187
43. M. A. Maynez. Tesis: "Estudio por teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) de los átomos de escandio, Sc_n, n = 2-8" Facultad de Química. U.N.A.M. 2010.
44. "Advance Organic Chemistry. Part A. Structure and Mechanisms" Francis A. Carey & Richard J. Sundberg. 3th Edition, 1993.
45. "Química organometálica" compiladores: J. A. Chamizo y J. Morgado. Facultad de química. Universidad Nacional Autónoma de México.
46. "Organometallics. A concise Introduction" Ch. Elschenbroich, A. Salzer. Second, Revised Edition. Cambridge: VCH 1997.

47. P. Popelier UMIST, Manchester, UK. "Atoms in molecules. An Introduction" Ed. Prentice Hall. 1998
48. F. Biegler-König *J. Computational Chem.* Vol.22, No. 5, 545-559 (2001)
49. F. Rabilloud. *J. Chem. Phys.* (2005) 122, 134303.
50. S. Kambalapalli J. V. Ortiz *J. Phys. Chem A.* (2004) 108, 2988
51. K. Miyajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein & A. Nakajima. *J. Am. Chem. Soc.* (2007), 129, 8473-8480.
52. R. Pandey, B. K. Rao, P. Jena, J. M. Newsam. *Chem Phys. Lett* (2000) 321, 142-150.
53. R. Pandey, B. K. Rao, P. Jena & M. Alvarez Blanco. *J. Am. Chem. Soc.* (2001) 123, 3799-3808.
54. B. R. Sohnlein, S. Li, D.-S. Yang, *J. Chem. Phys.* (2005) 123, 214306.
55. R. H. Page, Y. R. Shen & Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* (1988) 88, 8, 4621-4636.
56. W. L. Jorgensen & D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* (1990), 112, 4768-4774.
57. S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami & K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, (2002), 124, 1. 104-112.
58. R. L. Jaffe & G. D. Smith, *J. Chem. Phys.* (1996), 105, 7, 2780-2788
59. M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev & C. David Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* (2002), 124, 10887-10893.
60. C. W. Bauschlicher, H. Partridge, S.R. Langhoff, *J. Phys. Chem.* (1992) 96, 3273.
61. « Principios de análisis instrumental » Skoog, Holler & Nieman. 5ª Ed. Mc Graw Hill 2001, pp. 409-461.
62. <http://www.louisneel-centenaire.inpg.fr> (2004, año del centenario de Louis Eugène Néel).
63. www.nobelprize.org
64. www.nist.gov
65. H. F. Shurvell, D. W. T. Griffith, J. E. Kent. *J. Raman Spectrosc.* 2 (1974) 147.
66. J. O. Jensen. *J. Molecular Struct (Theochem)* 680 (2004) 227-236
67. K. Raghavachari *J. Chem. Phys* 91 (1989) 1062