



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTABILIDAD ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES
ELECTRÓNICAS DE METALOCENOS DE HIERRO, COBALTO, NÍQUEL Y COBRE

INFORME DE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS (FISICOQUÍMICA)

PRESENTA

I.Q. Jorge Rafael Martínez Peniche

Tutor

Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez

Facultad de Química

Ciudad de México, mayo de 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado

Presidente

Dr. J. Jesús Hernández Trujillo

Vocal

Dr. Jorge Garza Olguín

Vocal

Dr. José Iván Castillo Pérez

Vocal

Dr. Rodolfo Gómez Balderas

Secretario

Dr. Fernando Cortés Guzmán

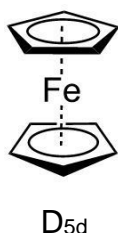
Contenido

Presentación	4
Metodología computacional	5
Ferroceno: resultados e interpretación	6
Cobaltoceno: resultados e interpretación.....	21
Niqueloceno: resultados e interpretación	27
Cuproceno	32
Comparación de resultados y tendencias	32
Conclusiones	35
Referencias.....	36

Presentación

La síntesis del Ferroceno [$\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$] significa para muchos autores el inicio de la química organometálica. Desde su primera preparación en 1951 (1-2) el Ferroceno ha sido objeto de numerosos estudios tanto desde el punto de vista teórico, como experimental, debido a su gran estabilidad y a su peculiar estructura tipo *sándwich* propuesta originalmente en 1952 (3).

Ferroceno forma alternada



Ferroceno forma eclipsada

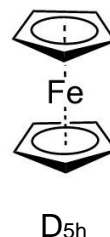


Ilustración 1. Formas alternada y eclipsada del Ferroceno (3).

Así, al Hierro se le asigna un estado de oxidación 2+ con lo que cada ciclopentadienilo tiene una carga de -1 con 6 electrones π en cada anillo, lo que los hace aromáticos según la regla de Hückel (4) y les confiere mayor estabilidad. Además, los 12 electrones de los anillos, más los seis del Fe^{2+} , hacen que este compuesto cumpla con la regla de los 18 electrones de Langmuir (5).

A partir de la síntesis del Ferroceno se han encontrado numerosos compuestos análogos de fórmula general $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{M}$, llamados comúnmente Metalocenos, con metales como Titanio (6), Vanadio (7), Cromo (8), Manganeso (9), Rutenio (10), Cobalto (11) y Níquel (11) coordinados a anillos ciclopentadienilo. No se ha reportado el metaloceno de Cu (Cuprocenio) y su inexistencia se ha justificado por la configuración electrónica del ion Cu^{2+} que predice órdenes de enlace muy pequeños para el complejo (12).

En muchas fuentes se da por supuesto que la conformación D_{5d} para los metalocenos de Fe, Co y Ni es la más estable y se justifica por el hecho de que minimiza las repulsiones

entre los anillos. Dado lo anterior, los objetivos del presente proyecto son realizar cálculos de funcionales de la densidad para los metallocenos de los elementos Fe, Co, Ni y Cu utilizando el funcional B3LYP y una base 6-311+G(d,p); pretendiendo: 1. determinar las estructuras de mínima energía de los metallocenos mencionados, 2. buscar tendencias en las propiedades energéticas y electrónicas a lo largo de la serie, 3. calcular las barreras rotacionales entre las estructuras eclipsadas y alternadas para cada uno de los componentes de la serie; y 4. comparar los resultados con los estudios experimentales disponibles y otros resultados teóricos.

En el presente informe se muestran los resultados de los cálculos y se proponen algunas recomendaciones para el posterior desarrollo de los trabajos.

Metodología computacional

Los cálculos de funcionales de la densidad se realizaron con el programa Gaussian® 09W versión 7.0, desarrollado originalmente por Pople en 1970 y se visualizaron con el programa GaussView 5.0 (5.0.8) de Dennigton II, R. D; Keith, T.A. y Millam, J.M.

Se utilizó una base 6-311+G(d,p) de Wachters (13) y Hay (14). Para estas funciones el programa utiliza, además, los factores de escala propuestos por Raghavachari y Trucks (15), recomendados para los elementos de la primera serie de transición.

Se escogió inicialmente el funcional de la densidad B3LYP propuesto originalmente por Stephens, et al. (16) en 1994:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)\Delta E_C^{LSDA}$$

con $a = 0.20$, $b = 0.72$ y $c = 0.81$

B3LYP es una combinación del funcional de 3 parámetros propuesto por Becke (17) que incluye el intercambio exacto Hartree-Fock con correcciones locales y de gradiente para los términos de intercambio y correlación, a saber:

$$E_{XC} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^{B88} + E_C^{LSDA} + c\Delta E_C^{PW91}$$

con $a = 0.20$, $b = 0.72$ y $c = 0.81$

pero que utiliza para la parte de correlación el funcional de Lee, Yang y Parr (LYP) (18), conservando los valores originales de los parámetros a, b y c de Becke.

B3LYP es uno de los funcionales más populares por varias razones: fue uno de los primeros métodos de DFT que produjo una mejora significativa sobre Hartree-Fock (HF), es generalmente más rápido que la mayoría de las técnicas que van más allá de HF y comúnmente produce resultados comparables a éstas. En un nivel más fundamental, B3LYP no está tan parametrizado como otros funcionales híbridos pues tiene solo 3 parámetros y su confianza en cálculos químicos está bien establecida en la literatura (19).

Los cálculos se realizaron para los metallocenos neutros con una carga de -1 para los ciclos y +2 para los metales correspondiendo a las configuraciones d^6 para el hierro, d^7 para el cobalto y d^8 para el níquel. Se intentó el cálculo análogo para el metalloceno del cobre con una configuración d^9 para el metal, rechazando el programa los parámetros propuestos.

Ferroceno: resultados e interpretación

Energía total

Se realizaron los cálculos del estado singulete ($M=1^2$) para las formas eclipsada (D_{5h}) y alternada (D_{5d}) del Ferroceno usando el funcional B3LYP con una base 6-311+G(d,p).

Las estructuras iniciales se establecieron con los radicales ciclopentadienilo ($q=-1$) paralelos con distancias dentro del anillo C-C=1.59 Å y C-H=1.06 Å. El ion Fe^{2+} se colocó en el centro de los anillos con una distancia Fe-C de 2.39 Å.

¹ ΔE_X^{B88} es la corrección de gradiente de Becke para el funcional de intercambio y ΔE_C^{PW91} es la corrección de gradiente de Perdew y Wang de 1991 para el funcional de correlación.

² M es la multiplicidad de espín: $M=2S+1$ donde S es el espín total.

Los resultados para la energía total fueron los siguientes:

Ferroceno	E (kJ/mol)
$E_e (D_{5h})$	-4334513.13
$E_a (D_{5d})$	-4334510.30
$\Delta = E_e - E_a$	-2.83

Tabla 1. Energías totales para el Ferroceno ($M=1$, B3LYP, 6-311+G(d,p)), E_e para la forma eclipsada y E_a para la alternada.

Como se observa en la Tabla 1, la diferencia en energía calculada de 2.83 kJ/mol favorece a la forma eclipsada y concuerda bastante bien con la encontrada en otros estudios teóricos que reportan que la forma eclipsada es ligeramente más estable que la alternada, con una diferencia de 2.78 kJ/mol (20) y con la barrera rotacional experimental que es de 3.8 ± 1.3 kJ/mol (21).

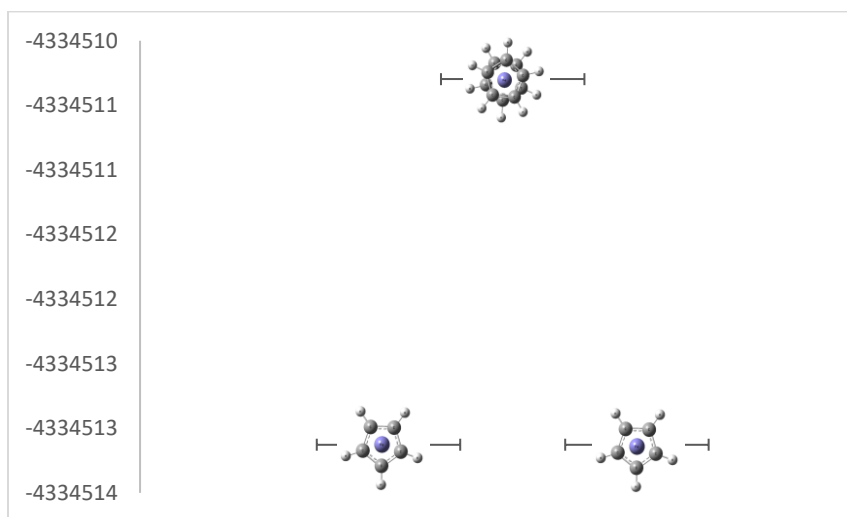


Ilustración 2. Barrera rotacional del Ferroceno (kJ/mol).

Los resultados también son comparables a los de Islam y Wang (22) quienes utilizan B3LYP con una base m6-31G* para el Hierro y 6-31G* para el resto de los átomos, obteniendo $-1650.661924 E_h$ (equivalentes a -4333812.88 kJ/mol) para la forma eclipsada

y $-1650.660996 E_h$ (equivalentes a -4333810.44 kJ/mol) para la alternada con un valor de $\Delta = -0.000928 E_h$, equivalente a -2.44 kJ/mol.

Si se toma en cuenta la energía de punto cero (ZPE), se obtienen para la energía total de la forma eclipsada de -4334070.36 kJ/mol y -4334068.15 kJ/mol para la alternada, con $\Delta = -2.21$ kJ/mol.

Energía de unión

Se realizaron los cálculos para el radical ciclopentadienilo ($q=-1$, $M=1$) y para el ion Fe^{2+} ($M=5$) utilizando el mismo funcional y la misma base usados en los cálculos para el Ferroceno, obteniéndose los resultados siguientes:

Especie	E(kJ/mol)
Radical ciclopentadienilo (M=1)	-508258.48
Fe^{2+} (M=5)	-3315351.62

Tabla 2. Energías totales para el radical ciclopentadieno y el ion Fe^{2+} .

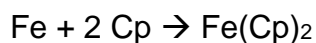
Si definimos la energía de unión (*binding energy*) como:

$$\text{Energía de unión} = (E_t \text{ Ferroceno}) - (E_t Fe^{2+}) - (2E_t \text{ ciclopentadienilo})$$

Se obtiene para el Ferroceno una energía de unión de -2644.54 kJ/mol para la forma eclipsada y de -2641.71 kJ/mol para la forma alternada, lo que expresa una gran estabilidad de ambas moléculas y que otra vez se favorece la forma eclipsada.

Tomando en cuenta la energía de punto cero, las energías de unión son aún menores: para la forma eclipsada -3053.65 kJ/mol y -3050.82 kJ/mol para la alternada.

No se encontró ninguna referencia experimental para la energía de reacción de la reacción:



aunque es de hacer notar que los valores de la energía de formación del Ferroceno son un orden de magnitud menores³.

Dado el valor tan alto encontrado para la energía de unión y entendiendo que DFT y en particular B3LYP sobrestiman la energía de unión, se efectuaron los cálculos para los estados triplete y singulete del ion Fe^{2+} con objeto de ver la posibilidad de obtener una menor energía para dichos estados, encontrándose que el quintuplete es el que presenta la menor energía, en concordancia con la Primera Regla de Hund:

Fe²⁺	E (E_h)
M=1	-1262.606791
M=3	-1262.658804
M=5	-1262.750571

Tabla 3. Energías totales para el ion Fe²⁺ para M=1, M=3 y M=5.

De la misma forma, se realizó un cálculo para el radical ciclopentadienilo con M=3 obteniéndose una energía mayor a la del estado singulete.

Radical ciclopentadienilo	E (E_h)
M=1	-193.585406
M=3	-193.475701

Tabla 4. Energías totales para el radical ciclopentadieno para M=1 y M=3.

Así se comprobó que los estados originalmente considerados eran los apropiados.

Con objeto de comparación, se trató de ejecutar el cálculo con multiplicidad 3 para la molécula de Ferroceno; pero el programa no aceptó los parámetros propuestos. Esto

³ <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C102545&Mask=2> [Visitado el 18 de mayo de 2019].

puede deberse a que la Δ del campo cristalino para este compuesto es muy grande, alrededor de 40 kcal/mol (167.47 kJ/mol) (23). Para esta situación se sugiere calcular la energía de apareamiento de los electrones para compararla con Δ y así tratar de entender el porqué de la vida media tan corta (0.6 ns) del estado triplete reportada en el estudio mencionado. Una posibilidad es usar teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) con el funcional TDB3LYP que describe de una manera cuantitativamente correcta el espectro UV-Visible del Ferroceno (24)

Análisis estructural

Como se puede observar en la Tabla 1, la diferencia de energía entre las dos conformaciones del Ferroceno es pequeña por lo que se procedió a la revisión de estudios de Rayos X⁴ con objeto de conocer si existe evidencia experimental que favorezca a alguna de las estructuras. Así, se revisaron 56 estudios de los cuales se eligieron los 7 que parecen determinar lo más exactamente posible la estructura de este compuesto prototípico de la química organometálica.

Los criterios para seleccionar los estudios fueron los siguientes:

- Haber presentado valores bajos del índice de discrepancia R.
- Haberse realizado a temperaturas menores a los 148 K.
- Ser el Ferroceno la única especie presente.

Los resultados se muestran en la Tabla 5.

⁴ En este punto es de hacer notar que para el Ferroceno existe un número inmenso de estudios, no así para el Cobaltoceno y el Niqueloceno para los cuales los estudios son escasos.

Referencia	R	T (K)	$\bar{d}_{\text{Fe-C}}$ (Å)	$\bar{d}_{\text{C-C}}$ (Å)	$\bar{d}_{\text{C-H}}$ (Å)	Forma	Ángulo de rotación ⁵
(25) Fragmento 1	1.9	101	2.047	1.425	1.00	Cercana a la eclipsada ⁶	8.7°
(25) Fragmento 2	1.9	101	2.046	1.426	0.993	Cercana a la eclipsada	8.8°
(26)	1.9	98	2.056	1.429	1.079	Eclipsada ⁷	
(25) Fragmento 1	2.0	123	2.043	1.418		Cercana a la eclipsada	8.9°
(25) Fragmento 2	2.0	123				Cercana a la eclipsada	9.2°
(25) Fragmento 1	2.1	148	2.041	1.415		Cercana a la eclipsada	9.5°
(25) Fragmento 2	2.1	148				Cercana a la eclipsada	9.9°

Tabla 5. Estructuras para el Ferroceno obtenidas por difracción de Rayos X.

En la ilustración 3 se muestra la estructura encontrada para la cristalización triclinica a 101 K.

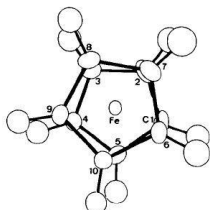


Ilustración 3. Vista estereoscópica de la molécula de Ferroceno a 101 K de acuerdo con la referencia (25).

Es claro que los resultados experimentales a bajas temperaturas encuentran que la forma eclipsada es más estable. Se observa también un efecto de la malla cristalina al bajar la temperatura, dado que la estructura pasa por la transición de fase de triclinica a ortorrómbica. Además, se midieron los ángulos entre los radicales ciclopentadienilo para los estudios experimentales de la Tabla 5 y se observó que en ninguno de los casos

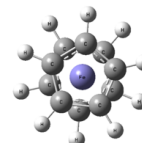
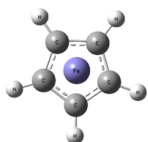
⁵ Definiendo el ángulo de rotación como 0° para la forma eclipsada (36° para la forma alternada).

⁶ Cristalización triclinica.

⁷ Cristalización ortorrómbica.

excede a un grado, siendo el valor máximo de 0.942° y un promedio de 0.688°; por lo que se puede afirmar que los ciclos son prácticamente paralelos.

En la Tabla 6, se muestran las distancias calculadas para las formas eclipsada y alternada del Ferroceno y se comparan con los datos experimentales⁸:



Forma eclipsada			Forma alternada								
Fe-C2	2.059839	C2-C3	1.427277	C2-H12	1.079503	Fe-C2	2.062760	C2-C3	1.426779	C2-H12	1.079616
Fe-C3	2.059776	C3-C4	1.427354	C3-H13	1.079465	Fe-C3	2.063362	C3-C4	1.426668	C3-H13	1.079650
Fe-C4	2.059826	C4-C5	1.427368	C4-H14	1.079538	Fe-C4	2.063362	C4-C5	1.426779	C4-H14	1.079650
Fe-C5	2.059826	C5-C6	1.427354	C5-H15	1.079538	Fe-C5	2.062760	C5-C6	1.426862	C5-H15	1.079616
Fe-C6	2.059776	C6-C2	1.427277	C6-H16	1.079465	Fe-C6	2.063650	C6-C2	1.426862	C6-H16	1.079605
Fe-C7	2.059839	C7-C8	1.427277	C7-H17	1.079503	Fe-C7	2.062760	C7-C8	1.426862	C7-H17	1.079616
Fe-C8	2.059776	C8-C9	1.427354	C8-H18	1.079465	Fe-C8	2.063362	C8-C9	1.426862	C8-H18	1.079605
Fe-C9	2.059826	C9-C10	1.427368	C9-H19	1.079538	Fe-C9	2.062760	C9-C10	1.426779	C9-H19	1.079616
Fe-C10	2.059826	C10-C11	1.427354	C10-H20	1.079538	Fe-C10	2.063362	C10-C11	1.426668	C10-H20	1.079650
Fe-C11	2.059776	C11-C7	1.427277	C11-H21	1.079465	Fe-C11	2.063362	C11-C7	1.426779	C11-H21	1.079650
Promedio	2.0598	Promedio	1.4273	Promedio	1.0795	Promedio	2.0632	Promedio	1.4268	Promedio	1.0796
Experimental	2.0470	Experimental	1.4226	Experimental	1.0240	Experimental	2.0470	Experimental	1.4226	Experimental	1.0240
Δ	0.0128	Δ	0.0047	Δ	0.0555	Δ	0.0162	Δ	0.0042	Δ	0.0556

Tabla 6. Comparación de distancias promedio calculadas vs. experimentales para las formas eclipsada y alternada del Ferroceno ($M=1$, B3LYP, 6-311+G(d,p)).

Como se puede apreciar, las distancias calculadas comparan muy bien con las experimentales. También lo hacen con el estudio teórico de Islam y Wang (22) y con los valores obtenidos con el cálculo basado en B3LYP de Rahnamaye Aliabad y Chahkandi (27), como se puede confirmar en la siguiente tabla:

⁸ Aunque los cálculos no toman en cuenta los efectos de la malla, este tipo de comparaciones son usuales en la literatura.

Distancias	Forma eclipsada			Forma alternada		
	Este cálculo	Ref. 21	Ref. 25	Este cálculo	Ref. 21	Ref. 25
Fe-C	2.060	2.065	2.080	2.063	2.068	2.080
C-C	1.427	1.428	1.426	1.427	1.428	1.426
C-H	1.080	1.082	1.079	1.080	1.082	1.079

Tabla 7. Comparación de distancias en Å de este cálculo vs. las obtenidas por Islam y Wang (22) y Rahnamaye Aliabad y Chahkandi (27).

Análisis poblacional de Mulliken

Las cargas atómicas parciales obtenidas en los cálculos para el Ferroceno, de acuerdo con el análisis de poblaciones de Mulliken se presentan en la Tabla 8.

Forma Eclipsada		Forma Alternada	
Átomo	Carga	Átomo	Carga
1Fe	0.787633	1Fe	0.744584
2C	-0.196995	2C	-0.195180
3C	-0.198443	3C	-0.195985
4C	-0.198977	4C	-0.195985
5C	-0.198977	5C	-0.195180
6C	-0.198443	6C	-0.197233
7C	-0.196995	7C	-0.195180
8C	-0.198443	8C	-0.197233
9C	-0.198977	9C	-0.195180
10C	-0.198977	10C	-0.195985
11C	-0.198443	11C	-0.195985
12H	0.119586	12H	0.121472
13H	0.119606	13H	0.121459
14H	0.119611	14H	0.121459
15H	0.119611	15H	0.121472
16H	0.119606	16H	0.121409
17H	0.119586	17H	0.121472
18H	0.119606	18H	0.121409
19H	0.119611	19H	0.121472
20H	0.119611	20H	0.121459
21H	0.119606	21H	0.121459
Δ	0.00000	Δ	0.00000

Tabla 8. Cargas atómicas parciales calculadas para el Ferroceno ($M=1$, B3LYP, 6-311+G(d,p)).

De los datos de la tabla anterior se puede ver que hay una transferencia de carga de los anillos ciclopentadienilo hacia el Hierro, originalmente con carga +2. Siendo de 1.21 para el caso de la forma eclipsada y de 1.26 para la forma alternada.

Momentos dipolares

Los momentos dipolares eléctricos calculados son, para la forma eclipsada 0.0024 D y para la alternada el esperado de 0.0000 D debido a que ésta presenta simetría de inversión. El pequeño momento dipolar para la conformación eclipsada se debe al efecto Jahn-Teller, de hecho, la simetría obtenida al final del cálculo para esta molécula pertenece al grupo C_{2v} como se aprecia en la ilustración siguiente:

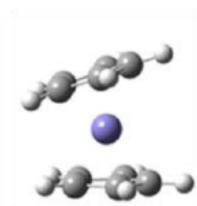


Ilustración 4. Conformación final de la forma alternada del Ferroceno.

Espectro vibracional

Se calcularon los espectros vibracionales para las dos conformaciones, mismos que comparan de manera muy satisfactoria con el experimento, aunque no aparecen las señales experimentales reportadas alrededor de 1880 cm^{-1} .

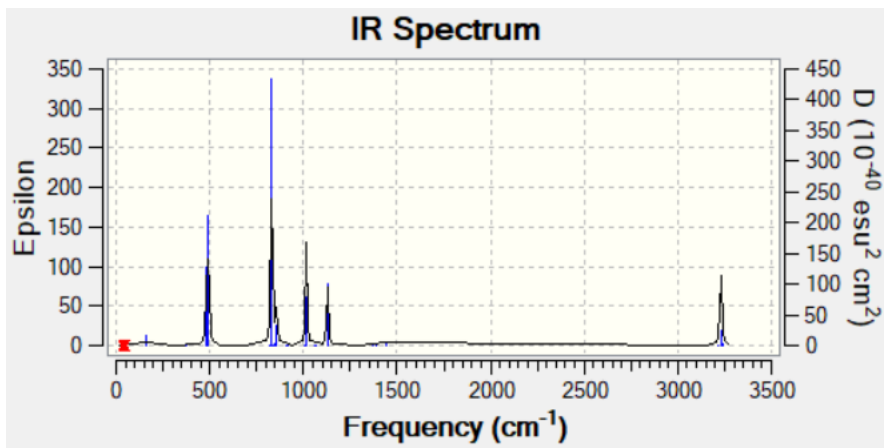


Ilustración 5. Espectro IR para el Ferroceno calculado para la forma eclipsada.

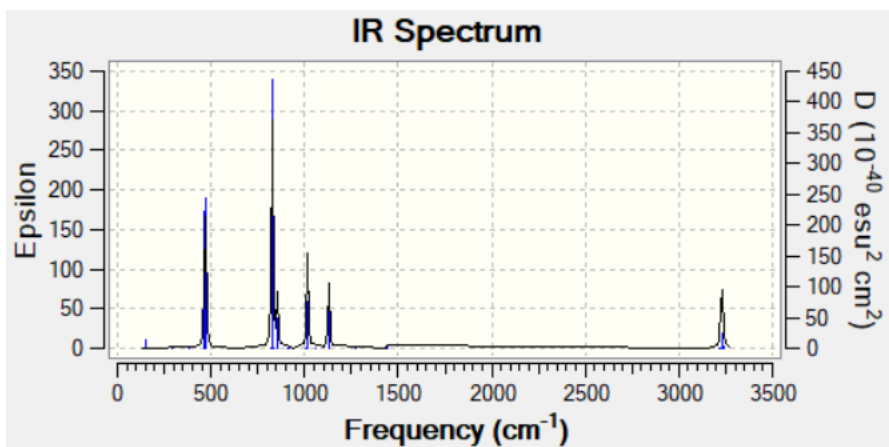


Ilustración 6. Espectro IR para el Ferroceno calculado para la forma alternada.

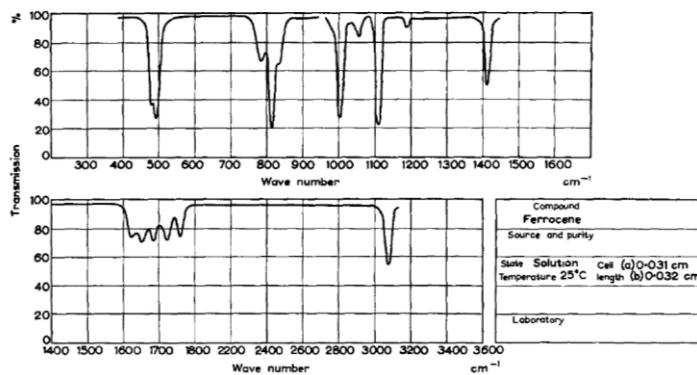


Fig. 1. The infrared spectrum of ferrocene in solution.
(a) 0.45 M in CCl_4 , (b) 0.22 M in Nujol solution.

Ilustración 7. Espectro IR experimental Ferroceno en disolución, referencia (28)

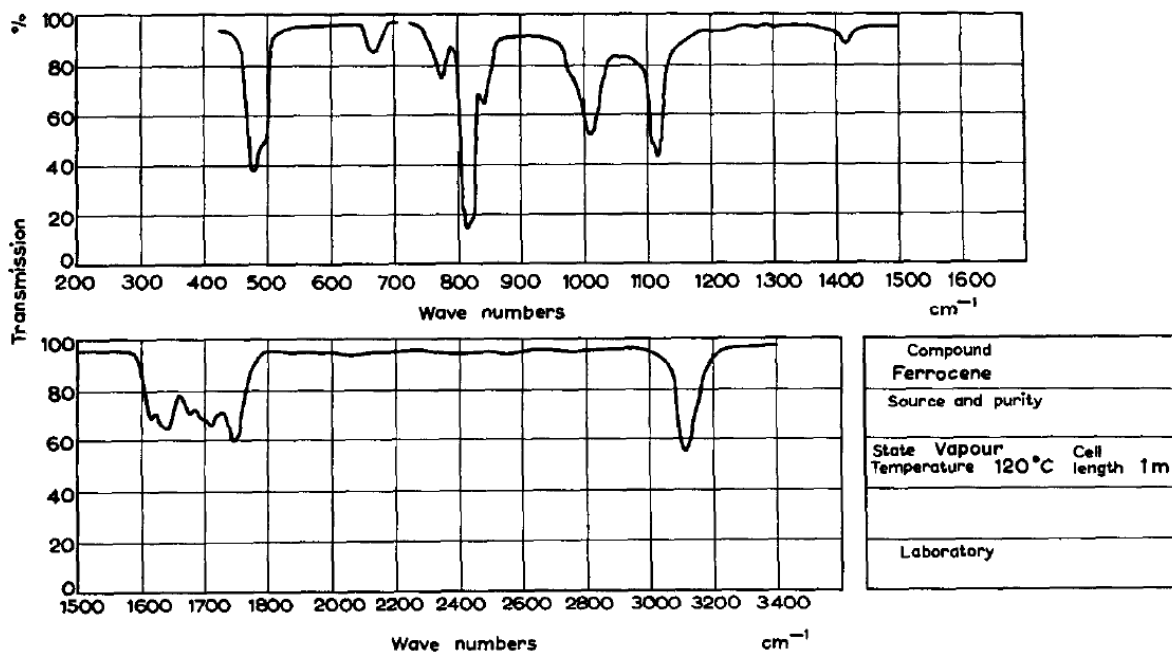


Fig. 2. The infrared spectrum of ferrocene vapor.

Ilustración 8. Espectro IR experimental Ferroceno en fase vapor, referencia (28)

En la tabla 9 se comparan los resultados de nuestros cálculos con el experimento. Aunque normalmente se requiere escalar las frecuencias del espectro vibracional, en este caso no se hizo debido al buen acuerdo con los resultados experimentales.

Espectro IR disolución	Espectro IR vapor	Calculado forma eclipsada	Calculado forma alternada	Modo vibracional
170 m	N/A	160.07 w	154.29 w	Plegado angular (<i>scissoring</i>) entre los ciclos con el Fe fijo.
478 s	480 s	481.31 s	467.40 s	Balanceo (<i>rocking</i>) entre los ciclos con el Fe vibrando perpendicularmente entre ellos
492 s	496 s	493.34 s	469.21 s	Balanceo entre los ciclos con el Fe vibrando paralelamente entre ellos
782 w	776 w			
811 s	816 s	831.64 s	827.04 s	Balanceo de los H entre los ciclos
834 w	840 w	856.42 w	855.71 w	Plegado angular de los H entre los ciclos
1002 s	1012 s	1016.25 s	1016.39 s	Balanceo de los H en el mismo ciclo
1051 w	N/A	1063.37 w	1060.62 w	Plegado angular de los H del mismo ciclo
1108 s	1112 s	1128.75 s	1129.15 s	Estiramiento asimétrico (<i>asymmetric stretching</i>) de los C en los ciclos
1188 s	N/A			
1411 s	1416 w	1444.43 w	1443.92 w	Plegado angular de los H del mismo ciclo
1620 m	1620 m			
1650 m	1644 m			
1684 m	1680 m			
1720 m	1716 m			
1758 m	1748 m			
3085 s	3106 m	3229.67 m	3229.08 m	Estiramiento asimétrico de los H del mismo ciclo

Tabla 9. Análisis comparativo del espectro vibracional del Ferroceno calculado y experimental, ref. (28), en cm^{-1} (s=fuerte, m=media, w=débil).

La clasificación de las señales vibracionales como s, m y w se refiere a la intensidad de la señal y provienen de los artículos que reportan los resultados experimentales, siendo práctica común en la literatura. En nuestro caso se utilizaron con fines de comparación entre el experimento y el cálculo.

Se realizaron, con fines de comparación, los cálculos para las dos conformaciones del Ferroceno con los funcionales M11 (29) y PBE0 (30) con las mismas funciones base utilizadas en los cálculos B3LYP, obteniéndose los siguientes resultados para las energías totales:

Funcional	E_e (E _h)	E_a (E _h)
B3LYP (este cálculo)	-1650.928634	-1650.927556
M11	-1650.520973	-1650.520060
PBE0	-1650.213374	-1650.211984

Tabla 10. Energías totales para el Ferroceno ($M=1$, $6-311+G(d,p)$), utilizando varios funcionales de la densidad. E_e para la forma eclipsada y E_a para la alternada.

Es de notarse, que aunque los resultados para distintos funcionales no son comparables, que el valor más bajo para la energía total corresponde al de este trabajo.

Las diferencias de energía entre las conformaciones para cada uno de los funcionales se aprecian en la siguiente tabla:

Funcional	$\Delta = E_e - E_a$ (kJ/mol)
B3LYP (este cálculo)	-2.83
M11	-2.40
PBE0	-3.65
Barrera rotacional experimental	3.8 ± 1.3

Tabla 11. Diferencia de energías entre la forma eclipsada y la alternada para el Ferroceno ($M=1$, $6-311+G(d,p)$), para varios funcionales de la densidad.

Se puede ver que, aunque el valor que se acerca más al experimental es el dado por el funcional PBE0, nuestro valor calculado cae dentro del error experimental.

Además, se comparan las distancias interatómicas para los funcionales M11, PBE0 y B3LYP (este cálculo):

Distancia (Å)	Forma eclipsada				Forma alternada			
	B3LYP	M11	PBE0	Exp.	B3LYP	M11	PBE0	Exp.
Fe-C	2.06	2.06	2.03	2.05	2.05	2.06	2.03	2.05
C-C	1.43	1.42	1.42	1.42	1.43	1.42	1.42	1.42
C-H	1.08	1.08	1.08	1.02	1.08	1.08	1.08	1.02

Tabla 12. Distancias interatómicas en Å obtenidas para las formas eclipsada y alternada del Ferroceno ($M=1$, $6-311+G(d,p)$), para varios funcionales de la densidad.

Obteniéndose buenos resultados con todos los funcionales revisados.

Proseguimos con la comparación de las transferencias de carga de los ligantes al metal calculadas para los funcionales mencionados anteriormente:

	B3LYP	M11	PBE0
Eclipsada	1.21	0.81	0.15
Alternada	1.26	0.77	0.27

Tabla 13. Transferencias de carga ligante-metal obtenidas para las formas eclipsada y alternada del Ferroceno ($M=1$, $6-311+G(d,p)$), para varios funcionales de la densidad.

De la tabla anterior podemos ver que es probable que B3LYP sobrestime la transferencia de carga; pero seguramente PBE0 la subestima.

A continuación, se comparan los momentos dipolares calculados

Momentos dipolares (D)	B3LYP	M11	PBE0
Eclipsada	0.0024	0.0001	0.0023
Alternada	0.0000	0.0000	0.0000

Tabla 14. Momentos dipolares en Debyes obtenidos para las formas eclipsada y alternada del Ferroceno ($M=1$, $6-311+G(d,p)$), para varios funcionales de la densidad.

Donde en todos los casos se obtiene el resultado esperado para la conformación que presenta simetría de inversión y los pequeños momentos dipolares originados por las distorsiones debidas al efecto Jahn-Teller.

Para el espectro vibracional se comparan los valores de la señal líder en cm^{-1} obtenidos con los funcionales ya citados:

Forma eclipsada			Forma alternada		
B3LYP	M11	PBE0	B3LYP	M11	PBE0
831.64 s	831.03	844.31	827.04 s	826.39	838.05

Tabla 15. Frecuencia principal del espectro vibracional obtenida para las formas eclipsada y alternada del Ferroceno ($M=1$, 6-311+G(d,p)), para varios funcionales de la densidad.

Contra la experimental de 811 cm^{-1} en fase disolución y 816 cm^{-1} en fase vapor. Dada la buena concordancia con el experimento, los valores calculados no fueron escalados.

Todo lo anterior sugiere que el funcional B3LYP resulta muy adecuado para el tratamiento de este tipo de moléculas, dado que los resultados concuerdan bien con los resultados experimentales y con algunas consideraciones teóricas.

Acerca de la selección de los funcionales, un artículo reciente (31) señala que a diferencia de otros métodos de la mecánica cuántica, los enfoques DFT no pueden mejorarse de manera sistemática y esto genera desconfianza y la sensación de que los parámetros de cálculo pueden ajustarse con el objetivo explícito de hacer coincidir los resultados experimentales, incluso a expensas de la calidad de la simulación. Más específicamente, parece que cambiar el funcional puede proporcionar cualquier cantidad deseada para que coincida con el experimento. Por lo que los autores sugieren que la naturaleza de los errores de simulación sistemáticos deben tratarse de manera análoga a los de reproducibilidad experimental y desarrollan un procedimiento que proporciona barras de error que ayudan a comprender el error inherente de un cálculo dado. Además, sugieren que las barras de error experimental y computacional son del mismo orden de magnitud. Es posible que este tipo de indicaciones se vuelvan comunes en los cálculos DFT y se supere la desconfianza vinculada a la selección de un funcional.

Cobaltoceno: resultados e interpretación

Energía total

Se realizaron los cálculos del estado doblete ($M=2$) para las formas alternada (D_{5d}) y eclipsada (D_{5h}) del Cobaltoceno utilizando el mismo funcional y la misma base que para el Ferroceno.

Las estructuras iniciales se establecieron con los radicales ciclopentadienilo ($q=-1$) paralelos con distancias dentro del anillo C-C=1.59 Å y C-H=1.06 Å. El ion Co^{2+} se colocó en el centro de los anillos a una distancia Co-C de 2.33 Å.

Los resultados para la energía total fueron los siguientes:

Cobaltoceno	E(kJ/mol)
$E_e (D_{5h})$	-4647029.89
$E_a (D_{5d})$	-4647029.16
$\Delta = E_e - E_a$	-0.78

Tabla 16. Energías totales para el Cobaltoceno ($M=2$, B3LYP, 6-311+G(d,p)), E_e para la forma eclipsada y E_a para la alternada.

Favoreciéndose la conformación eclipsada al igual que en el caso del Ferroceno; pero dada la diferencia de energía tan baja (-0.78 kJ/mol), se puede suponer que los anillos giran continuamente. La barrera rotacional para el Cobaltoceno se muestra en la ilustración 8.

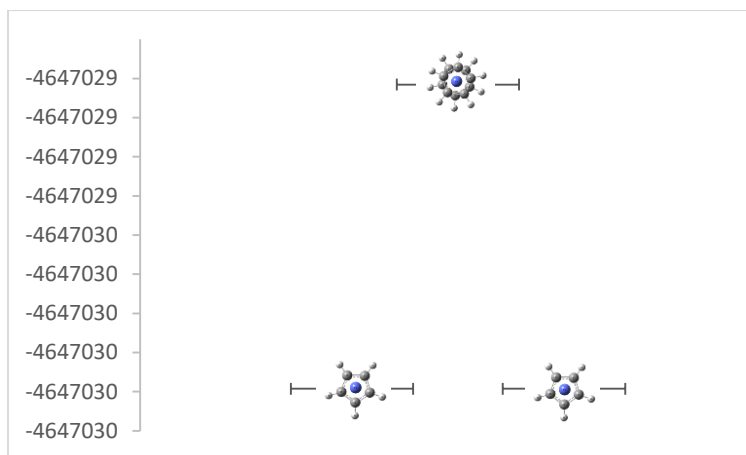


Ilustración 9. Barrera rotacional del Cobaltoceno (kJ/mol).

Si se toma en cuenta la energía de punto cero (ZPE), se obtienen para la energía total de la forma eclipsada de -4646596.75 kJ/mol y -4646596.07 kJ/mol para la alternada, con $\Delta = -0.68$ kJ/mol.

Energía de unión

Para la estimación de la energía de unión del Cobaltoceno, se realizaron cálculos para el ion Co^{2+} con el mismo funcional y la misma base utilizados anteriormente, para los estados doblete y cuadruplete. Se encontró que el estado con $M=4$ tiene una energía total menor a la del estado con $M=2$, otra vez en concordancia con la Primera Regla de Hund:

Co^{2+}	E (E_h)
M=2	-1381.670727
M=4	-1381.755209

Tabla 17. Energías totales para el ion Co^{2+} para $M=2$, $M=4$.

y, utilizando los resultados previamente obtenidos para el radical ciclopentadienilo:

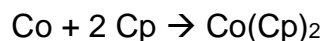
Especie	E(KJ/mol)
Radical ciclopentadieno (M=1)	-508258.48
Co ²⁺ (M=4)	-3627798.30

Tabla 18. Energías totales para el radical ciclopentadieno y el ion Co²⁺.

se calculó una energía de unión de -2714.62 kJ/mol para la forma eclipsada y de -2713.85 kJ/mol para la alternada.

Tomando en cuenta la energía de punto cero, las energías de unión calculadas son para la forma eclipsada -3123.74 kJ/mol y para la alternada -3122.96 kJ/mol.

No se encontró ninguna referencia experimental para la energía de reacción de la reacción:



Al igual que para el caso del Ferroceno, los valores de la energía de formación termodinámica del Cobaltoceno son un orden de magnitud menores⁹.

Análisis estructural

Solamente se encontró un estudio de Rayos X en el que el Cobaltoceno, es la única especie presente (32)

T (K)	$\bar{d}_{\text{Co-C}}$ (Å)	$\bar{d}_{\text{C-C}}$ (Å)	Forma
100	2.113	1.430	Cercana a la alternada
293	2.097	1.374	Eclipsada

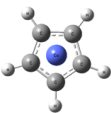
Tabla 19. Estructuras para el Cobaltoceno obtenidas por difracción de Rayos X (32).

⁹ <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1277436&Mask=2>. [Visitado el 18 de mayo de 2019].


A 100 K el ángulo entre los planos ciclopentadienilo es de 3.6°, lo cual los hace prácticamente paralelos.

En tres estudios experimentales más recientes realizados a temperaturas menores a 150 K (33-35), en los que el Cobaltoceno no es la única especie presente, se encuentra que la molécula presenta una conformación eclipsada.

En la Tabla 20, se muestran las distancias calculadas para las formas eclipsada y alternada del Cobaltoceno y se comparan con los datos experimentales a 100 K:



Forma eclipsada



Forma alternada

Co-C2	2.088332	C2-C3	1.431857	C2-H12	1.080313	Co-C2	2.101094	C2-C3	1.440815	C2-H12	1.080114
Co-C3	2.156373	C3-C4	1.409551	C3-H13	1.079024	Co-C3	2.148297	C3-C4	1.404613	C3-H13	1.079391
Co-C4	2.123641	C4-C5	1.443848	C4-H14	1.079846	Co-C4	2.148297	C4-C5	1.440815	C4-H14	1.079391
Co-C5	2.123641	C5-C6	1.409551	C5-H15	1.079846	Co-C5	2.101094	C5-C6	1.419531	C5-H15	1.080114
Co-C6	2.156373	C6-C2	1.431857	C6-H16	1.079024	Co-C6	2.159502	C6-C2	1.419531	C6-H16	1.078955
Co-C7	2.088332	C7-C8	1.431857	C7-H17	1.080313	Co-C7	2.101094	C7-C8	1.419531	C7-H17	1.080114
Co-C8	2.156373	C8-C9	1.409551	C8-H18	1.079024	Co-C8	2.159502	C8-C9	1.419531	C8-H18	1.078955
Co-C9	2.123641	C9-C10	1.443848	C9-H19	1.079846	Co-C9	2.101094	C9-C10	1.440815	C9-H19	1.080114
Co-C10	2.123641	C10-C11	1.409551	C10-H20	1.079846	Co-C10	2.148297	C10-C11	1.404613	C10-H20	1.079391
Co-C11	2.156373	C11-C7	1.431857	C11-H21	1.079024	Co-C11	2.148297	C11-C7	1.440815	C11-H21	1.079391
Promedio	2.1297	Promedio	1.4253	Promedio	1.0796	Promedio	2.1317	Promedio	1.4251	Promedio	1.0796
Experimental	2.1130	Experimental	1.4300	Experimental	N/A	Experimental	2.1130	Experimental	1.4300	Experimental	N/A
Δ	0.0167	Δ	-0.0047			Δ	0.0187	Δ	-0.0049		

Tabla 20. Comparación de distancias promedio calculadas vs. experimentales para las formas eclipsada y alternada del Cobaltoceno ($M=2$, B3LYP, 6-311+G(d,p)).

Análisis poblacional de Mulliken

Forma Eclipsada		Forma Alternada	
Átomo	Carga	Átomo	Carga
1Co	0.783417	1Co	0.803181
2C	-0.110634	2C	-0.136492
3C	-0.262292	3C	-0.227681
4C	-0.178244	4C	-0.227681
5C	-0.178244	5C	-0.136492
6C	-0.262292	6C	-0.279781
7C	-0.110634	7C	-0.136492
8C	-0.262292	8C	-0.279781
9C	-0.178244	9C	-0.136492
10C	-0.178244	10C	-0.227681
11C	-0.262292	11C	-0.227681
12H	0.123594	12H	0.124099
13H	0.117140	13H	0.120265
14H	0.121061	14H	0.120265
15H	0.121061	15H	0.124099
16H	0.117140	16H	0.117808
17H	0.123594	17H	0.124099
18H	0.117140	18H	0.117808
19H	0.121061	19H	0.124099
20H	0.121061	20H	0.120265
21H	0.117140	21H	0.120265
Σ	0.00000	Σ	0.00000

Tabla 21. Cargas atómicas parciales calculadas para el Cobaltoceno ($M=2$, B3LYP, 6-311+G(d,p)).

De los datos de la tabla 21 se observa que hay una transferencia de carga de los anillos ciclopentadienilo hacia el Cobalto, siendo de 1.22 para el caso de la forma eclipsada y de 1.20 para la forma alternada, dado que la carga inicial del Cobalto fue +2.

Momentos dipolares

Los momentos dipolares eléctricos calculados para el Cobaltoceno son, para la forma eclipsada 0.0274 D y para la alternada el esperado de 0.0000 D. El pequeño momento dipolar para la conformación eclipsada se debe al efecto Jahn-Teller.

Espectro vibracional

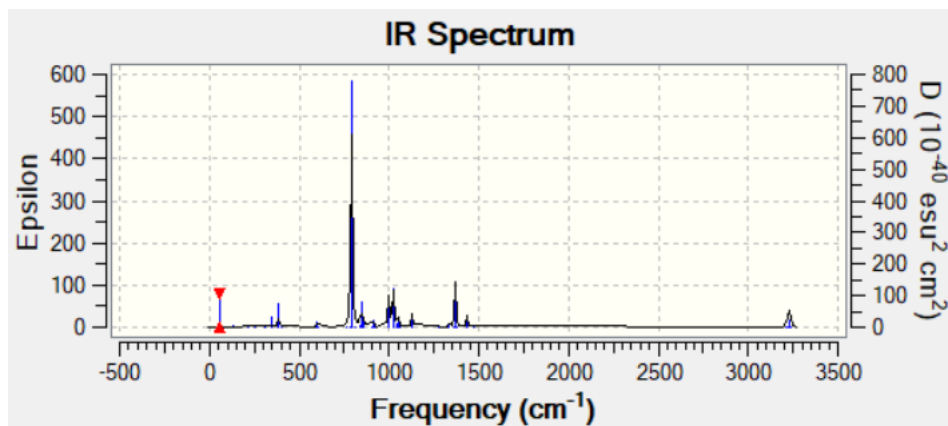


Ilustración 10. Espectro IR para el Cobaltoceno forma eclipsada calculado.

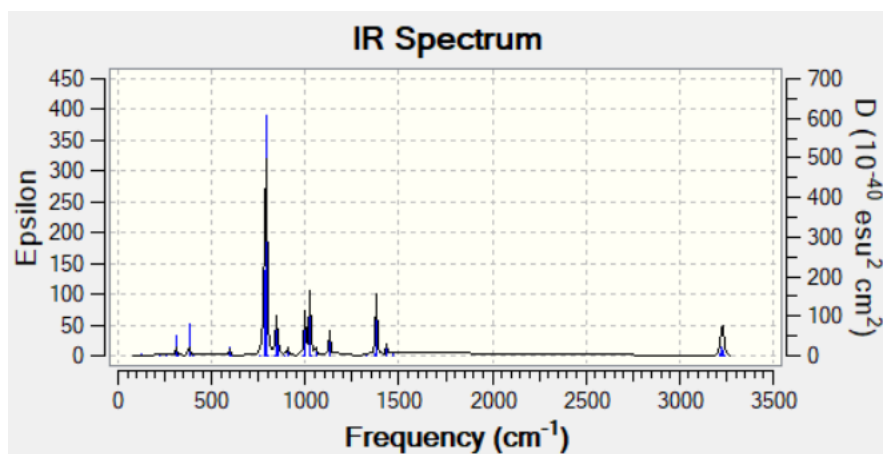


Ilustración 11. Espectro IR para el Cobaltoceno forma alternada calculado.

En los cálculos se observa que la señal líder se encuentra en 791.11 cm^{-1} para la forma eclipsada del Cobaltoceno y a 790.19 cm^{-1} para la alternada, correspondiendo en ambos casos a un balanceo de los hidrógenos entre los ciclos. Esta señal se reporta experimentalmente a 781 cm^{-1} (36) como se aprecia en la siguiente tabla:

Espectro IR Experimental Ref. (30)	Calculado forma eclipsada	Calculado forma alternada
781	791.11 s	790.19 s
831	844.54 m	844.66 m
997	998.87 m	998.85 m
1106	1129.82 m	1130.29 m
1413	1369.13 m	1379.47 m
3082	3225.87 m	3226.44 m
3094		
3105		

Tabla 22. Análisis comparativo del espectro vibracional del Cobaltoceno calculado y experimental, en cm^{-1} (s=fuerte, m=media).

Niqueloceno: resultados e interpretación

Energía total

Se realizaron los cálculos del estado triplete ($M=3$) para las formas eclipsada (D_{5h}) y alternada (D_{5d}) del Niqueloceno utilizando el mismo funcional y la misma base que se usaron para el Ferroceno y el Cobaltoceno.

Las estructuras iniciales se establecieron con los radicales ciclopentadienilo ($q=-1$) paralelos con distancias dentro del anillo C-C=1.59 Å y C-H=1.06 Å. El ion Ni^{2+} se colocó en el centro de los anillos a una distancia Ni-C de 2.33 Å.

Los resultados se muestran enseguida:

Niqueloceno	E(kJ/mol)
$E_e (D_{5h})$	-4976629.55
$E_a (D_{5d})$	-4976629.62
$\Delta = E_e - E_a$	0.07

Tabla 23. Energías totales para el Niqueloceno ($M=3$, B3LYP, 6-311+G(d,p)).

Como puede apreciarse, a diferencia de lo que se observa para el Ferroceno y el Cobaltoceno, la conformación de menor energía predicha para el Niqueloceno es la

alternada. Pero siendo tan pequeña la barrera rotacional, se espera que los anillos giren continuamente.

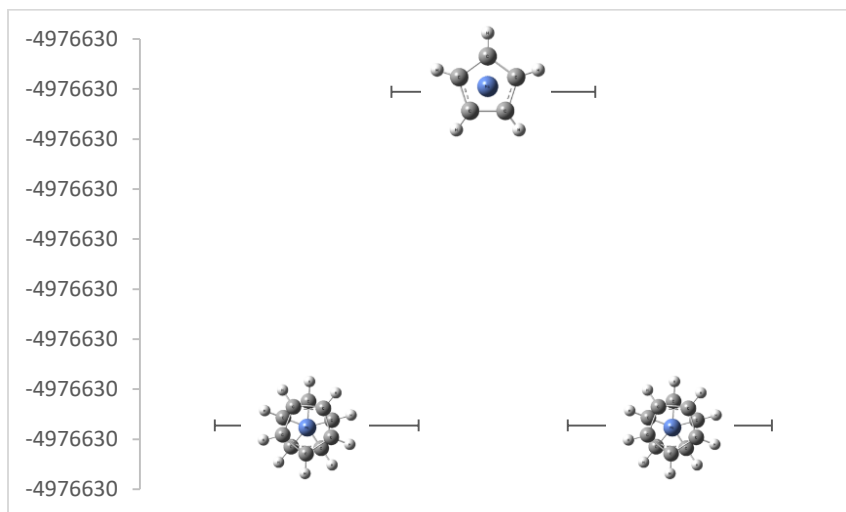


Ilustración 12. Barrera rotacional del Niqueloceno (kJ/mol).

Pero, al tomar en cuenta la energía de punto cero (ZPE), se obtienen para la energía total de la forma eclipsada de -4976196.14 kJ/mol y -4976195.94 kJ/mol para la alternada, con $\Delta = -0.21$ kJ/mol, lo que ahora favorece a la forma eclipsada y nos permite confirmar que lo más probable es que los anillos giren continuamente sin que ninguna de las dos conformaciones sea sensiblemente más estable.

Energía de unión

Para la estimación de la energía de unión del Niqueloceno, se realizaron cálculos para el ion Ni^{2+}

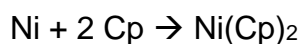
Especie	E(KJ/mol)
Radical ciclopentadieno (M=1)	-508258.49
Ni^{2+} (M=3)	-3957341.63

Tabla 24. Energías totales para el radical ciclopentadieno y el ion Ni^{2+} .

Obteniéndose una energía de unión de para la forma eclipsada y de -2770.95 kJ/mol para la forma eclipsada y de -2771.02 kJ/mol para la alternada.

Tomando en cuenta la energía de punto cero, las energías de unión calculadas son para la forma eclipsada -3180.07kJ/mol y para la alternada -3180.14kJ/mol.

No se encontró ninguna referencia experimental para la energía de reacción de la reacción:



De la misma forma que para los casos del Ferroceno y el Cobaltoceno, los valores de la energía de formación termodinámica del Niqueloceno son un orden de magnitud menores que las energías de unión calculadas¹⁰.

Análisis estructural

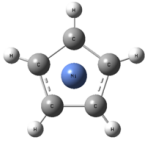
Se revisó un estudio de Rayos X realizado a dos diferentes temperaturas: 101 y 295 K, donde el Niqueloceno es la única especie presente (37). En dicho estudio, se aprecia claramente la forma alternada y un ángulo de 0° entre los planos de los anillos ciclopentadieno.

R	T (K)	$\bar{d}_{\text{Ni-C}} (\text{Å})$	$\bar{d}_{\text{C-C}} (\text{Å})$	$\bar{d}_{\text{C-H}} (\text{Å})$	Forma
2.8	101	2.178	1.413	0.93	Alternada
3.4	295	2.164	1.381	---	Alternada

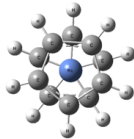
Tabla 25. Estructuras para el Niqueloceno obtenidas por difracción de Rayos X (37).

¹⁰ <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1271289&Mask=FFFF>. [Visitado el 18 de mayo de 2019].

En la Tabla 26, se muestran las distancias de nuestros cálculos para las formas eclipsada y alternada del Niqueloceno. Para fines de comparación se utilizaron las distancias experimentales medidas a 101 K.



Forma eclipsada



Forma alternada

Forma eclipsada				Forma alternada							
Ni-C2	2.210896	C2-C3	1.422869	C2-H12	1.079753	Ni-C2	2.212773	C2-C3	1.422783	C2-H12	1.079764
Ni-C3	2.211912	C3-C4	1.422852	C3-H13	1.079746	Ni-C3	2.212865	C3-C4	1.422770	C3-H13	1.079699
Ni-C4	2.213390	C4-C5	1.422708	C4-H14	1.079750	Ni-C4	2.212865	C4-C5	1.422783	C4-H14	1.079699
Ni-C5	2.213390	C5-C6	1.422852	C5-H15	1.079750	Ni-C5	2.212773	C5-C6	1.422824	C5-H15	1.079764
Ni-C6	2.211912	C6-C2	1.422869	C6-H16	1.079746	Ni-C6	2.212961	C6-C2	1.422824	C6-H16	1.079759
Ni-C7	2.210896	C7-C8	1.422869	C7-H17	1.079753	Ni-C7	2.212773	C7-C8	1.422824	C7-H17	1.079764
Ni-C8	2.211912	C8-C9	1.422852	C8-H18	1.079746	Ni-C8	2.212961	C8-C9	1.422824	C8-H18	1.079759
Ni-C9	2.213390	C9-C10	1.422708	C9-H19	1.079750	Ni-C9	2.212773	C9-C10	1.422783	C9-H19	1.079764
Ni-C10	2.213390	C10-C11	1.422852	C10-H20	1.079750	Ni-C10	2.212865	C10-C11	1.422770	C10-H20	1.079699
Ni-C11	2.211912	C11-C7	1.422869	C11-H21	1.079746	Ni-C11	2.212865	C11-C7	1.422783	C11-H21	1.079699
Promedio	2.2123	Promedio	1.4228	Promedio	1.0797	Promedio	2.2128	Promedio	1.4228	Promedio	1.0797
Experimental	2.1784	Experimental	1.4130	Experimental	0.9300	Experimental	2.1784	Experimental	1.4130	Experimental	0.9300
Δ	0.0339	Δ	0.0098	Δ	0.1497	Δ	0.0344	Δ	0.0098	Δ	0.1497

Tabla 26. Comparación de distancias promedio calculadas vs. experimentales para las formas eclipsada y alternada del Cobaltoceno ($M=3$, B3LYP, 6-311+G(d,p)).

Análisis poblacional de Mulliken

Forma Eclipsada		Forma Alternada	
Átomo	Carga	Átomo	Carga
1Ni	0.915666	1Ni	0.944603
2C	-0.210113	2C	-0.215586
3C	-0.211112	3C	-0.215744
4C	-0.213101	4C	-0.215744
5C	-0.213101	5C	-0.215586
6C	-0.211112	6C	-0.216002
7C	-0.211113	7C	-0.215586
8C	-0.211112	8C	-0.216002
9C	-0.213101	9C	-0.215586
10C	-0.213101	10C	-0.215744
11C	-0.211112	11C	-0.215744
12H	0.120140	12H	0.121284
13H	0.120108	13H	0.121267
14H	0.120175	14H	0.121267
15H	0.120175	15H	0.121284
16H	0.120108	16H	0.121258
17H	0.120140	17H	0.121284
18H	0.120108	18H	0.121258
19H	0.120175	19H	0.121284
20H	0.120175	20H	0.121267
21H	0.120108	21H	0.121267
Σ	0.00	Σ	0.00

Tabla 27. Cargas atómicas parciales calculadas para el Niqueloceno

Se observa que hay una transferencia de carga de los anillos ciclopentadienilo hacia el Níquel. Siendo de 1.08 para el caso de la forma eclipsada y de 1.06 para la forma alternada, tomando en cuenta que la carga original del Níquel fue +2.

Momentos dipolares

Los momentos dipolares eléctricos calculados para el Niqueloceno son 0.0010 D para la forma eclipsada y el esperado de 0.0000 D para la alternada. El pequeño momento dipolar para la conformación eclipsada se debe al efecto Jahn-Teller.

Espectro vibracional

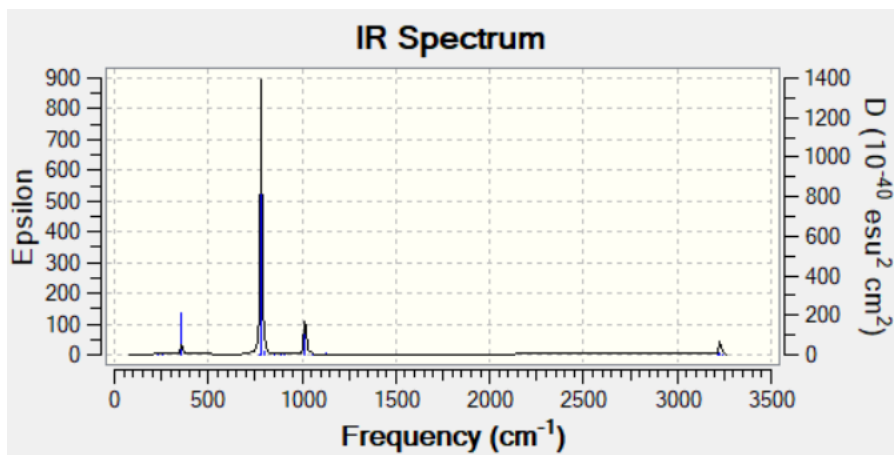


Ilustración 13. Espectro IR para el Niqueloceno forma eclipsada calculado.

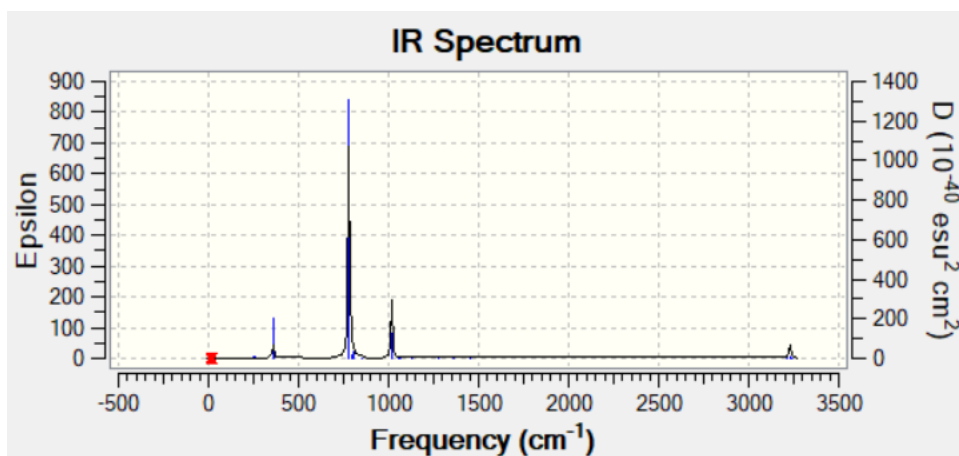


Ilustración 14. Espectro IR para el Niqueloceno forma alternada calculado.

En los cálculos se observa que la señal líder se encuentra en 781.92 cm^{-1} para la forma eclipsada del Niqueloceno y a 799.90 cm^{-1} para la alternada, correspondiendo en ambos casos a un balanceo de los hidrógenos entre los ciclos. Esta señal se reporta experimentalmente a 804 cm^{-1} para la forma policristalina del Niqueloceno a 77 K (38)

Cuproceno

Se intentó realizar un cálculo del estado doblete ($M=2$) para la forma eclipsada (D_{5h}) del Cuproceno, utilizando el mismo funcional y la misma base que se usaron para los cálculos del Ferroceno, el Cobaltoceno y el Niqueloceno.

Las estructuras iniciales se establecieron con los radicales ciclopentadienilo ($q=-1$) paralelos con distancias dentro del anillo $C-C=1.59\text{ \AA}$ y $C-H=1.06\text{ \AA}$. El ion Cu^{2+} se colocó en el centro de los anillos a una distancia $Ni-C$ de 2.33 \AA .

El programa no permitió realizar el cálculo con los parámetros iniciales propuestos.

Para continuar con este estudio se sugiere realizar cálculos acercando un solo anillo ciclopentadienilo al ion Cu^{2+} .

Comparación de resultados y tendencias

Energía total (kJ/mol)

$Fe(Cp)_2 D_{5h}$	$Fe(Cp)_2 D_{5d}$	$Co(Cp)_2 D_{5h}$	$Co(Cp)_2 D_{5d}$	$Ni(Cp)_2 D_{5h}$	$Ni(Cp)_2 D_{5d}$
-4334513.13	-4334510.30	-4647029.89	-4647029.12	-4976629.55	-4976629.62

Disminuye para las dos conformaciones al aumentar el número atómico del metal.

$\Delta = E_e - E_a$ (kJ/mol)

$Fe(Cp)_2$	$Co(Cp)_2$	$Ni(Cp)_2$
-2.83	-0.78	0.07

Favorece la conformación eclipsada para el Ferroceno y el Cobaltoceno y la alternada para el Niqueloceno, aunque este último valor es tan pequeño, que no es realmente determinante. De hecho, como se puede ver líneas abajo, al tomar en cuenta la energía de punto cero en todos los casos se favorece la forma eclipsada.

Energía total + ZPE (kJ/mol)

Fe(Cp) ₂ D _{5h}	Fe(Cp) ₂ D _{5d}	Co(Cp) ₂ D _{5h}	Co(Cp) ₂ D _{5d}	Ni(Cp) ₂ D _{5h}	Ni(Cp) ₂ D _{5d}
-4334070.36	-4334068.15	-4646596.75	-4646596.07	-4976196.14	-4976195.94

Disminuye para las dos conformaciones al aumentar el número atómico del metal.

$\Delta = E_e - E_a$ (kJ/mol), con ZPE

Fe(Cp) ₂	Co(Cp) ₂	Ni(Cp) ₂
-2.21	-0.68	-0.21

Favorece la conformación eclipsada de todos los compuestos, aunque los valores para Co y Ni son muy pequeños.

Energía total del ion central (kJ/mol)

Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
-3315351.62	-3627798.30	-3957341.63

Disminuye al aumentar el número atómico del metal.

E de unión (kJ/mol)

Fe(Cp) ₂ D _{5h}	Fe(Cp) ₂ D _{5d}	Co(Cp) ₂ D _{5h}	Co(Cp) ₂ D _{5d}	Ni(Cp) ₂ D _{5h}	Ni(Cp) ₂ D _{5d}
-2644.54	-2641.71	-2714.62	-2713.85	-2770.95	-2771.02

Disminuye para las dos conformaciones al aumentar el número atómico del metal.

E de unión + ZPE (kJ/mol)

Fe(Cp) ₂ D _{5h}	Fe(Cp) ₂ D _{5d}	Co(Cp) ₂ D _{5h}	Co(Cp) ₂ D _{5d}	Ni(Cp) ₂ D _{5h}	Ni(Cp) ₂ D _{5d}
-3053.65	-3050.82	-3123.74	-3122.96	-3180.07	-3180.14

Disminuye para las dos conformaciones al aumentar el número atómico del metal.

Distancias interatómicas (Å)

	Fe(Cp) ₂ D _{5h}	Fe(Cp) ₂ D _{5d}	Co(Cp) ₂ D _{5h}	Co(Cp) ₂ D _{5d}	Ni(Cp) ₂ D _{5h}	Ni(Cp) ₂ D _{5d}
M-C	2.06	2.06	2.13	2.13	2.21	2.21
C-C	1.43	1.43	1.43	1.43	1.42	1.42
C-H	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08

La distancia M-C aumenta al aumentar el número atómico del metal.

Es interesante observar las gráficas de la distancia Metal-Carbono vs. la energía de unión de los distintos metallocenos:

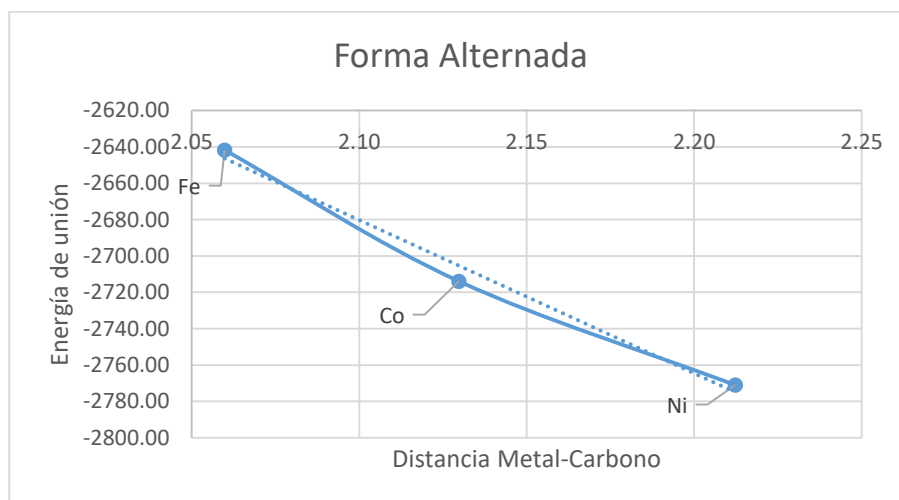
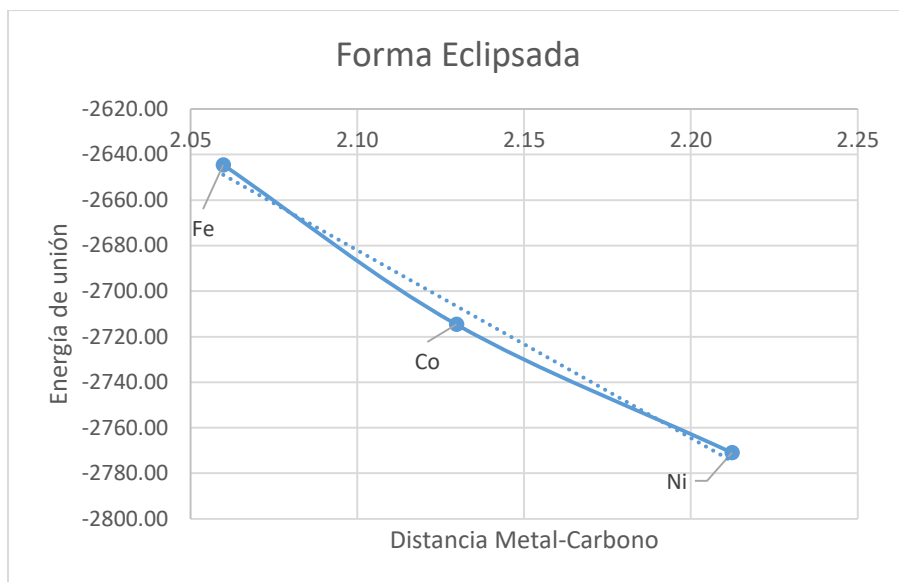


Ilustración 15. Energías de unión en kJ/mol vs. distancia Metal-Carbono en Å.

Puede observarse que la distancia metal-carbono presenta un aumento, al disminuir el valor de la energía de unión del complejo.

Transferencia de carga metal-ligante

Fe(Cp) ₂ D _{5h}	Fe(Cp) ₂ D _{5d}	Co(Cp) ₂ D _{5h}	Co(Cp) ₂ D _{5d}	Ni(Cp) ₂ D _{5h}	Ni(Cp) ₂ D _{5d}
1.21	1.26	1.22	1.20	1.08	1.06

Disminuye al aumentar el número atómico del metal.

Momentos dipolares (en Debyes)

Fe(Cp) ₂ D _{5h}	Fe(Cp) ₂ D _{5d}	Co(Cp) ₂ D _{5h}	Co(Cp) ₂ D _{5d}	Ni(Cp) ₂ D _{5h}	Ni(Cp) ₂ D _{5d}
0.0024	0	0.0274	0	0.001	0

Cero para la conformación con centro de inversión (D_{5d}).

Valores pequeños para la conformación D_{5h} , probablemente debidos al efecto Jahn-Teller.

Espectro IR (frecuencia de la señal principal en cm^{-1})

$\text{Fe}(\text{Cp})_2 D_{5h}$	$\text{Fe}(\text{Cp})_2 D_{5d}$	$\text{Co}(\text{Cp})_2 D_{5h}$	$\text{Co}(\text{Cp})_2 D_{5d}$	$\text{Ni}(\text{Cp})_2 D_{5h}$	$\text{Ni}(\text{Cp})_2 D_{5d}$
831.64	827.04	791.11	790.19	781.92	799.9

Correspondiendo en todos los casos a un balanceo de los hidrógenos entre los ciclos.

Conclusiones

Las principales aportaciones de este trabajo son: 1. mostrar cómo varían las propiedades de algunos metallocenos con el cambio del metal central y 2. mostrar que el funcional B3LYP es adecuado para este tipo de moléculas.

Los resultados teóricos obtenidos concuerdan bastante bien con resultados experimentales y otros estudios teóricos (22), lo que nos indica que a este nivel de teoría (B3LYP/6-311+G(d,p)) se describen de manera muy satisfactoria este tipo de moléculas. Existe concordancia entre los resultados teóricos y experimentales reportados para estos sistemas por lo que este estudio permite una mejor comprensión de sus propiedades estructurales y electrónicas.

Los cálculos confirman que, las dos conformaciones para estos metallocenos coexisten, dado que las barreras de energía rotacional son muy pequeñas y justifican la existencia de los dos confórmeros.

Para el Ferroceno se favorece la conformación eclipsada, sobre todo a bajas temperaturas, esto puede deberse a que la cristalización pasa de una estructura triclinica a una ortorrómbica a muy baja temperatura.

Los cálculos indican que la forma eclipsada tiene menor energía para el Cobaltoceno, no así para el Niqueloceno.

La transferencia de carga de los ligantes al metal es consistente con la estabilidad observada para este tipo de complejos.

Las estructuras de estos sistemas son de alta simetría, lo que concuerda con los valores estimados para los momentos dipolares.

El análisis teórico del espectro vibracional concuerda razonablemente con los resultados experimentales, lo que indica que las estructuras propuestas son cercanas al estado basal. Podría ser útil realizar cálculos del espectro electrónico de los metallocenos estudiados para entender mejor algunas de sus propiedades. También se recomienda estudiar el comportamiento de estas moléculas en sistemas cristalinos.

Por último, debido a que para el Ferroceno existen un gran número de estudios tanto teóricos como experimentales, se recomienda concentrarse en el estudio de metallocenos cuyo centro metálico no sea el Hierro.

Referencias

1. *A New Type of Organo-Iron Compound*. **Kealy, T.J. y Pauson, P.L.** 1951, Nature, Vol. 168, pp. 1039-1040.
2. *Dicyclopentadienyliron*. **Miller, S.A., Tebboth, J. A. y Tremaine, J.F.** 632-635, 1952, J. Chem. Soc. (London), Vol. 0, p. 632.
3. *The Structure of Iron bis-Cyclopentadienyl*. **Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whitting, M.C. y Woodward, R.G.** 1952, J. A. Chem. Soc., Vol. 74, pp. 2125-2126.
4. *Quantum Chemistry*. **Levine, I.N.** Boston : Allyn and Bacon, 1970, Vol. 1, p. 517.
5. *The origin of the 18-Electron Rule*. **Jensen, W.B.** 1, 1 1, 2005, Journal of Chemical Education, Vol. 82, p. 28.
6. *Some d bis- π -cyclopentadienyl titanium complexes with nitrogen or phosphorus ligands*. **Green, M.L.H. y Lucas, C.R.** 0, J. Chem. Soc., Dalton Trans., Vol. 62, pp. 1000-10003.

7. *The reduction of bis-cyclopentadienyl compounds.* **Birmingham, J. M., Fischer, A. K., and Wilkinson, G.** 4, 1955, *Naturwissenschaften*, Vol. 42, p. 96.
8. *Di-cyclopentadienyl-chrom.* **Fischer, E. O. and Hafner, W.** 8, 1953, *Z. Naturforsch. B.* (en alemán), Vol. 8, pp. 444-445.
9. *Manganese(II): the black sheep of the organometallic family.* **Layfield, R.A.** 2008, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 37, pp. 1098-1107.
10. *The Preparation and Some Properties of Ruthenocene and Ruthenicinium Salts.* **Wilkinson, G.** 23, 1952, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 74, pp. 6146–6147.
11. *Bis-cyclopentadienyl Compounds of Nickel and Cobalt.* **Wilkinson, G., Pauson, P.L., Cotton, F.A.** 7, 1954, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 76, pp. 1970-1974.
12. *Molecular Orbital Calculations on Transition Metal Complexes. Part XXI. The Influence of Ring Size on Metal-Ligand Interactions in 3d Sandwich Compounds.* **Clack, D.W. and Warren K.D.** 1978, *Inorganica Chim. Acta*, Vol. 30, pp. 251-258.
13. *Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third-Row Atoms.* **Wachters, A.J.H.** 1970, *J. Chem. Phys.*, Vol. 52, pp. 1033-1036.
14. *Gaussian basis sets for molecular calculations. The representation of 3d orbitals in transition-metal atoms.* **Hay, P.J.** 1977, *J. Chem. Phys.*, Vol. 66, pp. 4377-4384.
15. *Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc–Cu.* **Raghavachari, K y Trucks, G.W.** 1989, *J. Chem. Phys.*, Vol. 91, pp. 1062-1065.
16. *Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields.* **Stephan, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F. and Frisch, M. J.** 45, 1994, *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, pp. 11623-11627.
17. *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange.* **Becke, A.D.** 98, 1993, *J. Chem. Phys.*, p. 5648.
18. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.* **Lee, Ch., Yang, W y Parr, R.G.** *Phys. Rev. B*, Vol. 37, p. 785 .
19. *Perspective on density functional theory.* **Burke, K.** 2012, *J. Chem. Phys.*, Vol. 136, pp. 150901 (1-9).
20. *The Barrier to Internal Rotation in Metallocenes.* **Carter, S. and Murrell, J. N.** 1980, Vol. 192, pp. 399-408.

21. *The Determination of Barriers to Internal Rotation by Means of Electron Diffraction. Ferrocene and Ruthenocene.* **Haaland, A. and Nilsson, J.E.** 22, 1968, Acta Chem. Scand., pp. 2653-2670.
22. *The d-electrons of Fe in Ferrocene: the excess orbital energy spectrum (EOES).* **Islam, Sh. and Wang, F.** 2015, RSC Adv., Vol. 5, pp. 11933-11941.
23. *Determination of ferrocene triplet lifetime by measuring T1→T1 energy transfer to phenylosazone-D-glucose.* **Maciejewski, A., Jaworska-Augustyniak, A., Szeluga, Z., Wojtczak, J. y Karolczak, J.** (2,3), 1988, Chem. Phys. Lett., Vol. 153, pp. 227-232.
24. *Quantitatively Correct UV-vis Spectrum of Ferrocene with TDB3LYP.* **Salzner, U.** 2013, JCTC, Vol. 9, p. 4064–4073.
25. *The Structure of Triclinic Ferrocene at 101, 123 and 148 K.* **Seiler, P., Dunitz, J.D.** 1979, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., Vol. 35, pp. 2020-2032.
26. *Low-Temperature Crystallization of Orthorombic Ferrocene: Structur Analysis at 98 K.* **Seiler, P., Dunitz, J.D.** 1982, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., Vol. 38, pp. 1741-1745.
27. *Comprehensive SHPYB and B3LYP-DFT Studies of Two Types of Ferrocene.* **Rahnamaye Aliabad, H. A. and Chahkandi, M.** 2017, Z. Anor. Allg. Chem., Vol. 643, pp. 420-431.
28. *The vibrational spectra and structure of ferrocene and ruthenocene.* **Lippincott, E.R. and Nelson, R.D.** London : Pergamon Press Ltd., 1958, Spectrochimica Acta, Vol. 10, pp. 307-329.
29. *Improving the Accuracy of Hybrid Meta-GGA Density Functionals by Range Separation.* **Peverati, R. and Truhlar, D.G.** 21, 2011, J. Phys. Chem. Lett., Vol. 2, pp. 2810-2817.
30. *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model.* **Adamo, C.** 1999, J. Chem. Phys., Vol. 110, pp. 6158-6170.
31. *Supporting indformation of Overcoming Distrust in Solid State Simulations: Adding Error Bars to Computational Data.* **Pecatti, F., Laplaza, R. and Contreras-García, J.** 2019, JPCC, Vol. 123, pp. 4767-4772.

32. *Redetermination of the Cobaltocene Crystal Structure at 100 K and 297 K: Comparison with Ferrocene and Nickelocene.* **Antipin, M. Yu., Boese, R., Augart, N. y Schmid, G.** 2, 1993, Structural Chemistry, Vol. 4, pp. 91-101.
33. *Photo- and Electrocatalytic Hydrogen Production Using Valence Isomers of N₂S₂-Type Nickel Complexes.* **Inoue, S., Mitsuhashi, M., Ono, T., Yan, Y-N, Kataoka, Y., Handa, M. and Kawamoto, T.** 20, 2017, Inorg. Chem., Vol. 56, pp. 12129–12138.
34. *[TDNQ][CoCp*₂] and [TDNQ]₃[CoCp₂]₂; Radical Anions of a 1,2,5-Thiadiazolophthoquinone.* **Morgan, I.S., Jennings, M., Vindigni, A., Clérac, R., y Preuss, K.E.** 2011, Cryst. Growth Des., Vol. 11, pp. 2520-2527.
35. *Isolation of a Carborane-Fused Triazole Radical Anion.* **Asay, M., Kefalidis, C. E., Estrada, J., Weinberger, D. S., Wright, J., Moore, C. E., Rheingold, A. L., Maron, L., Lavallo, V.** 2013, Angew. Chem., Int. Ed., Vol. 52, pp. 11560-11563.
36. **Clerc, D.G. and Cleary, D.A.** Infrared Spectroscopic Evidence for Mixed Valency in Cd₂P₂S₆(Cobaltocene)_{0.8}. [book auth.] P., Fischer, J.E., Roth S. and Solin, S.A. (Eds.) Bernier. *Chemical Physics of Intercalation II.* New York : Springer US, 1993, pp. 365-368.
37. *The structure of nickelocene at room temperature and at 101 K.* **Seiler, P. y Dunitz, J. D.** 1980, Acta Crystallog. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., Vol. 36, pp. 2255-2260.
38. *The Vibrational Spectra of Molecular Crystals of Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene and Nickelocene.* **Kimel'Fel'D, Ya.M., Smirnova, E.M. and Aleksanyan, V.T.** 1973, J. Mol. Struct., Vol. 19, pp. 329-346.

Agradecimientos

Al Dr. Miguel Castro Martínez por su muy concienzuda y profunda orientación para la realización de este trabajo y sus valiosos comentarios.

A los doctores J. Jesús Hernández Trujillo, Jorge Garza-Olguín, José Iván Castillo Pérez, Rodolfo Gómez Balderas y Fernando Cortés Guzmán por sus valiosísimos comentarios y sugerencias.

A la Dra. Leticia Feria y a la Q. Emma Cruz por su invaluable apoyo en la realización de los cálculos.

Al Dr. Rafael Moreno Esparza por su apoyo para la búsqueda de los estudios y para la interpretación de las estructuras de Rayos X.

Al Dr. David Díaz por su apoyo para la búsqueda de los estudios de IR.