



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

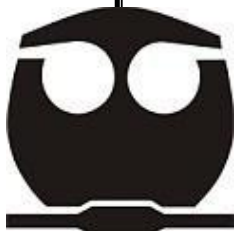
**ESTUDIO TEÓRICO MEDIANTE FUNCIONALES DE LA  
DENSIDAD, DE LAS PROPIEDADES ENERGÉTICAS,  
ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DE LOS  
COMPLEJOS:  $M-(Bz)_n$ ,  $n = 1, 2$ ;  $M$ : Ti–Zn**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**LUIS GUSTAVO GUILLÉN ARIAS**



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx.**

**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 asignado

PRESIDENTE: D.R. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNEZ.  
VOCAL: D.R. J. JESÚS HERNÁNDEZ TRUJILLO  
SECRETARIO: D.R. JUAN RAÚL ÁLVAREZ IDABOY  
1ER SUPLENTE: D.R. JORGE MARTÍN DEL CAMPO RAMÍREZ  
2DO SUPLENTE: M. en C. JESÚS EMANUEL ORTEGA GUZMÁN

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 218, Departamento de Física y Química Teórica  
División de Estudios de Posgrado, Edif. B.  
Facultad de Química, Ciudad Universitaria.  
Universidad Nacional Autónoma de México.

## ASESOR DEL TEMA

Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez

## SUSTENTANTE

Luis Gustavo Guillén Arias

# Agradecimientos

Quisiera agradecer el apoyo financiero recibido por DGAPA-UNAM mediante el Proyecto PAPIIT IN114619 "Cúmulos de metales de transición y su interacción con moléculas de importancia biológica". Al igual que a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información (DGTIC-UNAM) por el acceso a la supercomputadora Miztli mediante el Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-063, pues sin estos recursos la realización del presente trabajo no hubiera sido posible.



# Lista de acrónimos y siglas

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| <b>MT</b>                            | Metal de transición, (en general)  |
| <b>M</b>                             | Metales de transición de interés para este trabajo, donde M= Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn                |
| <b>Cp</b>                            | Ciclopentadienilo [ $C_5H_5^-$ ]   |
| <b>Bz</b>                            | Benceno [ $C_6H_6$ ]   |
| <b>M-Bz</b>                          | Complejos Metal-Benceno, (en general)  |
| <b>HS</b>                            | Complejo <i>Half-Sandwich</i> ( <b>MBz</b> )   |
| <b>SC</b>                            | Compuesto Sándwich ( <b>MBz<sub>2</sub></b> )  |
| <b>M<sub>n</sub>(Bz)<sub>m</sub></b> | Complejos/Cúmulos M-Bz de diversa composición  |
| <b>MDS</b>                           | Complejos/Cúmulos M <sub>n</sub> (Bz) <sub>m</sub> con estructura multicapas ( <i>Multidecker Sandwiches</i> ) |
| <b>RB</b>                            | Complejo M <sub>n</sub> (Bz) <sub>m</sub> con estructura 'bola de arroz', ( <i>Rice Ball</i> )                 |
| <b>GS</b>                            | Estado de mínima energía o estado basal, ( <i>Ground State</i> ) / Estados basales (Gs's)                      |
| <b>EI</b>                            | Energía de ionización adiabática / Energías de ionización (EI's)   |
| <b>AE</b>                            | Afinidad electrónica adiabática / Afinidades electrónicas (AE's)   |
| <b>D<sub>0</sub></b>                 | Energía de enlace del complejo neutro, MBz/MBz <sub>2</sub>  |
| <b>D<sub>0</sub><sup>+</sup></b>     | Energía de enlace del complejo catiónico, MBz <sup>+</sup> /MBz <sub>2</sub> <sup>+</sup>                      |
| <b>μ<sub>E</sub></b>                 | Momento dipolar eléctrico  |
| <b>μ<sub>B</sub></b>                 | Momento magnético de espín   |
| <b>OM</b>                            | Orbital molecular/Orbitales moleculares (OM's)   |
| <b>OA</b>                            | Orbital atómico/Orbitales atómicos (OA's)  |
| <b>HOMO</b>                          | Orbital molecular ocupado de más alta energía ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )                    |
| <b>LUMO</b>                          | Orbital molecular no ocupado de más baja energía ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )                |
| <b>NBO</b>                           | Análisis de poblaciones NBO ( <i>Natural Bond Order</i> )  |

|  |  |
|--|--|
| <b>PMDA-ODA</b>                                | Dianhídrido Piromelítico-Oxidianilina  |
| Funcionales y métodos de química computacional |  |
| <b>DFT</b>                                     | Teoría del funcional de la densidad, ( <i>Density Functional Theory</i> )  |
| <b>MCPF</b>                                    | Método CPF modificado ( <i>Modified Coupled-Pair Functional</i> )  |
| <b>HK</b>                                      | Hohenberg-Kohn (Teoremas de Hohenberg-Kohn)  |
| <b>KS</b>                                      | Kohn-Sham (Método de Kohn-Sham)  |
| <b>HF</b>                                      | Hartree-Fock (Método de Hartree-Fock)  |
| <b>LDA</b>                                     | Aproximación de la densidad local ( <i>Local Density Approximation</i> )   |
| <b>LSD</b>                                     | Aproximación de la densidad de espín local ( <i>Local Spin Density Approximation</i> )                                   |
| <b>GGA</b>                                     | Aproximación del gradiente generalizado ( <i>Generalized Gradient Approximation</i> )                                    |
| <b>DNP</b>                                     | Conjunto doble base numérica con funciones de polarización ( <i>Double Numerical basis with Polarization functions</i> ) |
| <b>B3LYP</b>                                   | Funcional híbrido que contiene el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr       |
| <b>B88</b>                                     | Funcional de intercambio de Becke  |
| <b>LYP</b>                                     | Funcional de correlación de 3 parámetros de Lee-Yang-Parr  |
| <b>VWN</b>                                     | Funcional de correlación local de Vosko, Wilk y Nusair   |
| <b>BPW91</b>                                   | Funcional GGA que contiene el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Perdew y Wang           |
| <b>PW91</b>                                    | Funcional de correlación de Perdew y Wang versión 1991   |
| <b>IR</b>                                      | Infrarrojo / Espectros de Infrarrojo / Espectroscopia IR   |
| <b>CID</b>                                     | Disociación inducida por colisión  |
| <b>IR-REMPD</b>                                | Espectroscopia IR de disociación ( <i>Infrared Resonance Enhanced Multiple-Photon Dissociation Spectroscopy</i> )        |
| <b>ZPVE</b>                                    | Energía de vibración en el punto cero  |
| <b>MAE</b>                                     | Error medio absoluto   |
| <b>EPR</b>                                     | Resonancia paramagnética de electrones, ( <i>Electron paramagnetic resonance</i> )                                       |

# ÍNDICE

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| Jurado asignado .....             | II |
| Lista de acrónimos y siglas ..... | V  |

## PRIMERA PARTE

|  |    |
|--|----|
| 1. Introducción .....                          | 1  |
| 2. Antecedentes .....                          | 6  |
| 2.1. Estudios Experimentales.....              | 6  |
| 2.2. Estudios Teóricos.....                    | 8  |
| 3. Objetivos.....                              | 11 |
| 3.1. Objetivo General .....                    | 11 |
| 3.2. Objetivos Particulares .....              | 11 |
| 4. Fundamento Teórico .....                    | 12 |
| 4.1. Teoría de Funcionales de la Densidad..... | 13 |
| 4.1.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn.....       | 14 |
| 4.1.2. Método de Kohn y Sham.....              | 16 |
| 4.2. Funcional B3LYP .....                     | 18 |
| 4.3. Funcional BPW91 .....                     | 19 |
| 5. Metodología .....                           | 20 |

## SEGUNDA PARTE

|   |     |
|---|-----|
| 6. Resultados .....   | 22  |
| 6.1. Resultados Preliminares: Átomos y Moléculas .....                  | 22  |
| 6.1.1. Metales de Transición .....                                      | 22  |
| 6.1.2. Molécula de Benceno .....  | 24  |
| 6.2. Resultados de los Complejos MBz.....                               | 28  |
| 6.2.1. Propiedades Estructurales de los Complejos MBz.....              | 28  |
| 6.2.2. Propiedades Electrónicas de los Complejos MBz .....              | 45  |
| 6.2.3. Propiedades Energéticas de los Complejos MBz.....                | 53  |
| 6.3. Resultados de los Complejos MB <sub>2</sub> .....                  | 60  |
| 6.3.1. Propiedades Estructurales de los Complejos MB <sub>2</sub> ..... | 60  |
| 6.3.2. Propiedades Electrónicas de los Complejos MB <sub>2</sub> .....  | 80  |
| 6.3.3. Propiedades Energéticas de los Complejos MB <sub>2</sub> .....   | 88  |
| 6.4. Propiedades Vibratorias de los Complejos M–Bz.....                 | 100 |

## TERCERA PARTE

|  |     |
|--|-----|
| 7. Conclusiones .....  | 106 |
| 8. Bibliografía .....  | 108 |
| 9. Anexos.....   | 112 |
| Anexo I: Frecuencias Vibratorias de la Molécula de Benceno .....     | 112 |
| Anexo II: Orbitales Moleculares de Frontera HOMO y LUMO.....         | 114 |
| Anexo III: Espectros IR de los Complejos MBz y MB <sub>2</sub> ..... | 118 |

# 1. INTRODUCCIÓN

La química organometálica se encarga del estudio de todos aquellos compuestos químicos que poseen al menos un enlace entre un carbono, de un ligando orgánico, y un átomo metálico, generalmente de transición, aunque también puede ser de otro tipo. En la actualidad, los compuestos organometálicos son ampliamente utilizados tanto en investigaciones como en procesos químicos industriales, asumiendo un papel relevante como catalizadores especializados en reacciones que producen una gran diversidad de moléculas, por ejemplo: distintos polímeros, productos farmacéuticos, nanopartículas y muchas nuevas aplicaciones que continúan en desarrollo. <sup>[1]</sup> El estudio de los complejos formados entre moléculas orgánicas y metales de transición es un campo bien conocido de la química organometálica, el cual surgió a inicios de la segunda mitad del siglo XX, cuando los primeros complejos  $\pi$ -metálicos, con benceno u otras especies insaturadas, fueron obtenidos mediante la adición de sales metálicas al benceno líquido, produciendo soluciones coloreadas. <sup>[2]</sup> Estos complejos se explicaron en un principio como resultado de la interacción entre aceptores y donadores de electrones (ácidos y bases de Lewis). <sup>[3]</sup>

En 1951, con el descubrimiento del ferroceno,  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ , <sup>[4]</sup> y poco después la síntesis del bis(benceno)cromo,  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ , <sup>[5]</sup> se produjo un gran interés en el estudio de estos sistemas, lo que propició el desarrollo experimental y teórico mostrado en años posteriores. <sup>[20-69]</sup> Estos fueron los primeros de una serie de compuestos tipo 'sándwich', los cuales son una clase de complejos organometálicos que exhiben una estructura en la que un metal de transición (**MT**) se encuentra unido, por enlaces covalentes hápticos, a dos ligandos areno,  $(\text{C}_n\text{H}_n)$ . Tienen como fórmula general  $\eta^h\text{-MT}(\text{C}_n\text{H}_n)_2$ , y puesto que el átomo metálico está ubicado entre los dos anillos se dice que está 'emparedado', por ello reciben ese nombre. Una clase especial de compuestos sándwich son los llamados *metallocenos*, p. ej. el ferroceno, que contienen dos anillos ciclopentadienilo (**Cp**,  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ) localizados en planos paralelos con el átomo de metal entre ambos. <sup>[6]</sup> Desde entonces, estos complejos han sido ampliamente investigados debido a su particular estructura y a una cierta estabilidad especial que se explica por medio de la regla de los 18 electrones.

En la actualidad existe una gran variedad de derivados metalocénicos, los cuales pueden mostrar anillos de cinco, seis o más miembros; algunos tienen elementos de transición del bloque **d** y otros del **f**. [1, 7] En muchos casos es posible producir complejos con tres o más anillos de benceno, apilados paralelamente, con átomos de metal intercalados cada dos ligandos. Estos emparedos múltiples son designados: *Multidecker Sandwiches (MDS)*. Cuando el sistema de anillos coordinados al metal no está en una disposición paralela, sino que están inclinados hacia uno de los lados de la estructura, se obtienen complejos de menor simetría y deficientes en electrones, denominados *Bent Sandwiches (BS)*, que tienen la capacidad de unirse a otros ligandos. Por último, los complejos ‘mitad sándwich’ (*Half-Sandwich, HS*), formados normalmente a partir de cationes metálicos, suelen tener solo un anillo que se encuentra unido por una de sus caras al átomo metálico, [Figura 1].

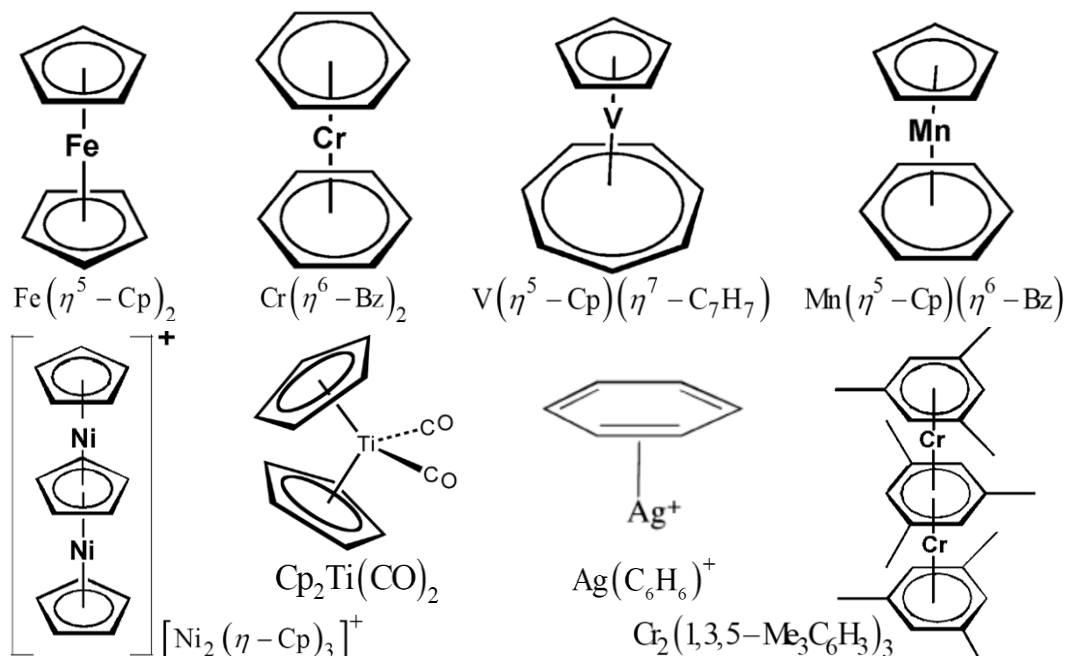


Figura 1. Algunos ejemplos de compuestos tipo sándwich y complejos relacionados [7]

Los sistemas de importancia para este trabajo son los complejos metal–benceno, M–Bz, que poseen metales del 1<sup>er</sup> periodo de transición y cuya configuración de valencia es  $4s^x 3d^{n-x}$ . Así pues, se consideran los compuestos formados por la interacción de un átomo metálico con uno o dos anillos de benceno, (**Bz**,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), para producir un complejo *half-sandwich* en el primer caso, MBz, o un compuesto sándwich (**SC**), si dos moléculas de benceno están enlazadas al átomo de metal, Bz–M–Bz o MBz<sub>2</sub>, como en el  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ .

En estos compuestos el átomo metálico no está unido a un solo átomo del ligando, sino que interactúa con todo el conjunto de electrones  $\pi$ , que está totalmente deslocalizado, por lo cual suelen formar estructuras altamente simétricas en las que el metal se localiza sobre el centro del benceno. De ahí que la representación gráfica muestre al metal unido directamente al anillo. Distintos estudios cristalográficos han determinado que los átomos de carbono del benceno contribuyen en la misma medida a la unión metal–ligando y que esta surge como resultado de la combinación de los orbitales  $d$  del metal y los orbitales  $\pi$  del benceno. [6, 8, 9] La estructura tipo sándwich de estos compuestos ha sido confirmada experimentalmente mediante difracción de rayos X, aunque previo a la realización de las primeras mediciones la estructura correcta había sido propuesta algunos años atrás. [1, 6]

Durante mucho tiempo la interacción metal–ligando, que está presente en muchos sistemas biológicos y moleculares, fue estudiada mediante el uso de métodos de síntesis convencionales, los cuales permitieron la producción de iones metálicos en fase gaseosa empleando fuentes como: precursores volátiles (p. ej. carbonilos), hornos tipo Knudsen, ionización por electroespray, pulverización catódica por descarga, bombardeo de iones, etc. No obstante, la dificultad para esclarecer la naturaleza de esta interacción, debido a factores ambientales como la oxidación de productos, ha mostrado que dichos enfoques resultan ser inadecuados. [24] Posteriormente, los avances hechos en la experimentación a través de haces moleculares dieron origen al desarrollo de una fuente de vaporización láser por R. Smalley y su grupo. [10] La introducción de esta técnica generó una revolución en el campo de la química organometálica ya que permitió el estudio de complejos metal–molécula y cúmulos metálicos en fase gaseosa. Desde entonces, ha sido posible obtener información primordial acerca de las propiedades físicas y químicas de estos complejos, sin la influencia del medio, haciendo factible la realización de estudios que usan métodos más sofisticados de espectrometría de masas y manipulación de iones, así como algunos experimentos empleados para obtener la energía de disociación de estas especies. [2, 24]

Los compuestos  $M-Bz$  han sido extensamente estudiados, al igual que sus iones, en muchos experimentos que investigaron las características de estos sistemas. A pesar de esto, aún presentan desafíos de importancia teórica ya que, debido a su simplicidad, resultan ser modelos convenientes para representar uniones  $\pi$ –metal más complejas,

como las que se encuentran en materiales metálicos intercalados y en la interacción de metales con superficies aromáticas o materiales poliméricos. (Hidrocarburos aromáticos policíclicos, nanotubos de carbono, etc.) [2] Por ejemplo, los complejos ( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ )M(CO)<sub>3</sub> han servido para estudiar la interacción de carbonilos metálicos con grafeno y nanotubos de pared simple, descubriendo que la presencia de M(CO)<sub>3</sub> en moléculas con una red  $\pi$  extendida mejora la conductividad eléctrica de películas delgadas. [11, 12, 97] Por otra parte, dado que el magnetismo es una de las propiedades más importantes de los metales, uno de los temas de interés es averiguar cómo cambiarán los momentos magnéticos si estos son soportados sobre moléculas de benceno. [60] (De entre los elementos de transición 3d se sabe que Fe, Co y Ni son ferromagnéticos en su forma condensada; en cambio, Cr y Mn son antiferromagnéticos). Los complejos M–Bz poseen cualidades prometedoras que podrían emplearse en futuras aplicaciones, como el almacenamiento de información y la computación cuántica, ya que son excelentes candidatos para ser usados como bloques de construcción de materiales nanomagnéticos, pues se ha visto en ciertos experimentos que la estructura de sándwich es adecuada para producir el ordenamiento ferromagnético en los espines de los electrones del metal, como pasa en los complejos V<sub>n</sub>(Bz)<sub>m</sub>. [40, 41, 42]

Además de las investigaciones experimentales, los cálculos teóricos se han usado frecuentemente para estudiar la geometría y estructura electrónica de los complejos que involucran metales de transición y ligandos orgánicos. Un ejemplo de ello es la utilización de tales especies para modelar la interacción de ciertos metales con polímeros de imidas, los cuales se suelen emplear como materiales dieléctricos para la fabricación de circuitos electrónicos; en virtud de sus cualidades térmicas, mecánicas y eléctricas. En un estudio realizado por A. Ouhlal *et al.* [13] para investigar la deposición de metales sobre la poliimida 4,4'-oxidifenileno-piromelitimida, (**PMDA-ODA**), se utilizaron cálculos computacionales para determinar las interacciones entre el anillo fenólico del PMDA y diferentes metales, M = Ti, Cr, Ni y Cu. Se eligió al benceno como molécula modelo para representar el grupo fenólico de PMDA. Una aproximación para la densidad de espín local, (**LSDA**, en inglés, *Local Spin Density Approximation*), fue usada en conjunto con los funcionales B88 y P86 para obtener las estructuras óptimas y las energías de enlace de los complejos M(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) y M(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup>, incluyendo correcciones para la energía de intercambio y correlación.



Actualmente, los cálculos computacionales se han vuelto una herramienta práctica usada para obtener información adicional acerca de estos compuestos, haciendo posible examinar las características estructurales, las propiedades electrónicas y de enlace, etc. Para ello se requiere que los resultados alcanzados teóricamente ofrezcan una precisión aceptable, en esta clase de sistemas, lo cual depende especialmente de la forma en que son tratadas las interacciones entre los electrones de valencia, muy importantes para los metales de transición. <sup>[13]</sup> Los tratamientos más exactos generalmente requieren de más recursos computacionales, por lo que la dificultad actual radica en encontrar métodos que proporcionen buenos resultados, para sistemas de interés químico, sin un gasto excesivo de tiempo de computo. La adopción generalizada de los diversos métodos derivados de la teoría del funcional de la densidad, (*Density Functional Theory*, **DFT** por sus siglas en inglés), junto con las capacidades con las que cuentan hoy en día los procesadores, han resultado ser una buena alternativa para el estudio de dichas especies organometálicas.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio teórico de un conjunto de compuestos metal–benceno de la forma  $M-(Bz)_x$ , con una o dos moléculas de benceno, para los metales  $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$  y  $Zn$ . Los cálculos computacionales se realizaron utilizando métodos procedentes del marco DFT, con el objetivo de describir y analizar las características estructurales, electrónicas y energéticas de estos complejos, y con ello poder identificar tendencias en estas propiedades, al igual que las similitudes o diferencias entre las distintas especies HS/SC, al analizar las variaciones producidas en los resultados a lo largo de esta serie de transición. Debido a esto, se obtuvieron también los estados de mínima energía o basales (**GS's**, *Ground States*) de las correspondientes especies con carga para poder evaluar la energía de ionización, la afinidad electrónica y las energías de enlace, ( $D_0$  y  $D_0^+$ ). También se exploraron algunos aspectos relacionados con las características electrónicas de estos compuestos como: la distribución de cargas NBO, los momentos dipolares y magnéticos, al igual que la configuración electrónica del sistema. Por último, se examinaron los orbitales moleculares más externos, en especial, el **HOMO** (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y el **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*); además, se revisaron las frecuencias vibratorias y los espectros IR para explorar sus propiedades vibracionales, esta información ha sido recopilada en los anexos finales.

## 2. ANTECEDENTES

En las últimas décadas muchos grupos de investigación han empleado el método de vaporización láser, así como modificaciones del mismo, [14, 15, 16] para producir toda clase de compuestos en fase gaseosa. [17, 18, 19] La mayor cualidad de dicha metodología es la posibilidad de vaporizar cualquier muestra de metal en cantidades suficientes para la formación de complejos metal–ligando y cúmulos metálicos, de diversa composición y tamaño, en condiciones que permiten su estudio mediante alguna técnica experimental adaptada al sistema. La capacidad de generar y manipular iones ofrece ciertas ventajas con respecto al uso de especies neutras, ya que al poseer carga pueden seleccionarse fácilmente para su identificación a través de espectroscopía de masas. Las energías de disociación de muchos compuestos metal–benceno se han podido determinar mediante experimentos de fotodisociación UV–vis [20, 21] y disociación inducida por colisión (**CID**), [22, 23] aunque solo para algunos complejos catiónicos de tipo  $M(\text{Bz})_x^+$ , donde  $x = 1, 2$ .

### 2.1. Estudios Experimentales

Uno de los estudios experimentales más importantes y completos fue el realizado por el grupo de investigación a cargo de K. Kaya, [24] quienes lograron sintetizar una serie de complejos  $M_n(\text{Bz})_m$  utilizando los elementos metálicos de la primera fila de transición,  $M = \text{Sc–Cu}$ . Estos compuestos fueron caracterizados mediante distintos métodos como: espectroscopía de masas de tiempo de vuelo, fotoionización y ciertas pruebas químicas que permitieron dilucidar la estructura de estos cúmulos. En la Figura 2 se presentan los espectros obtenidos en dicho trabajo. En ella se puede notar que la cantidad de especies identificadas por la estequiometría  $(n, m)$ , según la notación en uso, difiere notablemente dependiendo del metal en cuestión, siendo los elementos: hierro, cobalto y níquel, [Fig. 2: (f), (g) y (h)], aquellos que presentan una mayor cantidad de especies  $(n, m)$ . Con ello se hacen patentes las diferencias relativas en las estabilidades de los distintos complejos. Asimismo, otros resultados reportados en el artículo dan cuenta de una variación en las propiedades estructurales y energéticas de estos compuestos metal–benceno.

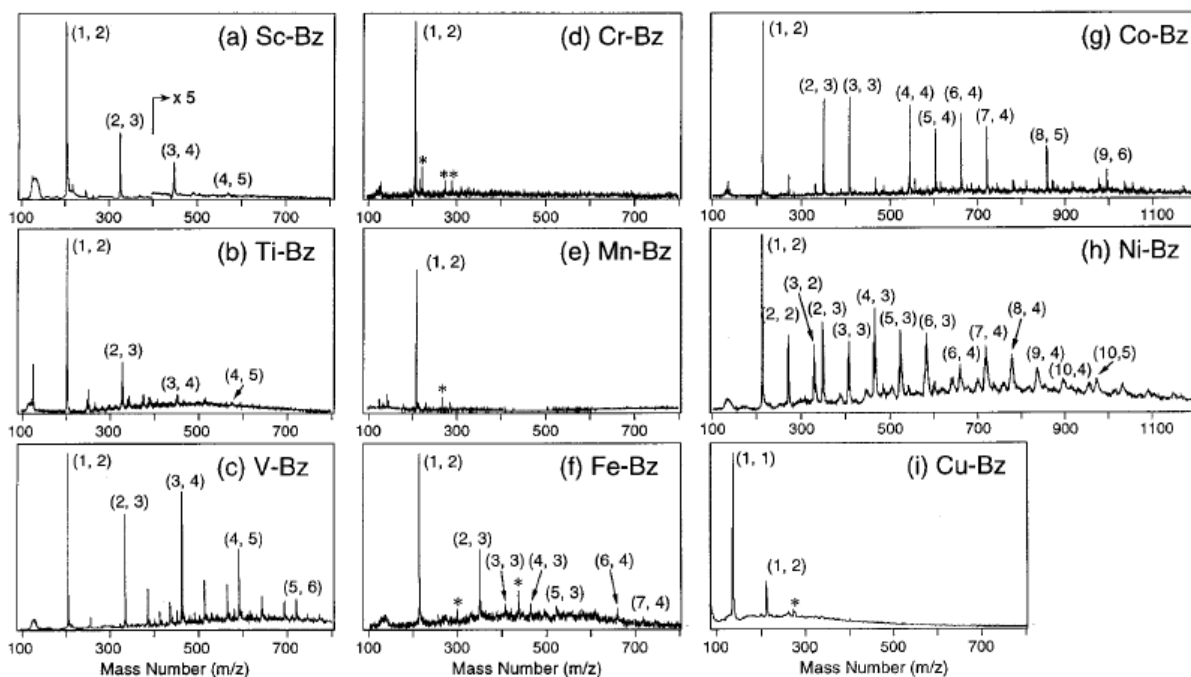


Figura 2. Espectros de masas de los compuestos organometálicos  $M_n(Bz)_m$  [24]

A partir de la información experimental reportada por Kaya y colaboradores, [24] se ha determinado que los compuestos  $M_n(Bz)_m$  forman distintos arreglos geométricos, en función del metal que se emplea, pues considerando la estequiometría ( $n, m$ ) se tienen dos estructuras diferentes: Sándwiches multicapas, (**MDS**, *Multiple Decker Sandwich*), ( $n \leq m, m = n + 1$ ); así como la forma denominada 'bola de arroz', (**RB**, *Rice Ball*), cuando  $n \leq m_{max}$  y  $m_{max} = 3$  o 4. Los metales de transición temprana tienden a formar estructuras MDS, con capas alternadas de metal y benceno. Mientras elementos como Fe, Co y Ni, que son metales de transición tardía, prefieren agregarse formando estructuras RB, en la que los átomos metálicos están completamente cubiertos con moléculas de benceno. Se han realizado varios estudios de compuestos cercanamente relacionados con estos complejos, utilizando hidrocarburos aromáticos policíclicos como: naftaleno, antraceno, coroneno, etc. Además, Nakajima *et al.* [17, 18, 19] efectuaron la síntesis de especies  $M-C_{60}$  y hallaron estequiometrías que sugieren arreglos parecidos a los descritos previamente, por ejemplo, algunos compuestos muestran una forma tipo 'mancuerna' que recuerda a las estructuras sándwich de los compuestos  $M-Bz$ , ya que el metal está unido al fullereno mediante una unidad de seis átomos de carbono, de manera similar al anillo de benceno.

Muchas de las investigaciones experimentales se han dedicado, preferentemente, al estudio exclusivo de ciertos metales, o grupos de ellos, por lo que existen más trabajos realizados en torno a los compuestos de vanadio, cobalto y titanio. Nakajima y Kaya han llevado a cabo mediciones de espectroscopia de masas y fotoionización para complejos  $M_nBz_m$ , con  $M = Ti$  [29],  $V$  [26],  $Cr$  [29] y  $Co$  [27]. Asimismo, han reportado los datos obtenidos a través de la espectroscopía fotoelectrónica de distintas especies aniónicas  $V$ -Areno. [28] Thomas y Bowen también realizaron estudios de espectroscopía fotoelectrónica para los compuestos  $M_n(C_6H_6)_m^-$ ,  $M = Ti$  [32],  $Fe$  [33],  $Co$  [30] y  $Ni$  [31]. M. A. Duncan *et al.*, condujeron estudios de fotodisociación UV-vis en algunos complejos  $M^+(Bz)_x$  para establecer límites superiores a la energía de enlace de estas especies. [20, 21] Además, en un trabajo junto a Meijer y su equipo, Duncan y colaboradores desarrollaron la espectroscopía **IR-REMPD** (*Infrared Resonance Enhanced Multiple-Photon Dissociation Spectroscopy*), que permitió medir el espectro IR de los compuestos metal mono- y bis-benceno. [34-36] Por otra parte, el momento dipolar eléctrico de algunos sistemas ha sido determinado por K. Imura [37] y D. Rayane, [38, 39] quienes midieron la deflexión de un haz molecular en un campo eléctrico no homogéneo, empleando para esto los compuestos neutros  $MBz$  y  $MBz_2$ , para  $M = Ti$ ,  $V$ ,  $Co$  y  $Ni$ . Por último, las propiedades magnéticas de estos complejos se han explorado mediante experimentos de Stern-Gerlach, aunque solo para los metales  $Ti$  y  $V$ . [40, 41, 42]

## 2.2. Estudios Teóricos

Se han llevado a cabo muchos estudios teóricos sobre el tema, [43-69] varios de ellos se realizaron para complementar algún trabajo experimental y explicar los resultados que se observaron; a pesar a esto, aún no se tiene una comprensión total de los factores que intervienen en el origen de las diferencias que se han encontrado en las propiedades de los complejos  $M-Bz$  y sus variaciones a lo largo del periodo 3d. Para entender esto debe considerarse que, por una parte, el método de vaporización láser empleado para producir estos cúmulos da como resultado la formación de especies cargadas, por lo que la mayor parte de la investigación experimental y teórica en este ámbito se ha hecho para distintos compuestos iónicos. Además, también sucede que la mayoría de los cálculos reportados,

usando diferentes métodos computacionales, se han realizado en torno a cúmulos  $M_nBz_m$  (para  $n + m \geq 3$  y con uno, dos o tres anillos de benceno y considerando complejos mono- o bi-metálicos), debido a ello solo se tienen algunos estudios propios para especies HS, generalmente cationes. Asimismo, hay una falta de información experimental para ciertos complejos  $M-Bz_{1/2}$ ; no obstante, en estos casos el aprovechamiento de las herramientas que ofrece la química teórica ha permitido, a diferencia de las determinaciones empíricas, el estudio detallado de los complejos mono- y bis-benceno, sean neutros o cargados. [68]

Los cálculos computacionales de especies que contienen elementos de transición plantean un desafío teórico considerable, ya que a pesar del desarrollo teórico alcanzado aún quedan ciertos problemas relacionados con la optimización de las estructuras, y por esto mismo, el estado basal de algunos complejos no ha sido del todo caracterizado. [67] Por ejemplo, la multiplicidad GS para las especies  $VBz/VBz^+$  ha sido difícil de determinar ya que el empleo de diferentes métodos puede conducir a resultados distintos. Además, en otros casos se han encontrado estructuras con distintas características para un mismo estado electrónico. Estas complicaciones se deben a los orbitales 3d parcialmente llenos que tienen los metales, por lo que estos sistemas presentan un gran número de estados dentro de un rango corto de energía, lo que suele causar distorsiones del tipo Jahn-Teller en estos complejos. [68] Para resolver tales conflictos, las técnicas multireferenciales, que tratan la función de onda como una combinación de varias configuraciones, resultan más apropiadas para este tipo de sistemas. [29, 67-68] Sin embargo, como es bien sabido dichos cálculos resultan intensivos, computacionalmente hablando. Esta es la razón por la cual, la mayor parte de los estudios teóricos reportados para los complejos  $M-Bz$  se limitan a los métodos que provienen de la teoría del funcional de la densidad, [1, 67-68, 96] siendo que estos consideran la correlación electrónica mediante el uso de distintos funcionales, pues el cálculo de la energía de enlace requiere de un método que incluya tales efectos. [43, 68]

Las energías de enlace y las geometrías de los complejos iónicos metal-benceno ( $MBz^+$ ) fueron calculadas por Bauschlicher *et al.*, en uno de los primeros trabajos teóricos que se hicieron para un grupo de iones metálicos de la primera serie de transición, unidos a un ligando, usando para ello el funcional **MCPF** (*Modified Coupled-Pair Functional*). [43] En general, se han utilizado varias aproximaciones al igual que distintos funcionales para

determinar los estados electrónicos GS's de las especies MBz/MBz<sub>2</sub> como son: LSD<sup>[13]</sup>, DFT<sup>[44-61]</sup> y algunos métodos Post-Hartree-Fock<sup>[63-66]</sup>. Los trabajos realizados a partir de los métodos B3LYP<sup>[35, 38, 44-52]</sup> y BPW91<sup>[53-61]</sup> han sido los más abundantes, usando para ello diferentes conjuntos de bases y potenciales centrales efectivos, p. ej. Klippenstein y Yang han estimado las energías de enlace para los complejos MBz<sup>+</sup>, que contienen iones de los elementos de transición ( $M = \text{Ti}^+ - \text{Cu}^+$ ), mediante modelos cinéticos y compararon estos resultados con los hallados a través de cálculos teóricos. Además, investigaron las geometrías, las energías de ionización y las frecuencias de vibración de estos complejos usando el funcional híbrido B3LYP.<sup>[44]</sup> Por otra parte, en una colaboración llevada a cabo con el grupo de Duncan se determinaron las estructuras de mínima energía, al igual que las frecuencias vibratorias y el espectro IR de las especies MBz<sup>+</sup>/MBz<sub>2</sub><sup>+</sup>, (con los cationes  $\text{Ti}^+ - \text{Cu}^+$ ), utilizando el funcional B3LYP, lo que permitió comparar los resultados teóricos obtenidos para las vibraciones con los valores de la espectroscopía IR-REMPD.<sup>[35]</sup>

Asimismo, Pandey, Rao y Jena,<sup>[53, 54]</sup> también realizaron estudios basados en la teoría del funcional de la densidad y en la aproximación GGA, usando como metodología BPW91/DNP, en el cual examinaron las geometrías de equilibrio, las energías de enlace, la estructura electrónica, así como las propiedades magnéticas de los complejos  $M(\text{Bz})_m$ , ( $M = \text{Sc} - \text{Ni}$ ,  $m = 1, 2$ ). Sin embargo, la optimización de las estructuras de estas especies fue restringida a una simetría  $C_{6v}$  en el primer caso, o una simetría  $D_{6h}$  para el compuesto tipo sándwich. Más recientemente, Flores y Castro<sup>[55, 56]</sup> efectuaron un estudio sobre las propiedades estructurales y energéticas de la primera y segunda capa de solvatación en la serie de complejos  $M(\text{Bz})_{m \leq 3}$ , para  $M = \text{Fe}, \text{Co}$  y  $\text{Ni}$ , utilizando para ello un método que toma en consideración las fuerzas dispersivas de largo alcance, tipo Van der Waals, por medio de una corrección de dispersión semiempírica para el funcional BPW91, denotada como BPW91-D2.<sup>[83]</sup> Con estos ejemplos, se puede ver que los principales trabajos que se han reportado tratan diferentes aspectos de los complejos M-Bz, siendo que la mayor parte de ellos aportan ciertos resultados con respecto a las características generales de las estructuras y los estados basales; no obstante, son pocos los estudios que hacen una comparación de las propiedades de estos compuestos en toda la serie de transición 3d, limitándose a analizar el conjunto de los metales de transición temprana, o la serie Fe-Ni,

por lo que ninguno de ellos ha explorado las variaciones en la propiedades estructurales, electrónicas y energéticas de los distintos sistemas MBz/MBz<sub>2</sub>, que se estudiaron en este trabajo, con el propósito de brindar un panorama general de la interacción metal–benceno a lo largo del 1<sup>er</sup> periodo de elementos de transición y explicar las diferencias observadas.

## 3. OBJETIVOS

### 3.1. Objetivo General

Estudiar la interacción metal–benceno a través de las propiedades energéticas, estructurales y electrónicas de los compuestos M–(Bz)<sub>n</sub>, para n = 1, 2 y M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn, mediante la utilización de los funcionales B3LYP y BPW91.

### 3.2. Objetivos Particulares

1. Determinar las estructuras geométricas de los estados de mínima energía de los complejos metal–benceno neutros, catiónicos y aniónicos, para analizar las distintas características que presentan y establecer los cambios que se producen en la estructura del anillo de benceno debido a la interacción con el átomo metálico.

2. Calcular las propiedades energéticas de los compuestos MBz y MBz<sub>2</sub>, es decir: la energía de enlace, la energía de ionización y la afinidad electrónica, al igual que sus características electrónicas y magnéticas, entre las que se incluyen las cargas atómicas individuales, el momento magnético y el momento dipolar, la configuración electrónica, y los orbitales de frontera HOMO y LUMO de los estados GS's que fueron encontrados.

3. Comparar los resultados alcanzados por medio del empleo de los funcionales B3LYP y BPW91, para posteriormente ser contrastados con los datos reportados en los diferentes estudios experimentales y teóricos citados, con el fin de validar los resultados obtenidos en este trabajo y establecer las tendencias en las propiedades de interés a lo largo de la serie de metales de transición Ti–Cu, para los complejos MBz y MBz<sub>2</sub>.

## 4. FUNDAMENTO TEÓRICO

La presente tesis se realizó con base en la teoría de funcionales de la densidad, que es esencialmente una teoría de la estructura electrónica del estado basal, expresada en términos de la densidad electrónica.<sup>[70]</sup> En ella se establece que las características de un sistema de muchos electrones se pueden determinar a través del uso de funcionales, en este caso, la dependencia espacial de la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ . A partir de dicha relación es posible expresar la energía del sistema como un funcional de la densidad y calcular otras propiedades utilizando el funcional  $E[\rho]$ , en vez de la función de onda.<sup>[71]</sup> Los principios fundamentales detrás de esta teoría fueron dados en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes demostraron que para un estado fundamental no degenerado, la energía, así como la función de onda y las demás propiedades del sistema, están inequívocamente determinadas por la densidad electrónica de tal estado. No obstante, en los teoremas que formularon no se proporciona de manera explícita la expresión que relaciona la energía con la densidad, es decir, el funcional universal  $F_{HK}$ .<sup>[72]</sup> El siguiente paso se dio en 1965, cuando Kohn y Sham presentaron una forma de solucionar este problema, para lo cual, recurrieron a un sistema de referencia constituido por  $N$ -electrones, que no interactúan entre ellos, moviéndose bajo un potencial efectivo en el que se incluyen los efectos de la interacción electrónica, intercambio y correlación, así como un potencial externo.<sup>[73]</sup>

Las aplicaciones convencionales de DFT se basan en el método de Kohn–Sham y sus diversas aproximaciones. Por desgracia, la expresión matemática que relaciona la energía con la densidad electrónica no es conocida y es necesario recurrir a expresiones aproximadas. Hoy en día, es posible aplicar esta teoría a problemas químicos complejos con una precisión que no se puede alcanzar con ningún otro enfoque, probando ser muy exitosa para describir las propiedades estructurales y electrónicas de una gran variedad de sistemas, que van desde unos átomos y moléculas hasta sistemas bastante grandes, ya que permite obtener información relevante acerca de estos sistemas químicos de una manera computacionalmente accesible. Por estos motivos, y las ventajas que ofrece su ejecución, DFT se ha convertido en el método más usado, de entre los cálculos *ab initio*, para describir las propiedades electrónicas de los sistemas químicos y moleculares.<sup>[70, 72]</sup>



## 4.1. Teoría de Funcionales de la Densidad

La teoría de funcionales de la densidad, aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo para resolver la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Ya que todas las propiedades están descritas por la función de onda, toda la información que es posible abstraer de un sistema cuántico se podrá obtener una vez conocida dicha función, o en su defecto, una aproximación de esta. La mayoría de los enfoques usados dentro de la química cuántica tienen como objetivo encontrar una solución aproximada para la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo, Ec. (1). [73]

$$\hat{H}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E_i \Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (1)$$

$\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano para un sistema que contiene M-núcleos y N-electrones.  $\psi_i$  es la función de onda del sistema, la cual depende de las 3N coordenadas espaciales  $\{\mathbf{r}_i\}$ , y las N variables de espín de los electrones  $\{\mathbf{s}_i\}$ , siendo agrupadas en  $\{\mathbf{x}_N\}$ , junto con las coordenadas de los núcleos,  $\{\mathbf{R}_M\}$ . Así pues, el hamiltoniano molecular expresado en unidades atómicas viene siendo: (Se emplean dichas unidades en todas las ecuaciones)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

Los primeros dos términos describen las contribuciones de la energía cinética de los electrones y núcleos, respectivamente; mientras que, los últimos están relacionados con la energía potencial entre dichas partículas, por lo que representan las interacciones atractivas electrón-núcleo y las de carácter repulsivo, electrón-electrón y núcleo-núcleo. DFT permite reemplazar la función de onda dependiente de N-electrones,  $\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ , y la respectiva ecuación de Schrödinger, por la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , y su esquema de cálculo asociado. [74] Numéricamente, la función de onda resulta bastante compleja, puesto que para N-partículas se requiere de una función con 4N variables (3 coordenadas espaciales más una adicional para el espín), mientras que la densidad tan solo depende de tres variables espaciales,  $\rho(x, y, z)$ , independientemente del número de partículas que contenga el sistema, lo que simplifica mucho el problema de los 'muchos cuerpos'. [72, 73]

### 4.1.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

Los teoremas de Hohenberg y Kohn (**HK**), publicados en 1964, <sup>[76]</sup> son la base de la teoría moderna de funcionales de la densidad, pues de forma general en el 1<sup>er</sup> teorema dichos autores demostraron, a través de reducción al absurdo, que no puede haber dos distintos potenciales externos que generen la misma densidad electrónica para un estado basal no degenerado. Más concretamente se puede enunciar de la siguiente forma: <sup>[71, 73]</sup>

*“El potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$  es, excepto por una constante aditiva, un funcional único de la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ . Así mismo,  $v_{ext}(\mathbf{r})$  determina el operador  $\hat{H}$ , que para un estado basal de  $N$  partículas es un funcional único de  $\rho(\mathbf{r})$ ”*

Analizando este teorema se entiende por qué la densidad electrónica puede servir para obtener diversas propiedades del sistema, al contener toda la información acerca del número de electrones y de los parámetros nucleares que definen el potencial externo que actúa sobre los electrones, es decir, la densidad especifica el potencial  $v_{ext}(\mathbf{r})$ . <sup>[71]</sup>

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow v_{ext}(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi_i \rightarrow E_i$$

En consecuencia, la energía del sistema incluye explícitamente una dependencia con el potencial externo, debido a ello es posible representar la energía total  $E_i$  como un funcional de la densidad, lo cual se expresa en la siguiente relación: <sup>[71, 73]</sup>

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{EE}[\rho] + V_{NE}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

El funcional de Hohenberg–Kohn  $F_{HK}[\rho]$ , que contiene el funcional para la energía cinética  $T[\rho]$ , así como la interacción entre los electrones  $V_{EE}[\rho]$ , es un funcional universal válido para cualquier número de partículas, es decir, para cualquier potencial externo, el cual, al ser aplicado a alguna densidad electrónica arbitraria devuelve un valor esperado que es equivalente a la suma de la energía cinética y la repulsión electrónica, esto es:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{EE}[\rho] = \langle \Psi | T + V_{EE} | \Psi \rangle \quad (4)$$

Ahora bien, la forma completamente explícita de los funcionales  $T[\rho]$  y  $V_{EE}[\rho]$  no se conoce, aunque este último funcional, que representa la interacción electrónica, puede

ser separado en dos partes: la primera se refiere a la repulsión clásica de Coulomb,  $J[\rho]$ ; mientras que,  $G_{NC}[\rho]$  recopila las contribuciones no clásicas producidas por la interacción electrón–electrón, por lo que este término incorpora los efectos debido al intercambio y la correlación electrónica, así como una corrección por auto interacción. [73]

$$V_{EE}[\rho] = J[\rho] + G_{NC}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + G_{NC}[\rho] \quad (5)$$

Habiendo establecido que la densidad del estado basal es suficiente para obtener todas las propiedades del sistema, surge la cuestión de cómo probar que cierta densidad arbitraria es realmente la densidad del estado GS que se está buscando. Este problema se aborda en la discusión del segundo teorema de HK, a partir del cual, se puede advertir que el funcional  $F_{HK}[\rho]$ , al estar relacionado con la energía total del sistema mediante las Ecs. (3) y (4), brinda la energía más baja si y solo si dicha densidad supuesta corresponde con la densidad real del estado GS, ya que esta minimiza al funcional  $E[\rho]$ . [71]

$$E_0[\rho_0] = \min_{\rho} E[\rho] = \min_{\rho} [T[\rho] + V_{EE}[\rho] + V_{NE}[\rho]]$$

Al considerar esta relación es posible emplear el principio variacional, aplicado de forma análoga a su uso en funcionales de onda, para expresar lo dicho previamente: [73]

$$E_0[\rho_0] \leq E[\rho_S] = T[\rho_S] + V_{EE}[\rho_S] + V_{NE}[\rho_S]$$

En otras palabras, esto significa que al considerar cierta densidad de prueba  $\rho_S(\mathbf{r})$  que satisfaga las condiciones de contorno,  $\rho_S(\mathbf{r}) \geq 0$  y  $\int \rho_S(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ , y que además, pueda ser asociada a un potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , se debe de cumplir que: [71]

$$E[\rho_S] = \int \rho_S(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho_S] > E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (6)$$

Donde  $E[\rho_S]$  es la energía del sistema en función de una densidad de prueba y representa un límite superior para la energía del estado basal,  $E_0[\rho_0]$ . Cuando la densidad de prueba resulta ser la verdadera densidad del estado fundamental entonces se cumple que:  $E_0[\rho_0] = E[\rho_S]$ . Por otro lado, el funcional  $F_{HK}[\rho]$  se encuentra definido independientemente del potencial externo, de esta manera se asegura que  $F_{HK}[\rho]$  es un funcional universal de la

densidad. Por lo tanto, si se conociera una forma explícita para  $F_{HK}$  podría aplicarse esta teoría a cualquier sistema para obtener toda la información conocida, ya que hasta este punto DFT es una formulación exacta derivada de la mecánica cuántica. La problemática radica en que no se conoce la fórmula completa de este funcional, y tampoco se conocen los funcionales  $V_{EE}[\rho]$  y  $T[\rho]$ , debido a esto se suelen emplear distintas aproximaciones.

#### 4.1.2. Método de Kohn y Sham

Fueron Kohn y Sham (**KS**),<sup>[77]</sup> quienes dieron una forma de aproximar el funcional  $F_{HK}$ , para ello introdujeron la idea de un sistema de referencia ficticio, que está constituido por N-electrones sin interactuar, ya que no considera las repulsiones electrón–electrón. Debido a ello, dicho sistema puede representarse a través de un determinante de Slater, cuyos elementos son orbitales monoeléctricos, para establecer un tratamiento análogo al esquema autoconsistente de Hartree–Fock (**HF**), de este modo, la energía cinética se puede calcular de forma más simple, y con buena precisión, dejando un término especial que es tratado por separado. La idea principal de KS fue la de aproximar lo mejor posible el funcional de la energía cinética, sin pensar en obtener una forma meramente explícita. Para conseguirlo propusieron la siguiente separación para el funcional  $F_{HK}[\rho]$ :<sup>[73]</sup>

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (7)$$

Donde  $T_s[\rho]$  es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes; mientras que,  $E_{XC}[\rho]$  viene siendo la energía de correlación e intercambio de un sistema que tiene interacciones, ambos con una densidad  $\rho(\mathbf{r})$ . Además, este término adicional contiene la diferencia entre  $T[\rho]$  y  $T_s[\rho]$ , así como la componente no clásica de  $V_{EE}[\rho]$ , [ver Ec. (5)]:

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{EE}[\rho] - J[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + G_{NC}[\rho] \quad (8)$$

El funcional de intercambio y correlación  $E_{XC}[\rho]$  incluye todo lo que se desconoce. Por ahora, basta decir que el funcional se encuentra disponible de manera aproximada. Teniendo esto en cuenta se puede reescribir el funcional  $E[\rho]$  usando las Ecs. (3) y (7):

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (9)$$

Ahora, partiendo del requerimiento de que la densidad del estado GS debe cumplir el principio estacionario, el cual se expresa mediante la derivada de  $E[\rho]$ , ecuación (9):

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad \text{Con la restricción} \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

Esta expresión representa el establecimiento de una ecuación de Euler-Lagrange, donde  $\mu$  es el multiplicador de Lagrange, que está asociado a la conservación del número total de electrones. Además, este término ha sido definido como el 'potencial químico', siendo:

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (10)$$

Por lo tanto, el potencial efectivo de KS  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  incluye tres términos: el potencial externo, el potencial de Hartree y el potencial de correlación e intercambio, respectivamente:

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (11)$$

Definiendo el potencial de intercambio y correlación  $v_{xc}(\mathbf{r})$  como la derivada funcional:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (12)$$

Finalmente, el procedimiento general del método de KS funciona de esta manera: primero se estima el potencial  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , del cual se obtiene la  $\rho(\mathbf{r})$  que satisface la ecuación (10), resolviendo N-ecuaciones monoeléctricas individuales, (Ecuaciones de KS): <sup>[71]</sup>

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (13)$$

La conexión que existe entre el sistema de referencia y el que se desea estudiar, en realidad se encuentra establecida a través de la elección del potencial  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , tal que se cumple la relación de la ecuación (14), entre los orbitales de KS y la densidad real de los electrones interactuantes, con la densidad electrónica en términos de N-orbitales:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (14)$$

Así pues,  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  depende de  $\rho(\mathbf{r})$  mediante la expresión (12), y por esto las ecuaciones (11), (13) y (14) deben resolverse de forma autoconsistente. Se inicia cada paso con una nueva densidad de prueba, luego se construye otro  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , empleando la ecuación (11) para encontrar un nuevo  $\rho(\mathbf{r})$ , a partir de las ecuaciones (13) y (14). La energía total se puede evaluar directamente de la ecuación (3), usando la definición dada en la ecuación (7). En todo caso, las expresiones (11) a (14) son las conocidas ecuaciones de KS, que convirtieron a la teoría DFT en una herramienta práctica para cálculos rigurosos. [71, 73]

El desarrollo actual de la teoría DFT se basa en obtener mejores funcionales, pues la aproximación hecha determina la confiabilidad de los resultados, dependiendo así del funcional empleado, por lo cual, se han propuesto diferentes esquemas de aproximación para el funcional  $F_{\text{XC}}$ , debido a esto, normalmente se usa una clasificación según la forma en que tratan las componentes de correlación e intercambio, por ejemplo, la aproximación local de la densidad, (**LDA**), [71] considera que dichos efectos electrónicos son locales y dependen tan solo del valor de la densidad electrónica en cada punto. (La aproximación LSD es la generalización LDA que involucra la densidad de espín). Los funcionales GGA incluyen no solo el valor de la densidad local sino también cómo varía en sus alrededores, a través del gradiente de esta propiedad. [70, 72] Además, se ha propuesto la creación de funcionales ‘híbridos’ que incorporan un porcentaje del intercambio de HF para combinar el resto con la energía de intercambio y correlación obtenidas de otras aproximaciones.

## 4.2. Funcional B3LYP

En 1993, se publicó el funcional híbrido **B3LYP**, [78] (funcional de intercambio de Becke (**B88**) más el funcional de correlación de 3 parámetros de Lee-Yang-Parr (**LYP**), que actualmente continúa siendo el funcional más utilizado en la mayoría de las áreas de la química computacional. La forma genérica del funcional B3LYP es la siguiente:

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = a_0 E_{\text{X}}^{\text{HF}} + (1 - a_0) E_{\text{X}}^{\text{LDA/S}} + a_x E_{\text{X}}^{\text{GGA/B88}} + (1 - a_c) E_{\text{C}}^{\text{LDA/VWN}} + a_c E_{\text{C}}^{\text{GGA/LYP}}$$

Esta expresión contiene la contribución de cada uno de los siguientes funcionales:  $E_{\text{X}}^{\text{HF}}$  es la energía exacta del intercambio de HF;  $E_{\text{X}}^{\text{LDA}}$  procede del intercambio de Slater [75] y

$E_X^{GGA}$  corresponde al intercambio de Becke [81];  $E_C^{LDA}$  es el funcional de correlación local de Vosko, Wilk y Nusair; [79] mientras que,  $E_C^{GGA}$  es el funcional de correlación LYP. [80] Los coeficientes  $a_0$ ,  $a_x$  y  $a_c$ , se determinan con un ajuste lineal por mínimos cuadrados de una serie de datos representativos y sus valores son 0.20, 0.72 y 0.81, respectivamente. [78]

### 4.3 Funcional BPW91

El funcional **BPW91** está formado por el funcional de intercambio de Becke [81] y el funcional de correlación de Perdew–Wang de 1991, (**PW91**). [82] Por lo tanto, la energía de intercambio y correlación se obtiene por medio de la expresión:  $E_{XC}^{BPW91} = E_X^{B88} + E_C^{PW91}$ . En donde la energía de intercambio de Becke ( $E_X^{B88}$ ) se encuentra dada por:

$$E_X^{B88} = -\frac{3}{2} \left[ \frac{3}{4\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} d^3 r - \beta \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3 r$$

El primer término corresponde a la energía de intercambio usando la aproximación LDA; donde  $x_{\sigma}$  es un cociente adimensional entre el gradiente de la densidad y una densidad reducida y  $\beta$  es una constante de ajuste para energías de la primera serie de transición y gases nobles. La energía de correlación ( $E_C^{PW91}$ ) se calcula mediante estas ecuaciones:

$$E_C^{PW91} = \int d^3 r \rho [\varepsilon_c(r_s, \zeta) + H(t, r_s, \zeta)] \text{ con } t = \frac{|\nabla \rho|}{2gk_s \rho}, \quad g = \frac{1}{2} [1 + \zeta^{2/3} + 1 - \zeta^{2/3}] \text{ y } k_s = \left( \frac{4k_f}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Por último la función H se define por la suma de  $H_1$  y  $H_0$ , donde:

$$H_0 = \frac{g^3 \beta^2}{2\alpha} \ln \left[ 1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \quad A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{-2\alpha\varepsilon(r_s, \zeta)/g^3 \beta^2} - 1}$$

$$H_1 = \nu [C_c r_s - C_x 0 - 3C_x / 7] g^3 t^2 e^{-100g^4 (k_s^2/k_f^2) t^2}$$

Las constantes de ajuste fueron obtenidas por medio de la calibración electrónica de los primeros 30 átomos de la tabla periódica incluyendo a los metales de transición y son:

$$\alpha = 0.09 \quad \beta = \nu C_c \quad \nu = \left( \frac{16}{\pi} \right) 3\pi^{\frac{1}{3}} \quad C_c = 0.004235 \quad C_x = -0.001667$$

## 5. METODOLOGÍA

El presente estudio teórico se desarrolló en el marco de la teoría DFT, llevando a cabo una serie de cálculos del tipo ‘todos los electrones’, por lo cual se empleó el software de química cuántica *Gaussian 09*®<sup>[85]</sup> para realizar el computo de los sistemas de estudio y obtener los resultados que se reportan en esta tesis. Por otra parte, las estructuras de los complejos, los orbitales moleculares y los aspectos vibracionales, fueron examinados por medio de la interfaz gráfica *GaussView*. Los cálculos se efectuaron considerando un conjunto de especificaciones con el fin de mejorar la exactitud de los resultados, por ello se estableció un criterio de convergencia estricto para la energía, de  $10^{-8}$  u. a.; así mismo las fuerzas se redujeron hasta un valor de  $10^{-5}$  RMS. Estas medidas son necesarias para una correcta identificación del estado basal, ya que se pueden encontrar muchos estados de espín muy próximos en energía.<sup>[35]</sup> Adicionalmente, se hizo uso de una malla ultrafina (*Int = UltraFine*) para el proceso de integración bi-electrónica; mientras que para calcular las frecuencias normales de vibración y espectros IR se utilizó la aproximación armónica.

Bajo estas consideraciones se calcularon una serie de complejos metal mono- y bis-benceno, en todos los sistemas se probaron diferentes multiplicidades ( $M = 2S + 1$ , donde S es el espín total) y se optimizaron las estructuras partiendo de una simetría tipo  $C_{6v}$  para las especies HS o de una estructura de sándwich, en la que los bencenos están en una conformación eclipsada (grupo puntual  $D_{6h}$ ), en el caso de los compuestos  $MBz_2$ . Esto no impidió que se alcanzaran geometrías con distintas conformaciones o complejos exhibiendo simetrías diferentes. Los estados basales fueron confirmados como mínimos locales al computar las vibraciones normales para corroborar el carácter estacionario del estado encontrado, debido a que estos solo tienen frecuencias reales. La elección de los funcionales B3LYP y BPW91, usando el conjunto base 6-311++G(2d,2p), fue hecha por varias razones, en primera instancia se debe al hecho de que el número de sistemas que se abordan en este trabajo es considerable, (9 metales  $\times$  2 complejos  $\times$  3 especies = 54), por lo que el uso de métodos más exhaustivos, como las técnicas multiconfiguracionales, haría la labor bastante complicada. Además, se juzgó apropiado el empleo de estos dos



funcionales pues se cuenta con varios estudios reportados para los sistemas de interés, utilizando dichos funcionales pero con otras bases, pudiendo así hacer una comparación con los resultados obtenidos en este trabajo. Por otra parte, el cálculo de la energía de intercambio y de correlación electrónica es relevante en estos compuestos, por ello se usó el funcional BPW91, <sup>[53-61]</sup> esperando tener una mejor estimación de las propiedades energéticas, ya que este método ha probado ser de gran precisión en la descripción de cúmulos metálicos y complejos metal-ligando, pues representa debidamente el carácter metálico del enlace al tomar en cuenta la correlación existente entre los electrones **d**. En cambio, el funcional B3LYP se ha empleado típicamente para calcular las características estructurales y vibracionales de moléculas orgánicas, aunque también puede usarse para estudiar complejos organometálicos <sup>[2, 34, 35, 44]</sup>. Al igual que pasa con BPW91, diferentes investigaciones han empleado este funcional, con gran éxito en los resultados obtenidos, especialmente en la determinación de las estructuras de los estados basales. <sup>[35, 38, 44-52]</sup>

Las energías absolutas de los estados fundamentales fueron corregidas mediante la adición de la energía de vibración del punto cero (**ZPVE**) a la energía electrónica total. Las afinidades electrónicas adiabáticas (**AE**) se calcularon a través de la diferencia entre las energías totales de los estados GS neutros y aniónicos. De la misma forma, la energía de ionización adiabática (**EI**) fue evaluada con la diferencia de energías entre los estados basales de los respectivos compuestos neutros y catiónicos. En las secciones **6.1.** y **6.2.** se presentan los resultados correspondientes a las especies HS y SC. Todos los cálculos fueron realizados con ambos funcionales, por esto mismo los resultados se presentan de esta forma: '*resultado B3LYP/resultado BPW91*'. Sin embargo, en ciertos momentos solo se muestran los datos obtenidos con alguno de ellos. En cualquier caso, siempre se hará hincapié en el método usado para obtener los resultados que se describen más adelante. Los resultados alcanzados son tratados en tres diferentes apartados: primero se revisan las características de las estructuras de los estados GS (seccs. **6.1.1** y **6.2.1**), después se exploran algunas propiedades electrónicas (seccs. **6.1.2** y **6.2.2**), como la distribución de carga encontrada mediante el análisis de poblaciones NBO, y posteriormente se discuten los valores de los parámetros energéticos (seccs. **6.1.3** y **6.2.3**). Por último, en la sección **6.4.** se revisan las propiedades vibracionales y los espectros IR de los complejos M-Bz.

## 6. RESULTADOS

### 6.1. Resultados Preliminares: Átomos y Moléculas

Con el objetivo de poder evaluar las energías de unión de los sistemas de estudio se calcularon los estados basales de los átomos metálicos (sección 6.1.1.) y la molécula de benceno (sección 6.1.2.); al igual que las respectivas especies cargadas, empleando para ello la misma metodología aplicada al cómputo de los compuestos metal–benceno.

#### 6.1.1. Metales de Transición

Se determinaron los estados fundamentales para los átomos metálicos de interés, por lo que se ensayaron, además de la configuración electrónica a partir del principio de Aufbau y la regla de Hund, otras multiplicidades para todos los átomos, incluyendo sus formas iónicas. En general, fueron probadas tres multiplicidades de espín diferentes para todas las especies y se computaron las propiedades energéticas como:  $E[\text{GS}]^{\pm} - E[\text{GS}]^0$ . En la Tabla 1 se tienen los resultados logrados con los funcionales B3LYP y BPW91, al igual que los respectivos valores experimentales, estos datos permiten hacer una primera evaluación del desempeño de estos métodos. Se puede apreciar que la multiplicidad del estado basal normalmente corresponde con la configuración de valencia de los átomos: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn, la cual viene siendo:  $4s^2 3d^2$ ,  $4s^2 3d^3$ ,  $4s^1 3d^5$ ,  $4s^2 3d^5$ ,  $4s^2 3d^6$ ,  $4s^2 3d^7$ ,  $4s^2 3d^8$ ,  $4s^1 3d^{10}$  y  $4s^2 3d^{10}$ , en ese orden. Aunque se hallaron diferencias con respecto al estado basal de Ti y V, básicamente se encontraron resultados parecidos empleando los dos funcionales. En el caso del titanio, BPW91 sitúa al triplete +0.304 eV por encima del estado basal M=5, a pesar de que experimentalmente se tenga un estado M=3. <sup>[86]</sup> Russo *et al.*, <sup>[87]</sup> utilizando el funcional BLYP, también encontraron un sextuplete como el estado GS del V, cuya diferencia con el cuadruplete es de -0.38 eV. Los valores calculados para esta  $\Delta E$  son de: -0.217/-0.78 eV, con B3LYP y BPW91. En cambio, los estados basales de los cationes y aniones coinciden con los datos espectroscópicos, <sup>[86]</sup> siendo  $M = 4/5/6/7/6/3/2/1/2$ , respectivamente para las especies  $C^+/A^-$  de Ti a Zn.

| METAL     | Multiplicidad (GS) Neutro |       |                     | Energía de Ionización (eV) |       |                     | Afinidad Electrónica (eV) |        |                     |
|-----------|---------------------------|-------|---------------------|----------------------------|-------|---------------------|---------------------------|--------|---------------------|
|           | B3LYP                     | BPW91 | Exp <sup>[86]</sup> | B3LYP                      | BPW91 | Exp <sup>[24]</sup> | B3LYP                     | BPW91  | Exp <sup>[88]</sup> |
| <b>Ti</b> | 3                         | 5     | 3                   | 6.60                       | 6.48  | 6.82                | 0.477                     | 0.432  | 0.084               |
| <b>V</b>  | 6                         | 6     | 4                   | 6.74                       | 6.92  | 6.74                | 0.670                     | 0.367  | 0.527               |
| <b>Cr</b> | 7                         | 7     | 7                   | 7.03                       | 7.29  | 6.77                | 0.645                     | 0.286  | 0.675               |
| <b>Mn</b> | 6                         | 6     | 6                   | 7.52                       | 7.07  | 7.44                | -0.530                    | -0.378 | -0.52 <sup>b</sup>  |
| <b>Fe</b> | 5                         | 5     | 5                   | 7.76                       | 7.83  | 7.87                | 0.688                     | 0.607  | 0.153               |
| <b>Co</b> | 4                         | 4     | 4                   | 7.72                       | 7.86  | 7.86                | 1.032                     | 0.905  | 0.662               |
| <b>Ni</b> | 3                         | 3     | 3                   | 7.92                       | 8.02  | 7.64                | 1.142                     | 1.057  | 1.157               |
| <b>Cu</b> | 2                         | 2     | 2                   | 8.04                       | 8.13  | 7.73                | 1.212                     | 1.156  | 1.235               |
| <b>Zn</b> | 1                         | 1     | 1                   | 9.43                       | 9.35  | 9.39 <sup>a</sup>   | -1.031                    | -0.730 | -0.62 <sup>b</sup>  |

Tabla 1. Resultados obtenidos para los metales de transición: Ti–Zn

- a Lide, D. R. (Ed.); *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (84th Ed. **2003**) CRC Press. Section 10: *Atomic, Molecular, and Optical Physics; Ionization Potentials of Atoms and Atomic Ions.*
- b Bratsch, S. G.; Lagowski, J. J.; *Polyhedron*, **1986**, 5, 1763–1770.
- Predicted stabilities of monatomic anions in water and liquid ammonia at 298.15 K.*

La concordancia de los valores de EI y AE depende de la correcta determinación de los GS's de los metales de transición. Para el caso del Ti, se obtuvo la configuración del estado triplete por medio del análisis de poblaciones NBO ( $4s^{2.00}3d^{2.00}$  para B3LYP y  $4s^{1.67}3d^{2.33}4d^{0.01}$  para BPW91), cuyos valores reflejan una cierta contaminación de espín en el método GGA, es probable que debido a ello la configuración  $4s^13d^3$  del quintuplete sea de menor energía. Para el vanadio la configuración es  $4s^{2.00}3d^{3.00}/4s^{1.62}3d^{3.37}4d^{0.01}$ , en el estado cuadruplete, donde BPW91 también presenta este problema. Sin embargo, la configuración del estado M=6,  $4s^13d^4$  en ambos funcionales, muestra todos los espines paralelos. Por otro parte, el error medio absoluto (**MAE**) es de 0.16/0.25 eV en los valores de la energía de ionización; así como de 0.21 y 0.23 eV para los resultados de la afinidad electrónica. En general, las EI's alcanzadas con B3LYP son más parecidos a los valores experimentales. Con este funcional, el error MAE para los elementos: Ti(0.22), Cr(0.26), Ni(0.28) y Cu(0.31), es mayor que el error global y para BPW91 lo son: Ti(0.34), Cr(0.52), Mn (0.37), Ni (0.38) y Cu (0.40). Por todo ello, se puede decir que los funcionales tienden a sobrestimar la EI en los metales que no poseen una subcapa  $4s^2$  llena, al igual que en el Ni, cuya configuración es  $4s^13d^9$  en lugar de  $4s^23d^8$ . En todos los casos, el error podría deberse al cálculo de la energía de interacción entre el electrón 4s y la subcapa 3d. <sup>[89]</sup>

Además, se han reportado distintos problemas en la determinación de los estados basales de los metales de transición y sus iones. Particularmente, aquellos estados que provienen de configuraciones que involucran una subcapa **s** doblemente ocupada tienen energías de correlación algo mayores que aquellas que no presentan dicha configuración. [29, 87] En el caso de la afinidad electrónica, los resultados alcanzados con métodos DFT se consideran precisos, en el caso de átomos libres, si se encuentran en un rango de 0.2 eV en relación con los valores experimentales. [88] Una correcta aproximación para la AE requiere de una buena descripción de la correlación electrónica instantánea en los iones negativos, puesto que la elección del conjunto base puede influir en gran medida el valor de AE que se logra con un método específico, una adecuada descripción de la estructura electrónica en los aniones atómicos debe emplear conjuntos base con funciones difusas. [88] Esto se consideró en la elección de la base, aunque para algunos casos se obtuvieron errores bastantes cuantiosos, como pasa con los metales: Ti(0.39), Fe(0.54), Co(0.37) y Zn(0.41) usando B3LYP; en cambio para BPW91 los errores son de 0.35, 0.39 y 0.45 eV para Ti, Cr y Fe, respectivamente, a pesar de que el error global es menos significativo.

### 6.1.2. Molécula de Benceno

La molécula de benceno constituye la parte más representativa de los complejos M–Bz, ya que a partir de ella se describen las características estructurales, por ejemplo: las distancias de enlace (M–R, M–C y C–C), la planaridad, las frecuencias vibracionales, etc., por lo cual resulta esencial establecer los parámetros relacionados con la estructura del estado basal, al igual que sus parámetros energéticos. En la Tabla 2 se exhiben estos resultados y se comparan con los respectivos valores experimentales reportados.

| Método                | r(C–C) (Å) | r(C–H) (Å) | EI (eV) | AE (eV)            |
|-----------------------|------------|------------|---------|--------------------|
| B3LYP/6-311++G(2d,2p) | 1.392      | 1.082      | 9.05    | –0.965             |
| BPW91/6-311++G(2d,2p) | 1.399      | 1.089      | 9.01    | –0.992             |
| Experimental [43]     | 1.397      | 1.084      | 9.24    | –1.12 <sup>a</sup> |

Tabla 2. Propiedades estructurales y energéticas de la molécula de benceno

<sup>a</sup> J. C. R.-Kiracofe, C. J. Barden, S. T. Brown, H. F. Schaefer III. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 524-528.  
*Electron Affinities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.*

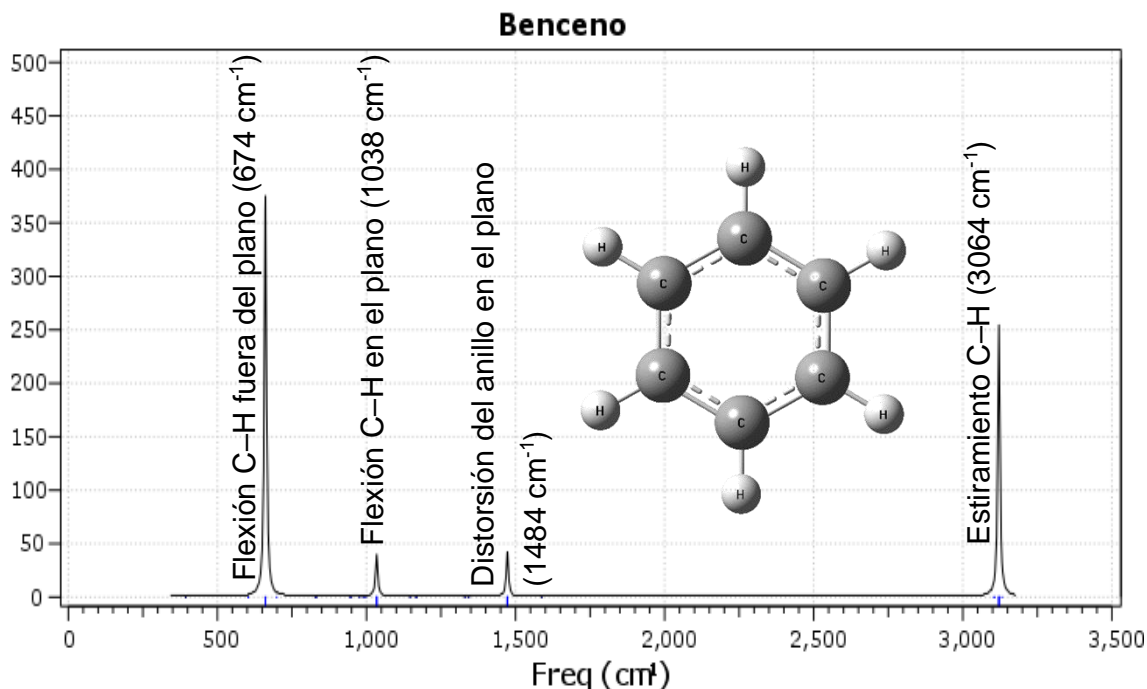


Figura 3. Espectro de infrarrojo para la molécula de Benceno

Ambos funcionales ofrecen excelentes resultados para las distancias promedio de enlace C–C y C–H; así mismo, los valores alcanzados para la energía de ionización están muy próximos al valor experimental, además esta energía es más grande que la del resto de los compuestos investigados. La afinidad electrónica resulta ser negativa ( $-1.12$  eV), indicando que el anión del benceno es inestable y en consecuencia los complejos M–Bz presentan baja afinidad electrónica. En la Figura 3 se muestra el espectro IR del benceno. A pesar de que la molécula tiene 30 vibraciones posibles, debido a la simetría que posee ( $D_{6h}$ ) solo cuatro exhiben actividad IR: flexión C–H fuera del plano ( $\nu_{11}$ ) ( $674$   $\text{cm}^{-1}$ ), flexión C–H en el plano ( $\nu_{18}$ ) ( $1038$   $\text{cm}^{-1}$ ), distorsión del anillo de carbono en el plano ( $\nu_{19}$ ) ( $1484$   $\text{cm}^{-1}$ ) y estiramiento asimétrico C–H ( $\nu_{20}$ ) ( $3064$   $\text{cm}^{-1}$ ). Una comparación de estos valores empíricos con aquellos que se encontraron para los complejos HS/SC son de importancia para el análisis vibracional que se lleva a cabo en la sección **6.4**. Una tabla detallada con todos los modos vibracionales y frecuencias que exhibe el benceno es presentada en el Anexo I, en donde también se han colocado los correspondientes valores experimentales. Antes de discutir los resultados de las estructuras de los compuestos M–Bz es necesario revisar el esquema de enlace involucrado en la formación de las especies *half-sandwich*.

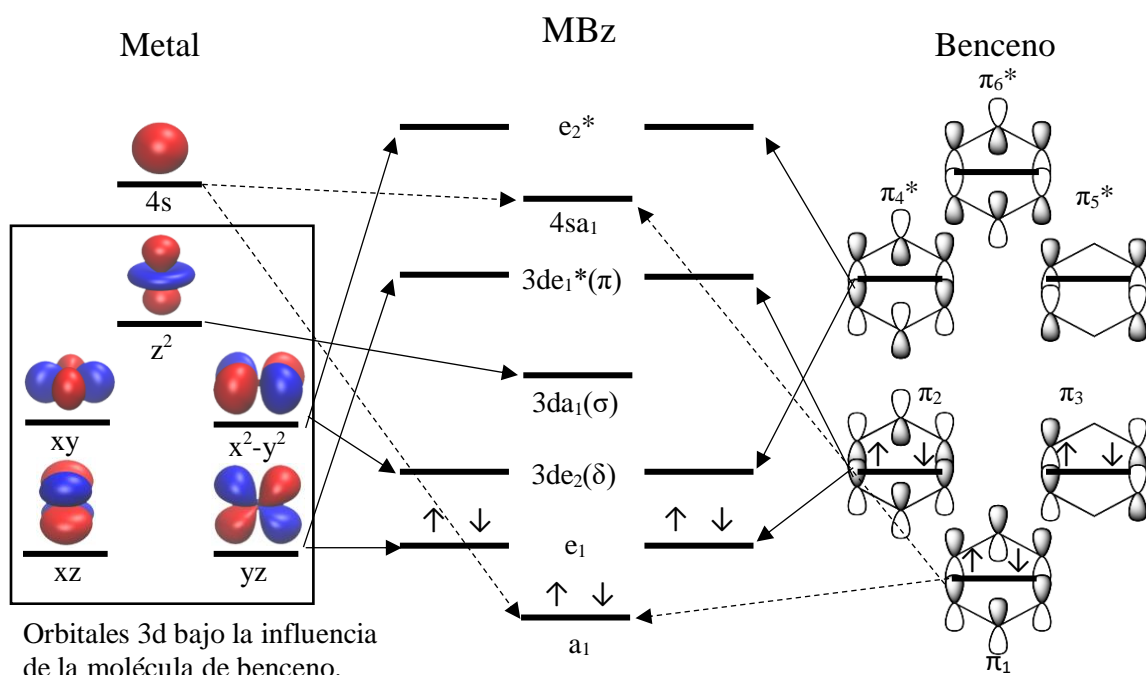


Figura 4. Esquema de enlace y orbitales moleculares de los complejos MBz

Una primera descripción de los factores electrónicos involucrados en la unión que se da entre el benceno y los cationes de los metales de transición ha sido proporcionada por Bauschlicher *et al.*,<sup>[43]</sup> aunque también otros estudios han tratado el tema.<sup>[2, 13, 22, 28, 29, 37, 39]</sup> El enlace de estos complejos es producido por una combinación de interacciones electrostáticas (ion–dipolo inducido) y covalentes, aunque en realidad la situación es más compleja, debido a una considerable donación de electrones **d** hacia los orbitales  $\pi^*$  del benceno.<sup>[43]</sup> La Figura 4 presenta un diagrama esquemático de los OM's que se originan por la interacción Metal–Benceno. Debido a esto, los orbitales degenerados 3d del átomo de metal se separan en tres niveles de simetría, ( $e_2$ ,  $e_1$  y  $a_1$ ), correspondientemente con los OM's del benceno. El par degenerado  $3d_{xz}/3d_{yz}$  se desestabiliza al mezclarse con los orbitales HOMO para producir el orbital  $3de_1^*$ , con simetría  $\pi$  y de carácter antienlazante. Los otros dos niveles degenerados ( $3d_{xy}$  y  $3d_{x^2-y^2}$ ) interactúan por medio de retrodonación con los OM's LUMO dando origen a orbitales de enlace tipo  $\delta$ . El orbital atómico  $d_{z^2}$  casi no interactúa con los orbitales del ligando, ya que este orbital es relativamente compacto y apunta al agujero en el centro del anillo, por lo que el solapamiento con el orbital  $\pi_1$  es pequeño y como resultado el OM  $3da_1$  tiende a parecer como un orbital no enlazante.<sup>[28]</sup>

Al producirse la interacción M–Bz los electrones  $\pi$  suelen ocupar los orbitales de menor energía ( $a_1$  y  $e_1$ ), pues se considera que el benceno contribuye con seis electrones de valencia, mientras que los electrones de los metales llenan los orbitales:  $de_2(\delta)$ ,  $da_1(\sigma)$  y  $de_1^*(\pi)$ , en este orden, como se aprecia en el diagrama. Por esto resulta más favorable ocupar los orbitales  $de_2(\delta)$ , de menor energía, pues esto maximiza la donación hacia los OM's  $\pi^*$  del benceno y refuerza la interacción atractiva metal–ligando. [37] Los electrones adicionales deben ir a orbitales que se superponen con los orbitales  $\pi$ , lo cual aumenta la repulsión metal–benceno. [43] Teniendo en cuenta esto se entiende por qué un complejo de alto espín debe poner electrones no solo en los OM's de enlace y no enlazantes, sino también en orbitales antienlazantes puesto que entre más alto es el espín más electrones son colocados en estos orbitales y con ello la 'energía de estabilización' disminuye. [29]

La ocupación parcial de los orbitales degenerados del complejo M–Bz por un solo electrón suele producir ciertas distorsiones Jahn–Teller en el anillo de carbono hacia una estructura con forma de barco y simetría  $C_{2v}$ , ya que tiene dos átomos de carbono a una distancia menor del átomo metálico y cuatro enlaces C–C más largos que el resto. Dado que los orbitales del benceno pueden transformarse según las representaciones  $e_2$  y  $b_1$ , la ocupación de estos últimos a veces resulta en una reducción de la simetría, en la cual los orbitales  $3de_1^*$  y  $3de_2$  dejan de ser degenerados. Esta distorsión conduce a un fuerte acoplamiento de los modos de flexión metal–ligando, haciendo que algunos de los modos que no están permitidos en las estructuras  $C_{6v}$  se vuelvan activos para estos compuestos distorsionados. Las especies que manifiestan dichos orbitales degenerados y presentan ocupaciones de capa cerrada o semillenas poseen una estructura de simetría  $C_{6v}$ . [44] La relativa importancia de las distintas interacciones descritas dependerá de las diferencias de energía de los niveles que interactúan, por ejemplo, se pueden considerar dos casos: metales neutros con una subcapa 3d entre los orbitales HOMO/LUMO del ligando, y los cationes con una capa de valencia cerca o por debajo en energía de los orbitales HOMO del benceno, ya que poseen orbitales más contraídos que los átomos de metal neutros. El tamaño de los cationes para los metales de transición generalmente va disminuyendo al avanzar en el período y este menor volumen incrementa la componente electrostática del enlace, debido a que el ion metálico se aproxima más a una carga puntual. [2, 43, 46]

## 6.2. Resultados de los Complejos MBz

Se calcularon una serie de compuestos HS partiendo de una geometría en la que el átomo metálico está situado sobre el centro del anillo de benceno y fueron encontradas varias estructuras, las cuales se clasifican de acuerdo con el tipo de simetría que exhiben. En algunos casos, el grupo puntual de estas especies se considera aproximado, aunque en la mayoría de los complejos las estructuras de mínima energía poseen principalmente una simetría  $C_{6v}$ . Este hecho ha sido validado por diversos estudios mostrando que este sitio es la posición más estable para la interacción con el anillo de benceno. [53, 64, 67]

### 6.2.1. Propiedades Estructurales de los Complejos MBz

Las características geométricas de los complejos M–Bz se han establecido a partir de un grupo de parámetros que sirven para describir cómo afecta la interacción del metal a la estructura fundamental del anillo de benceno. El enlace del átomo metálico produce, principalmente, dos tipos de distorsiones en la molécula de benceno: ligeros cambios en la longitud de los enlaces C–C y la pérdida de la planaridad en el anillo. Sin embargo, la cualidad más destacable de los complejos HS es la distancia metal–benceno, designada M–R para indicar que se refiere al anillo, ya que representa una medida de la interacción metal–ligando. En estructuras que no son planas este parámetro se mide desde el átomo metálico al plano que contiene el mayor número de átomos de carbono. En la Tabla 3 se han recopilado los datos de las principales propiedades estructurales de los estados GS que aparecen en las Figuras 5–13, encontrando que de acuerdo con el tipo de estructura que exhibe el complejo puede haber variaciones en el ángulo que involucra a los átomos de carbono. Esta ‘desviación de la planaridad’ se mide por medio de los ángulos diedros que se forman entre los distintos planos del anillo y  $\alpha$  es el promedio de estos. Por tanto, los complejos HS con valores para  $\alpha \neq 180^\circ$  corresponden a estructuras tipo  $C_{2v}$ , excepto en el caso de  $CuBz^0$ , que se describe empleando otro tipo de simetría ( $C_s$ ); por otro lado, los especies que conservan la planaridad del anillo tienen estructuras  $C_{6v}$ . Los complejos M–Bz presentan en su mayoría una estructura  $C_{6v}$  o  $C_{2v}$ , salvo  $CuBz^0$ ,  $ZnBz^+$  y  $CuBz^-$ , que poseen estructuras en las que el metal no está ubicado sobre el centro del benceno.



| METAL | Neutros |                 |        |      |              |            | Cationes |                 |        |      |              |            | Aniones                   |                 |        |      |              |            |
|-------|---------|-----------------|--------|------|--------------|------------|----------|-----------------|--------|------|--------------|------------|---------------------------|-----------------|--------|------|--------------|------------|
|       | M       | Sym             | $\eta$ | M-R  | $\Delta$ C-C | D $\alpha$ | M        | Sym             | $\eta$ | M-R  | $\Delta$ C-C | D $\alpha$ | M                         | Sym             | $\eta$ | M-R  | $\Delta$ C-C | D $\alpha$ |
| Ti    | 3       | C <sub>2v</sub> | 6      | 1.76 | 0.045        | 15°        | 4        | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.88 | 0.023        | 0°         | 2                         | C <sub>2v</sub> | 6      | 1.78 | 0.043        | 13°        |
|       | 3       | C <sub>2v</sub> | 6      | 1.72 | 0.044        | 13°        | 4        | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.83 | 0.022        | 0°         | 2                         | C <sub>2v</sub> | 6      | 1.77 | 0.042        | 14°        |
| V     | 4       | C <sub>2v</sub> | 6      | 1.78 | 0.041        | 18°        | 5        | C <sub>2v</sub> | 0      | 1.95 | 0.020        | 3°         | 3                         | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.60 | 0.040        | 0°         |
|       | 2       | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.51 | 0.045        | 0°         | 3        | C <sub>2v</sub> | 6      | 1.72 | 0.032        | 13°        | 3                         | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.57 | 0.041        | 0°         |
| Cr    | 7       | C <sub>6v</sub> | 0      | 3.60 | 0.004        | 0°         | 6        | C <sub>6v</sub> | 0      | 2.08 | 0.016        | 0°         | 6                         | C <sub>2v</sub> | 2      | 1.99 | 0.036        | 21°        |
|       | 7       | C <sub>6v</sub> | 0      | 2.80 | 0.004        | 0°         | 6        | C <sub>6v</sub> | 0      | 1.99 | 0.015        | 0°         | 6                         | C <sub>2v</sub> | 2      | 1.85 | 0.036        | 19°        |
| Mn    | 6       | C <sub>2v</sub> | 2      | 2.02 | 0.027        | 19°        | 7        | C <sub>6v</sub> | 0      | 2.34 | 0.012        | 0°         | 5                         | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.69 | 0.040        | 0°         |
|       | 4       | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.52 | 0.042        | 0°         | 5        | C <sub>2v</sub> | 6      | 1.76 | 0.028        | 10°        | 5                         | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.61 | 0.038        | 0°         |
| Fe    | 3       | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.52 | 0.036        | 0°         | 4        | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.66 | 0.028        | 0°         | 4                         | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.60 | 0.033        | 0°         |
|       | 3       | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.48 | 0.035        | 0°         | 4        | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.59 | 0.029        | 0°         | 4                         | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.54 | 0.031        | 0°         |
| Co    | 2       | C <sub>2v</sub> | 6      | 1.53 | 0.029        | 1°         | 3        | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.65 | 0.024        | 0°         | 3                         | C <sub>2v</sub> | 6      | 1.59 | 0.027        | 1°         |
|       | 2       | C <sub>2v</sub> | 6      | 1.48 | 0.033        | 1°         | 3        | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.57 | 0.025        | 0°         | 3                         | C <sub>2v</sub> | 6      | 1.53 | 0.029        | 1°         |
| Ni    | 1       | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.53 | 0.030        | 0°         | 2        | C <sub>2v</sub> | 6      | 1.74 | 0.022        | 3°         | 2                         | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.59 | 0.023        | 0°         |
|       | 1       | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.49 | 0.031        | 0°         | 2        | C <sub>2v</sub> | 6      | 1.63 | 0.024        | 4°         | 2                         | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.55 | 0.026        | 0°         |
| Cu    | 2       | C <sub>s</sub>  | 0      | 2.99 | 0.006        | 2°         | 1        | C <sub>6v</sub> | 0      | 1.85 | 0.019        | 0°         | 1                         | C <sub>2v</sub> | 1      | 5.54 | 0.004        | 0°         |
|       | 2       | C <sub>s</sub>  | 2      | 2.58 | 0.008        | 3°         | 1        | C <sub>6v</sub> | 6      | 1.72 | 0.021        | 0°         | 1                         | C <sub>2v</sub> | 1      | 5.33 | 0.000        | 0°         |
| Zn    | 1       | C <sub>6v</sub> | 0      | 4.14 | 0.004        | 0°         | 2        | C <sub>s</sub>  | 1      | 2.50 | 0.013        | 0°         | Distancia M-R en (Å)      |                 |        |      |              |            |
|       | 1       | C <sub>6v</sub> | 0      | 3.09 | 0.001        | 0°         | 2        | C <sub>s</sub>  | 1      | 2.48 | 0.010        | 0°         | Ángulos del anillo en (°) |                 |        |      |              |            |

Tabla 3. Propiedades estructurales de los complejos MBz

[M] Multiplicidad del estado de mínima energía. [Sym] Tipo de simetría que exhibe la estructura del complejo HS. [ $\eta$ ] Hapticidad, número de enlaces M-C con una longitud entre 1.90–2.32 Å. [M-R] Distancia Metal-Benceno. [ $\Delta$ C-C] Variación promedio de los enlaces C-C en (Å) [D $\alpha$ ] Desviación de la planaridad del anillo, por tanto  $180^\circ - \alpha =$  distorsión del anillo en el plano.

Otro aspecto destacable de las estructuras de los complejos HS son los enlaces M-C, los cuales se describen utilizando el concepto de hapticidad para indicar el número de átomos de carbono contiguos que están enlazados al metal, para esto se usa la letra griega 'eta' ( $\eta$ ) como un superíndice que representa la coordinación del metal. En la Tabla 3 y en las siguientes tablas se presenta dentro de cada celda los resultados conseguidos con el funcional B3LYP en la parte de arriba; mientras que, debajo se colocan los valores correspondientes a BPW91. Estos datos son parecidos en la mayoría de los casos si se tienen la misma estructura y multiplicidad; aunque, como es posible observar la distancia

M–R es más corta en los resultados alcanzados con BPW91. Al comparar las variaciones promedio de los enlaces C–C [0.020–0.030 Å], en todos los complejos calculados, contra los cambios que presentan los enlaces C–H [0.001–0.002 Å], en relación a las distancias del benceno aislado (Tabla 2), se entiende por qué estos últimos no son relevantes como otros parámetros. Lo mismo ocurre con el ‘ángulo de flexión’ de los átomos de hidrógeno, respecto al plano del anillo, ya que en general muestra leves desviaciones. No obstante, es importante señalar que tales distorsiones se producen debido a la interacción entre el metal y la molécula de benceno, pues tiende a incrementar la polaridad del enlace C–H.

A partir de la inspección de los resultados alcanzados, y considerando los efectos derivados de extraer o añadir un electrón a cada uno de los complejos neutros, es posible observar una cierta tendencia: La distancia M–R aumenta para las especies MBz<sup>+</sup> de los metales Ti, V, Mn, Fe, Co y Ni, con respecto a la de los compuestos neutros. En cambio, los cationes CrBz<sup>+</sup>, CuBz<sup>+</sup> y ZnBz<sup>+</sup>, presentan una disminución de dicho parámetro. A su vez, la distancia promedio C–C suele reducirse en todos los sistemas, con excepción de los cationes de Cr, Cu y Zn; los cuales exhiben una elongación de sus enlaces. Esto nos dice que el electrón ionizado en este grupo de complejos proviene de un OM que no es de enlace. Es por esto que la pérdida de tal electrón mejora la atracción metal–benceno, disminuyendo la distancia M–R y aumentando la distorsión del anillo. Por otra parte, para los aniones MBz<sup>-</sup> generalmente se produce un ligero aumento de la distancia M–R, salvo en los complejos VBz<sup>-</sup> y CrBz<sup>-</sup>, en cuyo caso la distancia se reduce en comparación con sus respectivas formas neutras, ya que el electrón añadido se sitúa en un OM de enlace.

Las estructuras encontradas para los estados GS de los complejos HS se exhiben en las Figuras 5–13, estas además presentan información acerca de las propiedades de estudio, por ejemplo, las distancias de enlace se muestran con un estilo de fuente propio para distinguir los enlaces C–C (*cursivas*), de los enlaces M–C (normal); mientras que las cargas NBO están dadas en **negritas**. En estas figuras, las estructuras puestas comparan los complejos neutros obtenidos con B3LYP y BPW91, encontrando en la mayoría de los casos resultados semejantes, por lo cual, para las especies iónicas solo se muestran los complejos hallados con BPW91. No obstante, en ciertos casos se obtuvieron estructuras y multiplicidades distintas según el funcional usado, por ello se ponen los dos resultados.

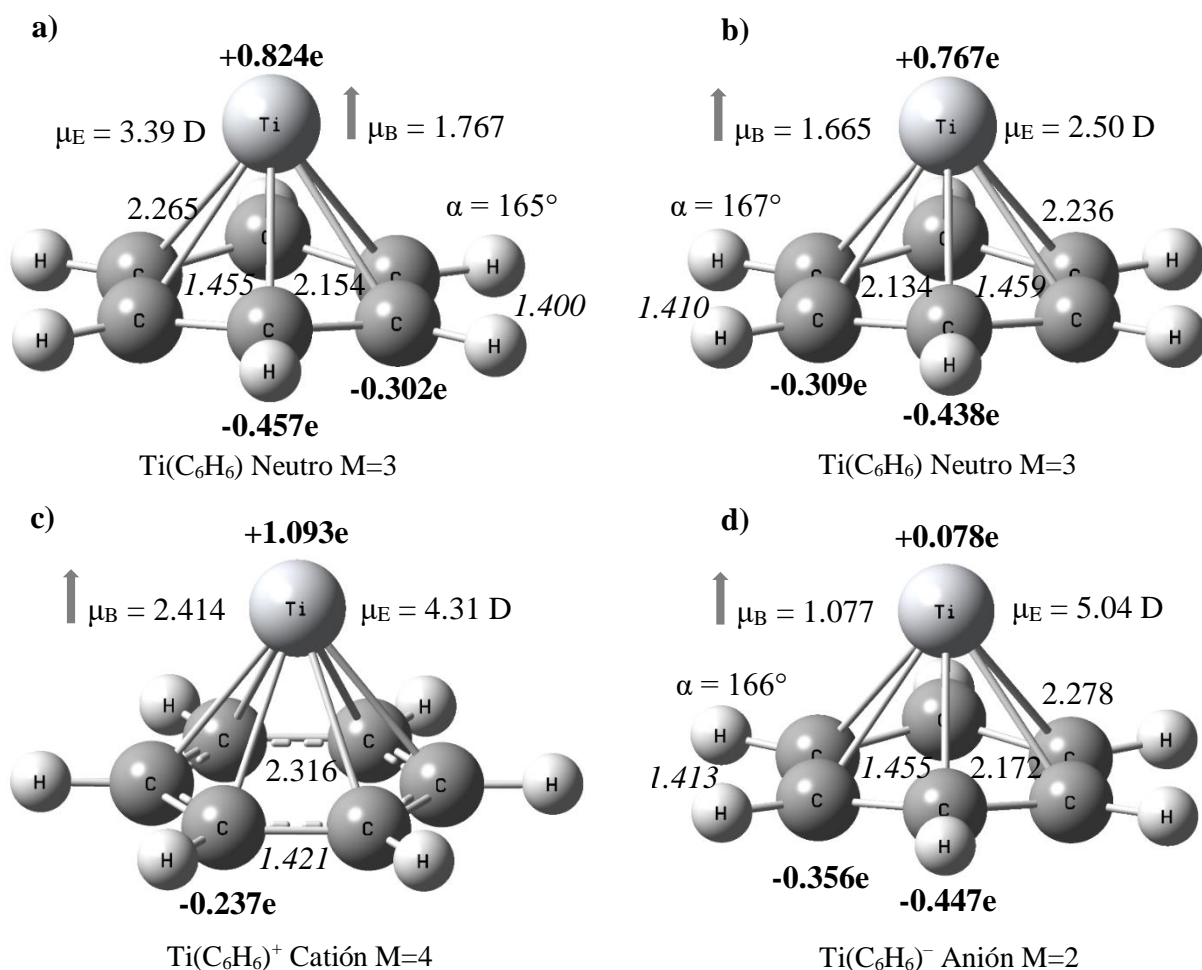


Figura 5. Estructuras de mínima energía para los complejos MBz de Titanio: a)  ${}^3\text{TiBz}$  fue hallado empleando el funcional B3LYP. b)  ${}^3\text{TiBz}$  se encontró con el funcional BPW91. c) y d) corresponden a  ${}^4\text{TiBz}^+ / {}^2\text{TiBz}^-$  (respectivamente) y fueron obtenidos usando BPW91.

En la Figura 5 se presentan los complejos HS de Ti, los resultados obtenidos para  $\text{TiBz}$  señalan al triplete como el estado GS [B3LYP: Fig. 5a/BPW91: Fig. 5b], el cual exhibe una estructura tipo  $C_{2v}$  que tiene las siguientes características: dos de los enlaces  $\text{Ti}-\text{C}$  son más cortos que los otros, además, el anillo de benceno muestra una distorsión en la que cuatro enlaces  $\text{C}-\text{C}$  son estirados al aproximarse dos de los carbonos hacia el metal, debido a ello se produce un ángulo particular entre los planos laterales del anillo, como si este se plegase sobre el eje que atraviesa la imagen, que viene siendo el ángulo  $\alpha$  antes descrito. Otros estudios han señalado que el estado basal es un quintuplete <sup>[46, 51, 53]</sup> con una geometría  $C_{6v}$ , aunque estos resultados se lograron mediante cálculos de simetría restringida, tales estructuras muestran enlaces  $\text{Ti}-\text{C}$  de alrededor de  $2.40 \text{ \AA}$ , <sup>[46, 51]</sup> por lo

que exhiben una interacción metal–benceno de largo alcance, 1.94 Å.<sup>[51]</sup> Esta estructura  $C_{6V}$  de multiplicidad  $M=5$  también fue calculada y se halló a +0.464/+0.241 eV por arriba del estado  $M=3$ , mostrando la importancia de la realización de cálculos sin restricciones. Por otro lado, los cationes  $TiBz^+$  presentan una estructura tipo  $C_{6V}$  y un estado basal  $M=4$  [Fig. 5c], la distancia  $M-R$  crece a 1.88/1.83 Å y los enlaces  $C-C$  disminuyen su longitud, (0.022 Å en ambos casos), pues el electrón extraído proviene de un OM de enlace. Estos resultados están de acuerdo con otros estudios.<sup>[13, 35, 43–45, 53]</sup> Para el anión  $TiBz^-$  se halló un doblete de simetría  $C_{2V}$  [Fig. 5d] y aunque se tienen escasos resultados para comparar, algunos reportan que el estado GS es un cuadruplete con simetría  $C_{2V}$ .<sup>[51, 60]</sup> A partir de los resultados logrados se encontró que la  $\Delta E$  entre estos estados es de 0.265/0.219 eV, además, los datos corroboran el hecho de que a mayor espín mayor es la distancia  $M-R$ ,<sup>[60]</sup> esto no pasa en los complejos de H. Li<sup>[51]</sup>, validando al doblete como el estado basal.

Se encontraron dos estructuras diferentes para el estado GS del complejo VBz: un estado  $M=4$  de geometría  $C_{2V}$  se obtuvo con B3LYP [Fig. 6a] y un doblete cuya estructura tiene simetría  $C_{6V}$  se alcanzó usando BPW91 [Fig. 6b]. El átomo de vanadio se encuentra más cerca del anillo bencénico en esta estructura (1.51 Å), en comparación con el estado cuadruplete que muestra una distancia  $M-R$  de 1.78 Å. Para este sistema se ha reportado que la multiplicidad basal es sensible tanto las aproximaciones en el cálculo de la energía de intercambio–correlación, como al conjunto base empleado.<sup>[51]</sup> Por ejemplo, el método DFT–BPW91/DNP<sup>[53]</sup> produce un estado  $M=6$ ; mientras que el método MRCI<sup>[67]</sup> lleva a un cuadruplete. Con el conjunto base LANL2DZ, Kandalam, Rao y Jena,<sup>[59]</sup> encontraron un estado  $M=4$ , pero con la base 6–31G\*\* lograron un doblete. La diferencia energética entre los estados  $M=4$  y  $M=2$  con el funcional B3LYP es de 0.085 eV y con BPW91 la  $\Delta E$  del estado GS con respecto al cuadruplete es de 0.235 eV. Las mediciones de resonancia paramagnética de electrones (**EPR**, por sus siglas en inglés)<sup>[24, 51]</sup> señalan la multiplicidad de espín  $M=2$  como el estado basal de esta especie. La misma situación se presenta en el catión  $VBz^+$ , pues se obtuvo un estado  $M=5$  empleando B3LYP, [Fig. 6c]; mientras que, el funcional BPW91 determinó un estado triplete [Fig. 6d], teniendo en ambos casos una simetría  $C_{2V}$ . Además, se observó un aumento en la distancia  $M-R$  (1.95/1.72 Å), al igual que una disminución de la distancia promedio  $C-C$ , como sucede en los complejos  $TiBz^+$ .

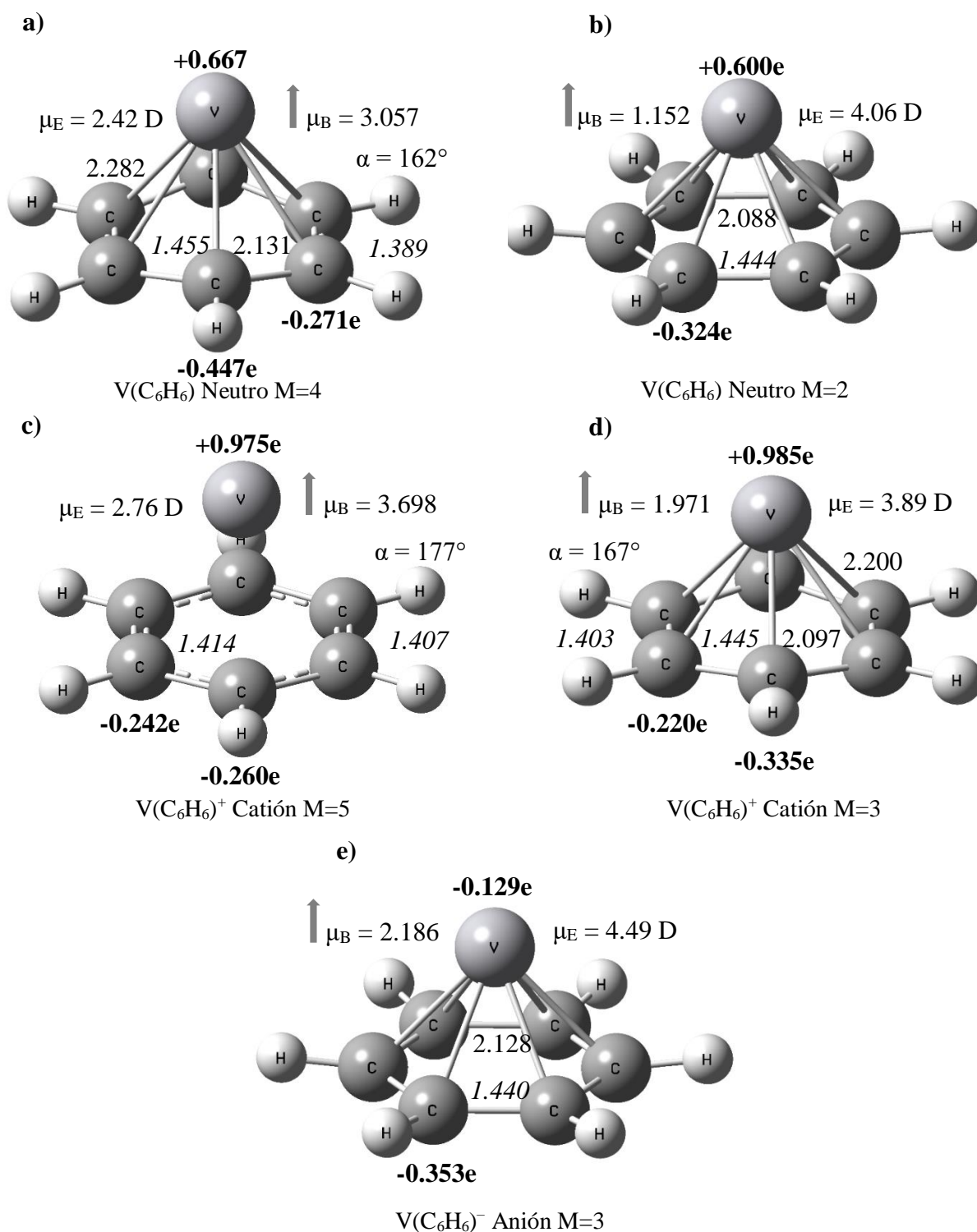


Figura 6. Estructuras de mínima energía para los complejos MBz de Vanadio: a) <sup>4</sup>VBz fue hallado empleando el funcional B3LYP. b) <sup>2</sup>VBz se encontró con el funcional BPW91. c) y d) corresponden a <sup>5</sup>VBz<sup>+</sup>/<sup>3</sup>VBz<sup>+</sup> (respectivamente), los cuales fueron determinados con BPW91 y B3LYP. Por último, e) <sup>3</sup>VBz<sup>-</sup> fue obtenido utilizando el funcional BPW91.

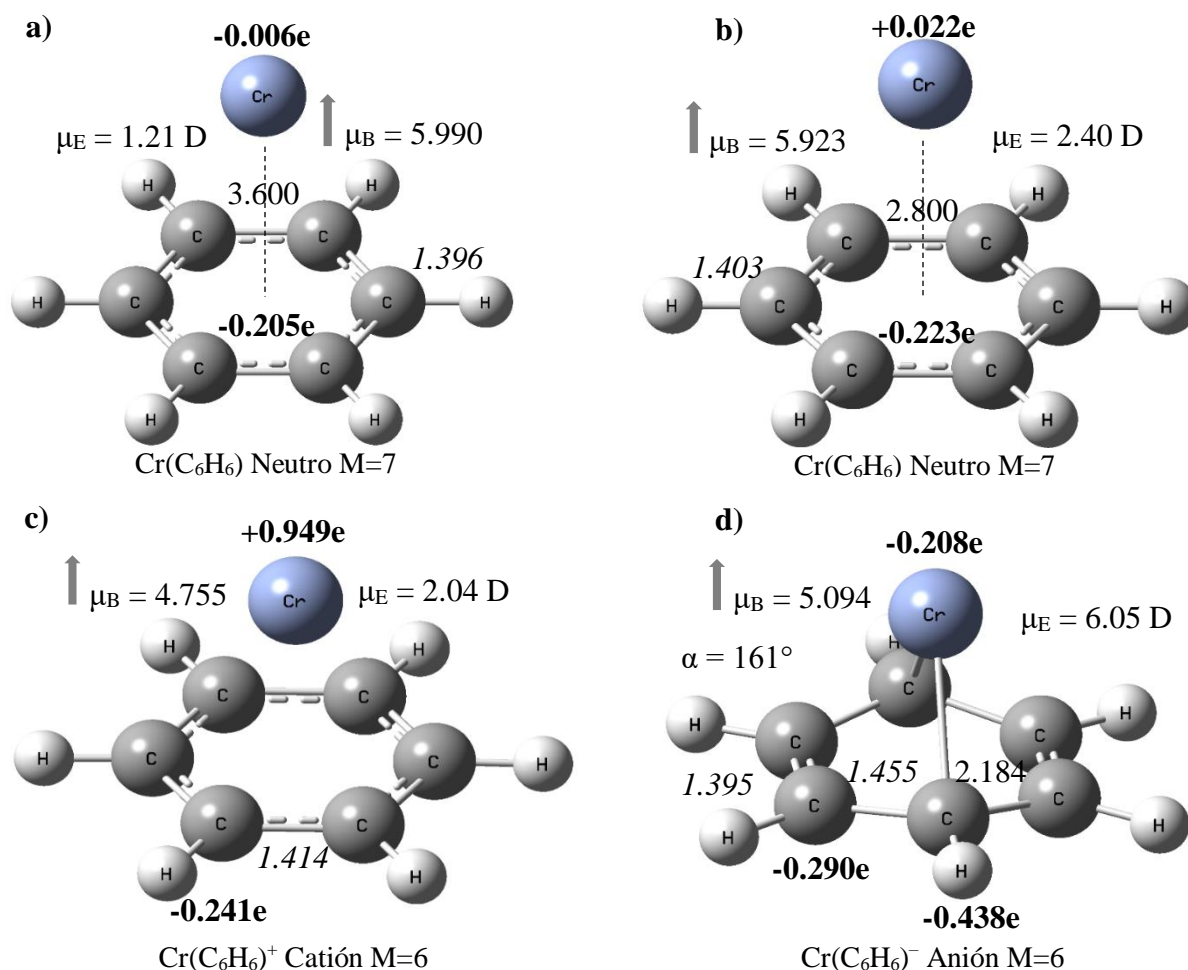


Figura 7. Estructuras de mínima energía para los complejos MBz de Cromo: a) <sup>7</sup>CrBz fue hallado utilizando el funcional B3LYP. b) <sup>7</sup>CrBz se encontró con el funcional BPW91. c) y d) corresponden a <sup>6</sup>CrBz<sup>+</sup>/<sup>6</sup>CrBz<sup>-</sup> (respectivamente) y fueron obtenidos usando BPW91.

La mayoría de los estudios teóricos con B3LYP corroboran el estado quintuplete de simetría C<sub>2v</sub><sup>[34-35, 44-45, 47, 68]</sup>, y aunque para BPW91 Pandey obtuvo un estado M=5,<sup>[53]</sup> este fue restringido a una estructura C<sub>6v</sub>. La diferencia de energía entre los estados M=3 y M=5 es de 0.227/0.106 eV, por lo que estos datos, junto con los correspondientes a las especies neutras, muestran que el funcional B3LYP tiene una preferencia por los estados de alto espín (**AS**), mientras que con BPW91 pasa lo contrario, ya que el emparejamiento de electrones favorece la configuración de bajo espín (**BS**). Para el anión VBz<sup>-</sup> se obtuvo un estado M=3 y una estructura C<sub>6v</sub> [Fig. 6e]. Usando B3LYP la distancia M-R disminuye a 1.60 Å, en relación a <sup>4</sup>VBz que presenta una interacción de largo alcance, y con BPW91 M-R aumenta a 1.57 Å. Otros estudios también reportan un triplete de simetría C<sub>6v</sub>.<sup>[51, 53]</sup>

Las estructuras de los complejos  ${}^7\text{CrBz}$  [Figuras 7a y 7b] no exhiben enlaces Cr–C, ya que presentan una distancia M–R muy grande, (3.60/2.80 Å), a pesar de esto se halló un leve incremento en la longitud media de los enlaces C–C, de 0.004 Å en ambos casos, mostrando que hay una interacción débil de tipo no covalente entre el metal y el benceno. Para el catión  ${}^6\text{CrBz}^+$  [Fig. 7c] también se obtuvo una estructura  $C_{6v}$ , pero se observó una disminución de la distancia M–R respecto al neutro, así como un aumento de la variación de los enlaces C–C de 0.012/0.011 Å. Estos valores reflejan una mejoría en la interacción M–Bz cuando se pierde un electrón, aunque no tanto en comparación con el anión  ${}^6\text{CrBz}^-$  [Fig. 7d], pues en este caso la distancia M–R es menor que en los cationes (1.99/1.85 Å) lo que causa una mayor distorsión de los enlaces C–C y del anillo de benceno ( $0.032$  Å y  $\alpha=161^\circ$ ) Los datos que han sido reportados corroboran los resultados descritos, p. ej.: Li *et al.* <sup>[51]</sup> hallaron una distancia M–R de 3.66 Å para  ${}^7\text{CrBz}$  con B3LYP; mientras que, para  $\text{CrBz}^+$  se tienen varios estudios para comparar, <sup>[13, 35, 43-45, 53]</sup> para  $\text{CrBz}$  no se cuenta con tantos <sup>[29, 51, 53]</sup> y en el caso del anión, solo se ha reportado una estructura similar a la de  $\text{CuBz}^-$  ( $C_{2v}$ ,  $\eta^1: \text{M}\cdots\text{H}$ ), <sup>[51]</sup> con una diferencia de +0.33 eV respecto a la estructura HS.

Para los complejos HS de Mn también se encontraron diferentes resultados según el funcional que es usado, por ejemplo, para la especie neutra  $\text{MnBz}$  se obtuvo un estado sextuplete de simetría  $C_{2v}$  con el funcional B3LYP [Figura 8a]; mientras que, con BPW91 se alcanzó un estado GS  $M=4$  que tiene una estructura  $C_{6v}$  [Figura 8b]. Además, el metal está más cerca del anillo en este último (a 1.52 Å) que en el estado  $M=6$ , (2.02 Å). Ambos funcionales producen las mismas estructuras para dichos estados y la  $\Delta$  de energía entre ellos es de 0.033/0.007 eV, siendo difícil determinar el verdadero estado basal ya que la única referencia proviene de un cálculo restringido que encontró un cuadruplete. <sup>[53]</sup> Para el catión  $\text{MnBz}^+$  se halló un estado  $M=7$  de simetría  $C_{6v}$  con B3LYP [Fig. 8c], pero con el funcional BPW91 se obtuvo un quintuplete con estructura  $C_{2v}$  [Fig. 8d]. Los enlaces C–C se acortan y la distancia M–R aumenta ya que el electrón es extraído de un OM de enlace. Los resultados reportados concuerdan con los datos de B3LYP. <sup>[2, 35, 43-45]</sup> El estado  $M=5$  del  $\text{MnBz}^-$  tiene una estructura  $C_{6v}$ , por lo que hay un cambio de simetría ( $C_{2v} \rightarrow C_{6v}$ ) al agregar un electrón y además, los enlaces C–C incrementan 0.013 Å. En cambio, con el funcional BPW91 se conserva el tipo de simetría y los enlaces C–C disminuyen 0.004 Å.

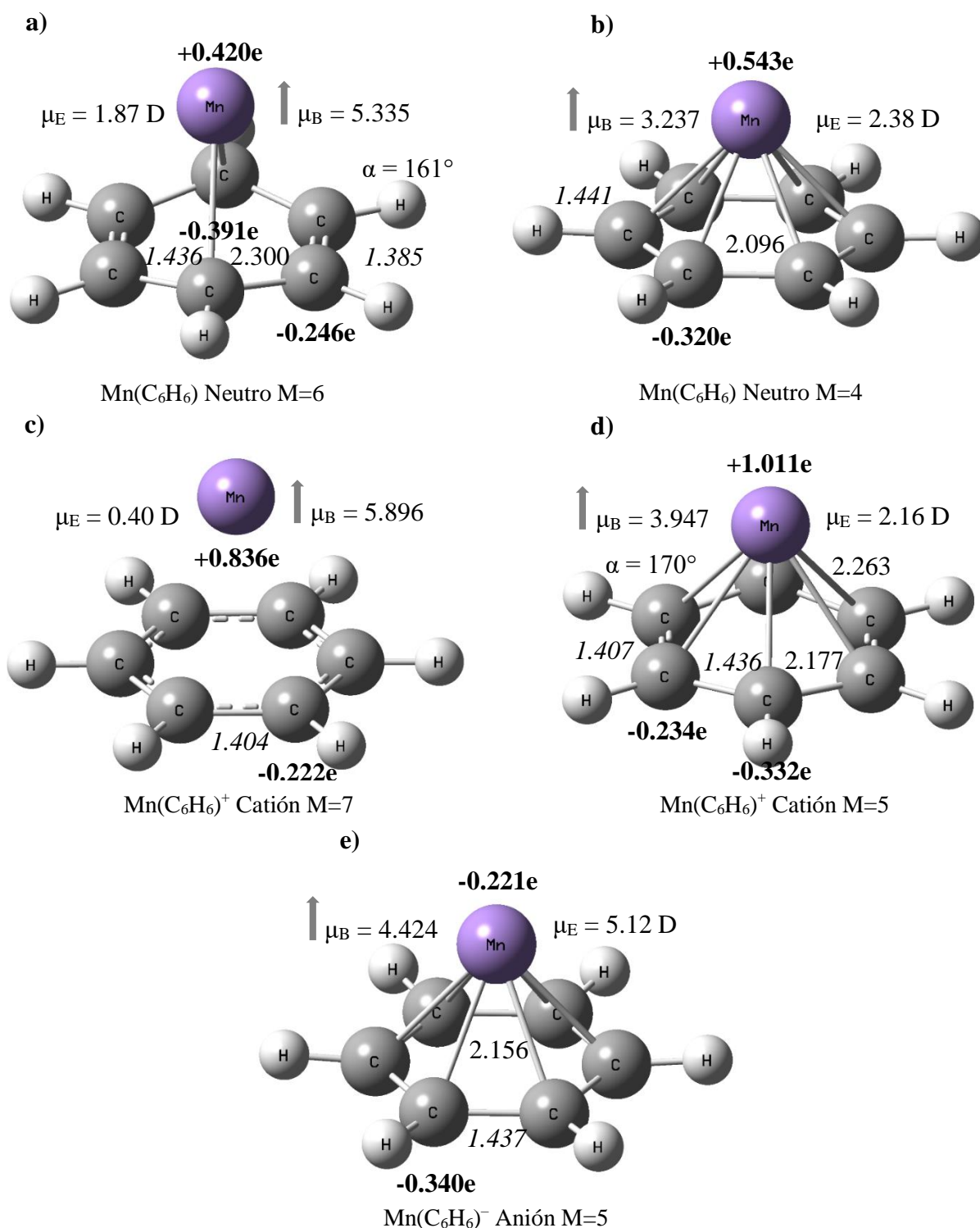


Figura 8. Estructuras de mínima energía para las especies MBz de Manganeso: a) <sup>6</sup>MnBz fue hallado empleando el funcional B3LYP. b) <sup>4</sup>MnBz se obtuvo con el funcional BPW91. c) y d) corresponden a <sup>7</sup>MnBz<sup>+</sup>/<sup>5</sup>MnBz<sup>+</sup> (respectivamente), los cuales fueron encontrados con BPW91 y B3LYP. Por último, e) <sup>5</sup>MnBz<sup>-</sup> fue obtenido utilizando el funcional BPW91.



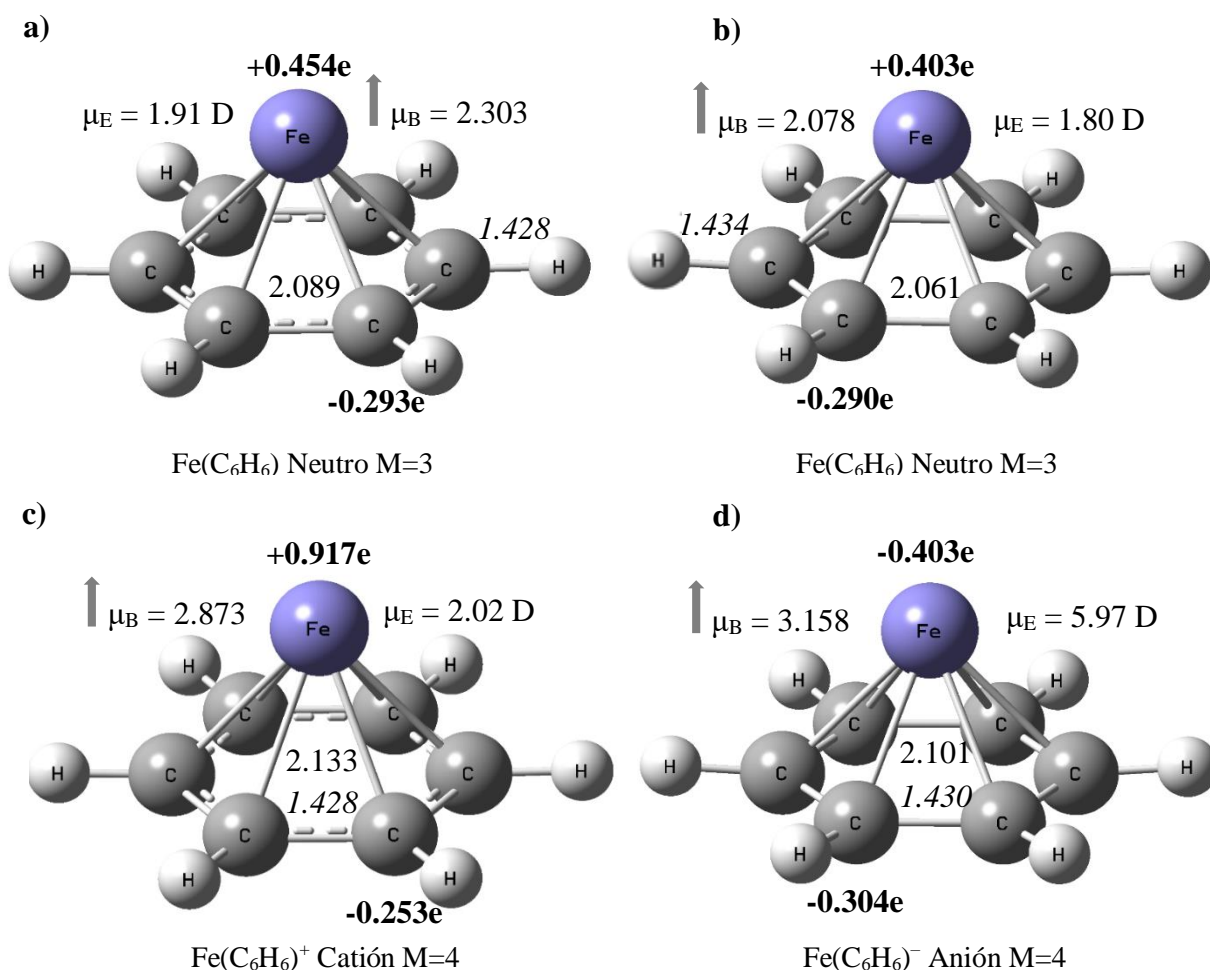


Figura 9. Estructuras de mínima energía para los complejos MBz de Hierro: a) <sup>3</sup>FeBz fue hallado empleando el funcional B3LYP. b) <sup>3</sup>FeBz se encontró con el funcional BPW91. c) y d) corresponden a <sup>4</sup>FeBz<sup>+</sup>/<sup>4</sup>FeBz<sup>-</sup> (respectivamente) y fueron obtenidos usando BPW91.

Las estructuras de los complejos HS de Fe se exhiben en la Figura 9 y destaca el hecho de que todas las especies presentan una estructura C<sub>6v</sub>, por lo cual resultan ser muy similares. Por ejemplo, los complejos <sup>3</sup>FeBz [Figuras 9a y 9b] muestran una distancia promedio en los enlaces C–C de 1.428/1.434 Å, además el átomo de hierro se encuentra a 1.52/1.48 Å por arriba del anillo de benceno. Estos datos concuerdan con los resultados de otros trabajos en los que se utilizan varios funcionales y bases [33, 46, 53, 55, 57], incluidos B3LYP [46] y BPW91. [53, 55, 57] Los estructuras de los cationes <sup>4</sup>FeBz<sup>+</sup> [Figura 9c] muestran un incremento de la distancia M–R (1.66/1.59 Å), así como una pequeña disminución en la distancia de los enlaces C–C, (0.008/0.006 Å). Estas distorsiones, en comparación con las descritas para los cationes anteriores, resultan menores si consideramos que son los

únicos cambios estructurales que se producen al perder un electrón. Los resultados están de acuerdo con otros estudios teóricos. [43, 44, 45, 53, 55, 57] Sin embargo, en ciertos casos [2, 35, 45] se ha reportado una estructura  $C_{2V}$  para el cuádruplete, la cual muestra una distancia M–R mayor a la determinada aquí (1.81–1.83 Å), lo que llevó a considerar dicha simetría; no obstante, la optimización de este complejo conduce al mismo resultado obtenido. Para el anión  $FeBz^-$  [Figura 9d] también se encontró un estado GS  $M=4$ , en el que los enlaces C–C disminuyen su longitud en comparación con los complejos neutros (0.003/0.004 Å), además, la distancia M–R presenta un aumento menor que el observado en los cationes, 1.60/1.54 Å. Otros estudios confirman los resultados obtenidos en este trabajo. [33, 53, 55, 57]

El estado basal del complejo  $CoBz$  es un doblete que presenta una estructura  $C_{2V}$  [Figuras 10a y 10b] en la que la distancia M–R es de 1.53/1.48 Å, muy similar a la de las especies  $FeBz$  y  $NiBz$  aunque no tengan el mismo tipo de simetría. Además, el ángulo  $\alpha$  que sirve para establecer la distorsión del anillo muestra un valor próximo a  $180^\circ$ , debido a ello no se considera realmente plano. No obstante, la estructura tiene las características esperadas para una simetría  $C_{2V}$ , es decir: dos enlaces C–C más largos, al igual que dos enlaces Co–C algo más grandes que los otros. Es probable que las pequeñas diferencias en los distintos enlaces sean la explicación para la ligera distorsión del anillo. A partir de esto se puede decir que una desviación en el ángulo  $\alpha$  no permite distinguir los diferentes tipos de estructuras, como si es posible hacer al examinar la distribución de cargas NBO. La multiplicidad del estado basal ha sido validada en otros estudios [46, 55] y se ha obtenido una estructura  $C_{2V}$  cuando no se restringen los cálculos. [53, 62] Los resultados para  $CoBz^+$  tienen una estructura  $C_{6V}$  para un estado triplete, los enlaces C–C se vuelven más cortos (0.005/0.008 Å) y la distancia M–R aumenta a 1.65/1.57 Å. Estos datos están de acuerdo con los resultados reportados en otros trabajos; [43–45, 53, 55] no obstante, algunos estudios con B3LYP hallaron una estructura  $C_{2V}$  para el triplete. [2, 35, 47] Las cargas NBO obtenidas para este caso muestran una leve variación en dos de los carbonos (0.001e), que podrían indicar una distorsión  $C_{6V} \rightarrow C_{2V}$ . Para el anión  $CoBz^-$  se encontró un triplete de estructura  $C_{2V}$ , los enlaces C–C disminuyen en comparación a las especies neutras, 0.002/0.004 Å, y la distancia M–R incrementa a 1.59/1.53 Å, aunque resulta menor que la de los cationes. Los resultados reportados para este complejo concuerdan con los datos descritos. [55, 60]

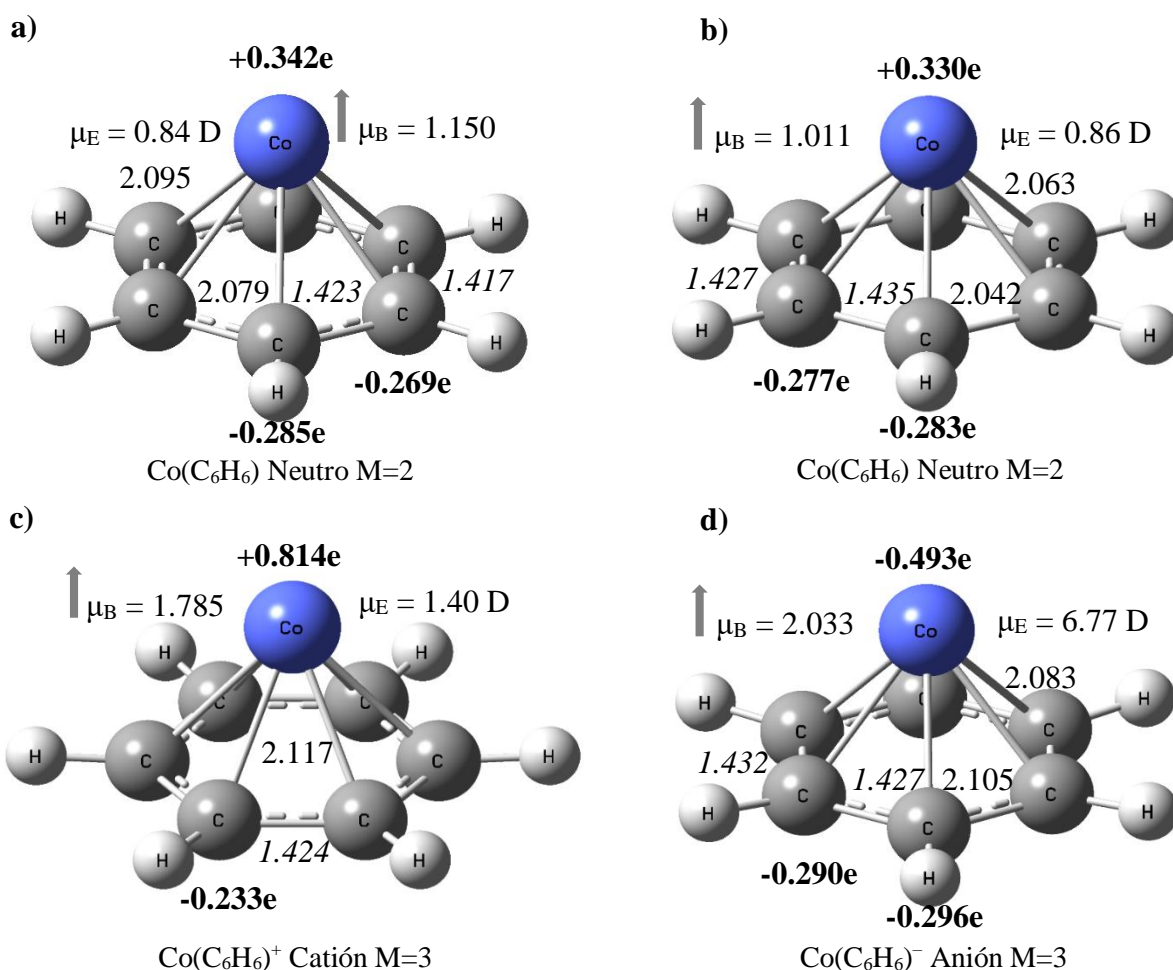


Figura 10. Estructuras de mínima energía de las especies MBz de Cobalto: a) <sup>2</sup>CoBz fue hallado utilizando el funcional B3LYP. b) <sup>2</sup>CoBz se encontró con el funcional BPW91. c) y d) corresponden a <sup>3</sup>CoBz<sup>+</sup>/<sup>3</sup>CoBz<sup>-</sup> (respectivamente) y fueron obtenidos usando BPW91.

Para el complejo NIBz se determinó un estado singlete que exhibe una estructura tipo C<sub>6v</sub> [Figuras 11a y 11b], en la cual se encontró una variación promedio en los enlaces C–C de 0.030/0.031 Å, así como una distancia M–R de 1.53/1.49 Å. Los valores de estos parámetros son muy parecidos a los obtenidos para los compuestos neutros de Fe y Co, en especial la distancia M–R, a pesar de que el número de electrones va creciendo. Las longitudes de los enlaces C–C revelan una pequeña disminución de Fe a Ni, esto podría deberse a un debilitamiento de la interacción metal–benceno, ya que en estos complejos existe una ocupación sucesiva de los OM de antienlace. [Fig. 4] Los resultados obtenidos para el catión NiBz<sup>+</sup> [Fig. 11c] señalan un estado GS doblete, el cual exhibe una simetría C<sub>2v</sub> que se caracteriza por mostrar una leve desviación de la planaridad (3/4°), asimismo,

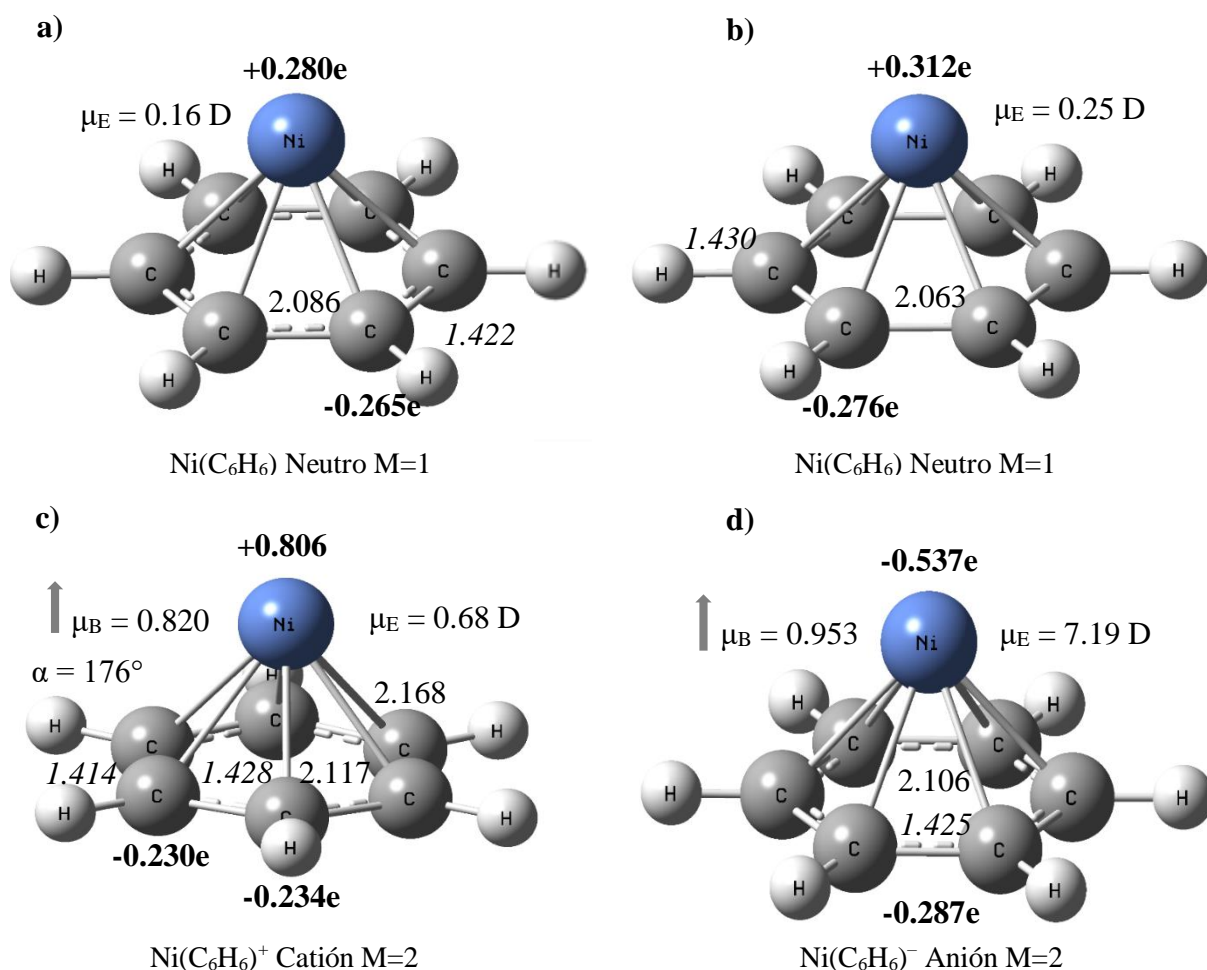


Figura 11. Estructuras de mínima energía para los complejos MBz de Níquel: a) <sup>1</sup>NiBz fue hallado empleando el funcional B3LYP. b) <sup>1</sup>NiBz se encontró con el funcional BPW91. c) y d) corresponden a <sup>2</sup>NiBz<sup>+</sup>/<sup>2</sup>NiBz<sup>-</sup> (respectivamente) y fueron obtenidos usando BPW91.

los enlaces C–C disminuyen 0.008/0.007 Å en relación a la especie neutra, mientras que la distancia M–R aumenta más que en las especies FeBz<sup>+</sup> y CoBz<sup>+</sup> (1.74/1.63 Å). Para el complejo <sup>2</sup>NiBz<sup>-</sup> [Figura 11d] se determinó una estructura C<sub>6v</sub> en la que los enlaces C–C son más cortos en comparación con las especies neutras, (0.007/0.005 Å), y la distancia M–R en este caso aumenta ligeramente a 1.59/1.55 Å, un valor intermedio entre neutros y cationes. Estos resultados están de acuerdo con los datos reportados para NiBz, [13, 39, 53, 55, 58, 67], NiBz<sup>+</sup> [35, 36, 44, 45, 55] y el anión NiBz<sup>-</sup> [53, 55] Además, para este último se consideró la optimización de una estructura tipo C<sub>2v</sub> (η<sup>1</sup>: M···H) similar a la estructura de CuBz<sup>-</sup>, la cual se encontró a +0.825/+0.476 eV del resultado alcanzado con B3LYP/BPW91, dicha estructura ha sido obtenida por Flores *et al.* [55], por lo que no es el verdadero estado GS.

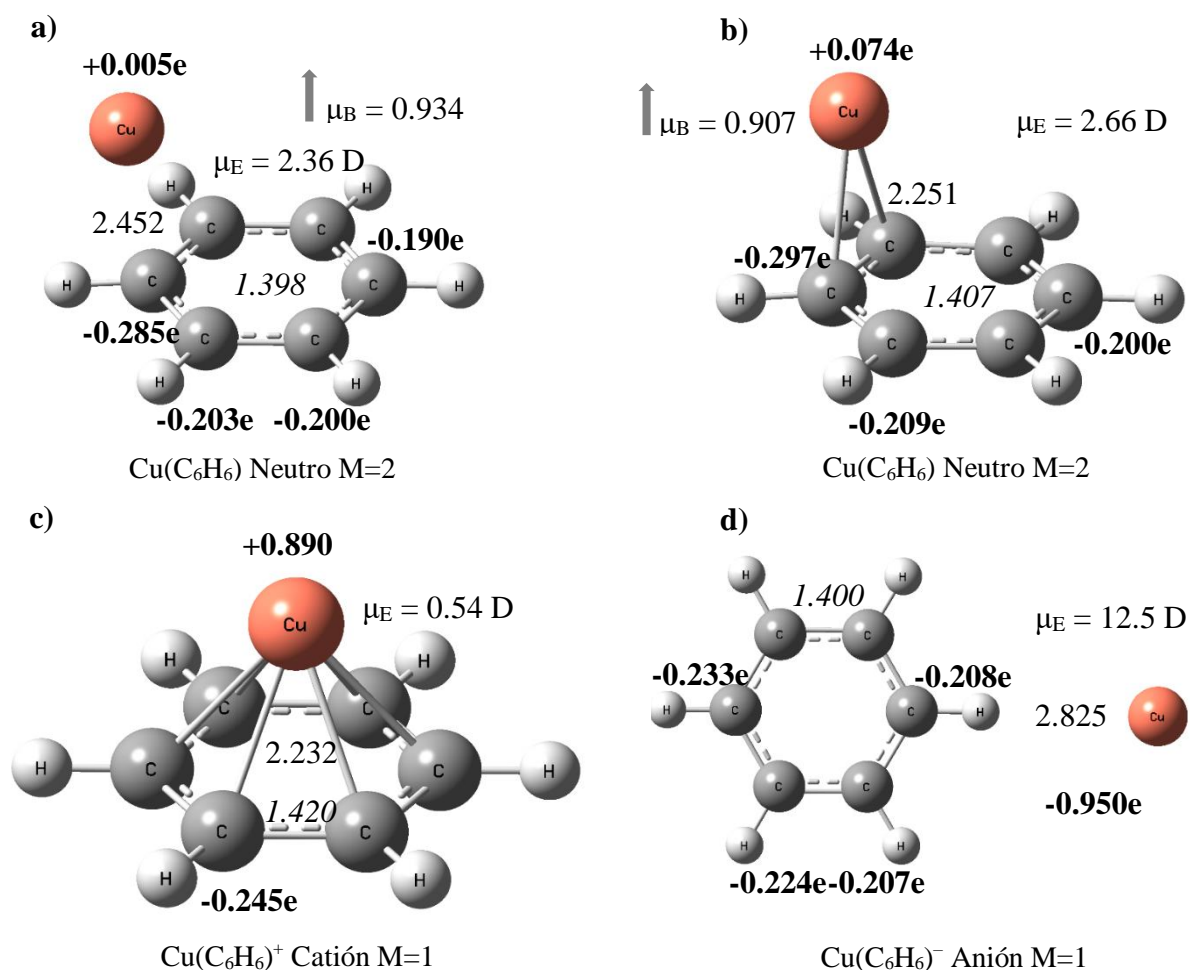


Figura 12. Estructuras de mínima energía para las especies MBz de Cobre: a) <sup>2</sup>CuBz fue hallado empleando el funcional B3LYP b) <sup>2</sup>CuBz se encontró con el funcional BPW91 c) y d) corresponden a <sup>1</sup>CuBz<sup>+</sup>/<sup>1</sup>CuBz<sup>-</sup> (respectivamente) y fueron obtenidos usando BPW91.

Las estructuras de los estados GS de los complejos <sup>1</sup>CuBz no pueden describirse a partir de los tipos de simetría que se han comentado anteriormente (C<sub>6v</sub> y C<sub>2v</sub>), ya que el metal no está localizado sobre el eje C<sub>6</sub> del benceno, por lo cual presentan una menor simetría. En este complejo el átomo de cobre se encuentra desplazado hacia uno de los lados del ligando, concretamente entre dos carbonos y sobre uno de los enlaces C–C del anillo. En la estructura obtenida con B3LYP [Fig. 12a] la distancia M–R es tan grande que no existe un enlace entre el Cu y el carbono más próximo, que está a 2.452 Å. En cambio, los resultados del funcional BPW91 [Fig. 12b] exhiben dos enlaces Cu–C, ya que el metal se encuentra más cerca del anillo en esta estructura, 2.99/2.58 Å. La variación media de los enlaces C–C revelan un leve aumento en relación a la estructura del benceno, 0.006/

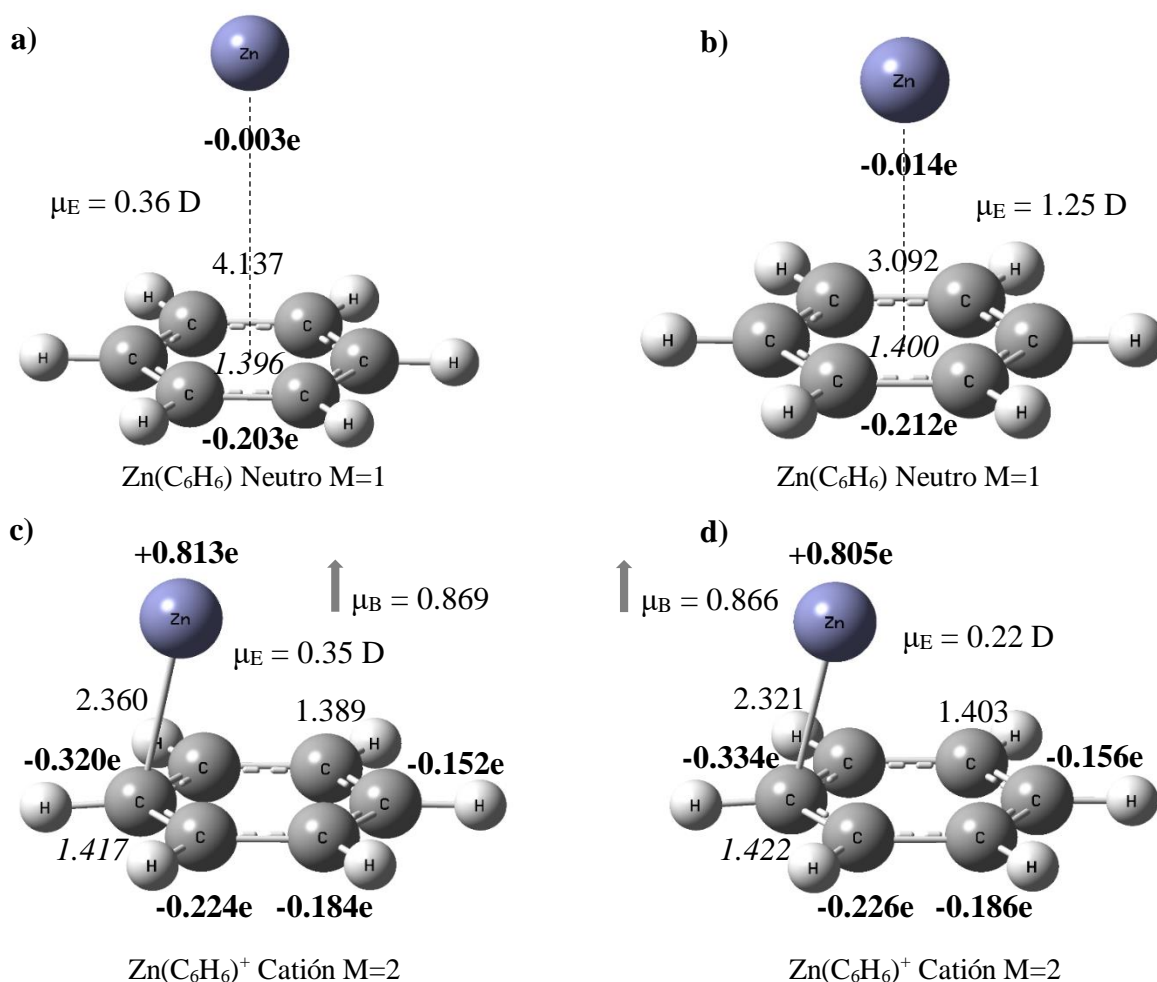


Figura 13. Estructuras de mínima energía para los complejos MBz de Zinc: a)  $^1\text{ZnBz}$  fue hallado empleando el funcional B3LYP. b)  $^1\text{ZnBz}$  se encontró con el funcional BPW91. c) y d) corresponden a los cationes  $^2\text{ZnBz}^+$ , que fueron obtenidos usando BPW91 y B3LYP.

0.008 Å. Estos datos hacen evidente que la interacción M-L para este elemento es débil. Para los cationes  $^1\text{CuBz}^+$  [Fig. 12c] se encontró una estructura  $\text{C}_{6v}$ , en la cual los enlaces C-C reflejan un incremento (0.013 Å en ambos casos) con respecto a la especie neutra; además, la distancia M-R disminuye a 1.85/1.72 Å cuando se extrae un electrón. El anión  $^1\text{CuBz}^-$  [Fig. 12d] también posee una estructura diferente a la geometría tipo HS, en este caso el Cu está situado a un lado del anillo, estando más cerca de uno de los átomos de hidrógeno del benceno, por lo cual se establece una interacción de largo alcance de tipo no covalente ( $\text{M}\cdots\text{H}$ ), con una distancia de 2.825 Å. Esta geometría es producida debido a la fuerte repulsión entre el anión  $\text{Cu}^-$  y el sistema  $\pi$ .<sup>[55]</sup> Estos resultados coinciden con otros estudios;<sup>[35, 43–46, 64]</sup> sin embargo, no se cuenta con información para  $\text{CuBz}$  y  $\text{CuBz}^-$ .



Los complejos  $^1\text{ZnBz}$  se forman a partir de interacciones de largo alcance entre el metal y la molécula de benceno. Las estructuras alcanzadas para este sistema presentan una distancia M–R demasiado grande, 4.14/3.09 Å [Figuras 13a y 13b]; sin embargo, se encontró un incremento mínimo en la longitud promedio de los enlaces C–C para ambas estructuras (0.004/0.001 Å), y si bien no muestran distorsiones de otra índole, esto podría ser un indicativo de una interacción débil entre el átomo de zinc y el benceno, ya que los valores descritos son comparables a la de otros complejos débilmente unidos como  $\text{CrBz}$  y  $\text{CuBz}^-$ . Los resultados obtenidos para  $^2\text{ZnBz}^+$  [Figuras 13c y 13d] tienen una estructura tipo  $C_s$ , en la que los enlaces C–C aumentan su longitud (0.009 Å con ambos funcionales) y la distancia M–R disminuye notablemente (2.50/2.48 Å), lo que representa una mejoría en la interacción al extraer un electrón, pues el catión posee una configuración electrónica que no es de tipo capa cerrada. No se alcanzaron resultados para la especie  $\text{ZnBz}^-$  pues la optimización en este caso producía una separación entre el metal y el ligando bastante grande, y la energía absoluta se aproximaba al valor de la asíntota  $E[\text{M}] + E[\text{Bz}]$ . Además, ya que el Zn tiene ocupados los OA 4s y 3d difícilmente admite la adición de otro electrón.

Después de realizar una descripción de los resultados de cada especie, ahora se listan un conjunto de observaciones generales para las estructuras de los complejos MBz:

a) Los complejos de Fe son los únicos que muestran una simetría  $C_{6v}$  para todas las especies calculadas, (neutro, catión y anión). Mientras que, Ti y Co presentan un cambio  $C_{2v} \rightarrow C_{6v}$  cuando se pierde un electrón produciendo el complejo catiónico y vuelven a la estructura  $C_{2v}$  si en lugar de ello se añade otro electrón para formar el respectivo anión. Las especies de Ni sufren la variación contraria ( $C_{6v} \rightarrow C_{2v}$ ) en la estructura del complejo neutro con respecto a la del catión y vuelven a la simetría  $C_{6v}$  cuando se obtiene el anión. Los complejos de Cr solo muestran un cambio de este tipo durante la formación del anión  $\text{CrBz}^-$ , puesto que  $\text{CrBz}$  y  $\text{CrBz}^+$  presentan una simetría  $C_{6v}$ . Para los complejos de V y Mn la situación resulta más complicada debido a la diferencia de multiplicidad del estado basal, ya que se determinaron estructuras  $C_{2v}$  para los estados de alto espín y simetrías  $C_{6v}$  para los complejos de bajo espín que se encontraron utilizando el funcional BPW91. Por tanto, las especies neutras  $^2\text{VBz}$  y  $^4\text{MnBz}$  exhiben un cambio  $C_{6v} \rightarrow C_{2v}$  en relación al catión de bajo espín determinado usando el funcional BPW91, es decir,  $^3\text{VBz}^+$  y  $^5\text{MnBz}^+$ .

- b) Los resultados de las especies HS que presentan una diferente multiplicidad para el estado basal, dependiendo del funcional empleado, señalan que: al complejo de mayor espín le corresponde una mayor distancia M–R, en comparación con aquellos complejos de menor multiplicidad ( $^2\text{VBz}$ ,  $^4\text{MnBz}$ ,  $^3\text{VBz}^+$  y  $^5\text{MnBz}^+$ ), en los que el metal se encuentra más cerca del anillo de benceno y produce una mayor distorsión de los enlaces C–C.
- c) En la serie de metales de transición temprana, (Ti–Cr), es posible apreciar que la distancia M–R para las especies neutras aumenta con la carga nuclear, o también con el número de electrones, (con la excepción de  $^2\text{VBz}$ , BPW91). Esto mismo se observó para los cationes, sin considerar el compuesto de BS  $^3\text{VBz}^+$ . Teniendo en cuenta esta distancia es posible conferir una mayor estabilidad a la especie  $\text{VBz}^-$ , en comparación con los otros aniones de la misma serie ya que presenta una distancia M–R menor a la que muestran las complejos neutras e iónicas de estos metales. Para los complejos HS de Fe, Co y Ni, los resultados obtenidos para las distancias metal–benceno son muy parecidas utilizando ambos funcionales pues los valores logrados están dentro en un rango de 1.48–1.66 Å.
- d) Para los complejos de Ti, V, Mn, Fe, Co y Ni, se encontró que al formar la especie catiónica la distancia M–R aumenta con respecto al neutro, mientras que para Cr y Cu la distancia disminuye. Estas observaciones se relacionan con la configuración electrónica de los metales, en vista de que Cr y Cu son los únicos que poseen el orbital 4s semilleno, ( $4s^13d^5$  y  $4s^13d^{10}$ , respectivamente). La adición de un electrón para formar el anión  $\text{CuBz}^-$  produce una repulsión metal–benceno comparable a la que tiene el complejo  $\text{ZnBz}$ , pues para estos sistemas el correspondiente compuesto catiónico presenta una mejoría en la interacción con el benceno, lo que se aprecia en la distancia M–R puesto que resulta ser bastante menor en comparación con la que se alcanzó para las especies  $\text{ZnBz}$  y  $\text{CuBz}$ .
- e) Por último, existe una relación en las variaciones de las longitudes de los enlaces C–C con la distancia M–R pues la desviación de estos enlaces, que está en un rango de 0.001–0.040 Å con respecto al valor del benceno en su forma aislada, tiende a ser mucho mayor a medida que la separación entre el átomo metal y el anillo disminuye. Esto puede verse claramente en los compuestos de bajo espín, en cuyo caso la distancia promedio de los enlaces C–C aumenta notablemente ya que presentan una menor distancia M–R.



### 6.2.2. Propiedades Electrónicas de los Complejos MBz

En esta sección se revisan los resultados de las distintas propiedades que fueron obtenidas mediante los cálculos de la estructura electrónica de los compuestos HS, entre las que se consideraron: la distribución de carga en el complejo, el momento dipolar y el momento magnético, al igual que los orbitales moleculares HOMO y LUMO, los cuales se presentan en el Anexo II–1. Por otra parte, las cargas que se muestran en las Figuras 5–13 han sido calculadas por medio del análisis de poblaciones NBO desarrollado por A. E. Reed y F. Weinhold.<sup>[90, 91]</sup> El uso de dicho esquema de análisis es preferible por sobre las poblaciones obtenidas por el método de Mulliken, pues para este enfoque se conocen ciertas limitaciones, por ejemplo, las cargas atómicas son bastantes sensibles al conjunto base que es empleado.<sup>[90]</sup> En las estructuras de los estados GS de los complejos se han colocado las cargas del átomo metálico ( $Q_M$ ) y de los átomos de carbono que representan la distribución de carga en el anillo de benceno. Como puede verse en dichas estructuras, existe una distribución de carga homogénea en todos los carbonos que se relaciona con una estructura  $C_{6V}$ ; mientras que, los complejos que presentan una simetría  $C_{2V}$  exhiben cuatro átomos de carbono con una carga diferente de la que poseen los otros dos, siendo mayor la carga de los carbonos que se encuentran más cerca del átomo de metal. Estas distribuciones fueron consideradas como una forma de diferenciar estas dos estructuras.

Las especies como  $CuBz$  y  $ZnBz^+$ , que tienen una estructura distinta a la del resto de complejos, presentan una distribución de carga en la cual los átomos de carbono más cerca del metal contienen una mayor carga y esta disminuye para los átomos siguientes, de esta forma, el carbono más lejano tiene la menor cantidad de carga, [Figuras 12 y 13]. Para el complejo  $CuBz^-$  la carga negativa se distribuye del lado opuesto al sitio donde se da la interacción con el metal, mientras que los átomos de hidrógeno de la unión  $M \cdots H$  poseen una mayor carga positiva que los del lado opuesto, mostrando que la interacción en este caso es del tipo ion–dipolo inducido. La unión del átomo metálico con la molécula de benceno conduce a una mayor polarización de los enlaces C–H, ya que los hidrógenos donan una cierta parte de su densidad electrónica, dado que exhiben una deficiencia de carga con respecto al valor que tienen en el benceno. Dicha deficiencia es mayor cuando

se forma el catión  $\text{MBz}^+$  que la existente en el neutro; en cambio, para las especies  $\text{MBz}^-$  solo una pequeña parte de la carga adicional es distribuida en estos átomos. A pesar de que las cargas de los hidrógenos no se exponen en las estructuras GS's, estas presentan las características de la distribución que ha sido encontrada para los átomos de carbono.

Las cargas obtenidas se emplearon para la comprensión cualitativa de los efectos de transferencia de carga (**TC**) vistos en algunos sistemas. Por ejemplo, en la Figura 14a se presenta una gráfica que muestra los valores calculados para las cargas  $Q_M$  a lo largo de la serie de complejos MBz, de Ti-Zn, en la cual se puede notar que los metales tienen por lo general una carga positiva, de manera que, la suma de cargas en el benceno ( $Q_{\text{Bz}}$ ) permite equilibrar la carga total del complejo. Por tanto, existe un excedente de carga en el anillo que incorporan los átomos de carbono y esto provoca la distorsión de los enlaces C-C. La TC del metal al benceno en las especies neutras MBz es mayor para los metales Ti y V, mientras que, para CrBz esta cantidad es muy pequeña debido en parte a la gran distancia M-R. En algunos casos se observó una pequeña donación de carga del ligando hacia el átomo metálico, como ocurre en ZnBz (0.004/0.014 e). Para las especies de Fe, Co, Ni y Cu, la TC hacia el benceno va disminuyendo al avanzar en dicha serie, con esto el carácter covalente de la interacción M-Bz va perdiendo importancia y las interacciones electrostáticas se vuelven más relevantes para la unión de los complejos. Los resultados descritos revelan que en varios casos el anillo de carbono tiene la capacidad de absorber parcialmente electrones de los metales, pese a que el ligando tiene una AE negativa. <sup>[55]</sup>

Cuando se remueve un electrón de los complejos MBz para formar el catión  $\text{MBz}^+$  este es extraído generalmente del metal, ya que la mayor parte de la carga positiva está localizada en el metal, con valores superiores a +0.80 e en todos los casos, [Figura 14b]. Esto se debe a que la energía de ionización de estos metales (6.82–7.73 eV) resulta ser menor que la EI de la molécula de benceno, (9.24 eV). Por otra parte, para los complejos aniónicos gran parte de la carga que involucra el electrón adicional está distribuida entre los carbonos del anillo y conforme se avanza en la serie Ti-Cu el átomo metálico muestra una mayor cantidad de la carga negativa del anión, hasta que en el complejo  $\text{CuBz}^-$  casi toda la carga adicional está presente en el metal, contrastando con el caso del  $\text{TiBz}^-$ , en el cual toda la carga extra se distribuye entre los átomos del anillo de benceno, [Fig. 14c].

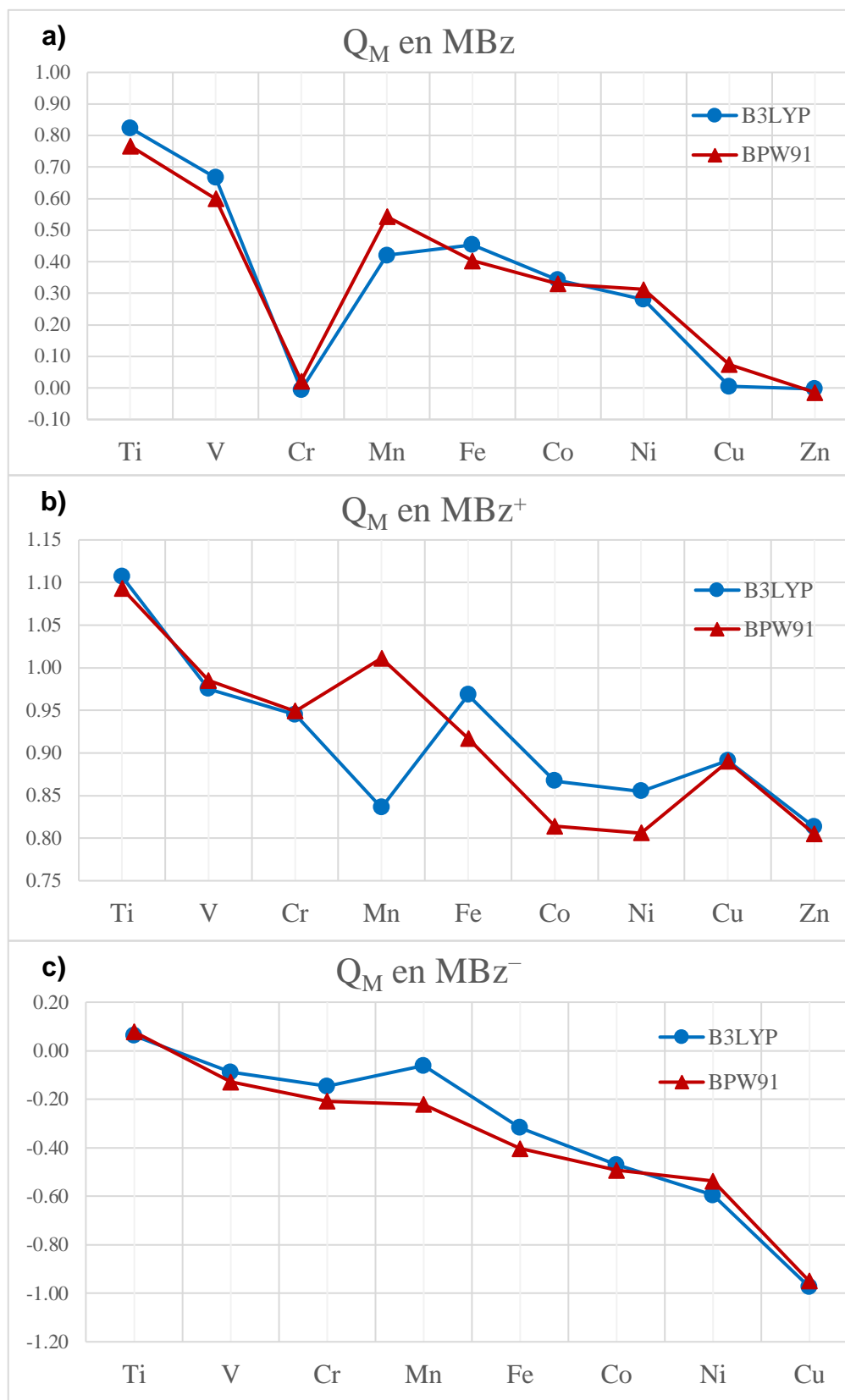


Figura 14. Cargas NBO sobre el átomo metálico: a) Neutros, b) Cationes y c) Aniones

El dipolo eléctrico es una propiedad relevante para los compuestos *half-sandwich* debido a su estructura con forma de 'T' (*T-Shape*), pues para algunas especies MBz ha sido posible determinar experimentalmente su magnitud. [37, 39] Estas mediciones pueden servir como un enfoque alternativo para diferenciar las estructuras de estos complejos en formas simétricas o asimétricas. [37] Por ejemplo, para el complejo TiBz se determinó un dipolo de  $2.4 \pm 0.3$  D, [37] cercano al valor encontrado con el funcional BPW91 (2.5 D), lo que podría indicar una estructura asimétrica. En cambio, para las especies CoBz y NiBz se ha medido un momento dipolar  $< 0.7$  D, lo que corresponde a una estructura simétrica o casi simétrica como en el caso de CoBz. [37] Los resultados muestran cierta semejanza con otros valores teóricos reportados: Dugourd *et al.* [39] hallaron un dipolo de 2.79 D para  $^4\text{VBz}$  y para  $^1\text{NiBz}$  un valor de 0.49 D, usando el método MRCI. [39] H. Li *et al.* [51] reportan dipolos de 3.2, 4.3 y 1.2 D, para los complejos  $^3\text{TiBz}$ ,  $^2\text{VBz}$  y  $^7\text{CrBz}$ , empleando B3LYP.

El momento dipolar eléctrico ( $\mu_E$ ) de las especies HS se exhiben en las estructuras basales de la sección anterior, encontrando dipolos en todos los compuestos calculados. En los complejos neutros MBz la dirección del momento dipolar va del anillo de benceno hacia el átomo de metal, lo que está de acuerdo con la TC  $\text{M}^{\delta+} \rightarrow \text{Bz}^{\delta-}$  que se observó en estas especies. Aunque también cabe decir que en algunos casos la dirección del dipolo se invierte, como ocurre para  $^7\text{CrBz}$ ,  $^6\text{MnBz}$ ,  $^2\text{CuBz}$  y  $^1\text{ZnBz}$ , lo que puede atribuirse a la gran separación entre el metal  $\text{M}^{\delta+}$  y el ligando  $\text{Bz}^{\delta-}$ , en vez de la TC que llega a ser casi cero. [51] Además, para las especies de V y Mn se puede notar que los complejos de bajo espín presentan un mayor dipolo que sus contrapartes de alto espín. Para los complejos cargados se tienen dipolos más grandes que las especies neutras, dado que el exceso o deficiencia de carga contribuye a la magnitud de este. En los aniones el momento dipolar está orientado del metal al benceno, en todos los casos, y poseen una mayor magnitud en comparación con sus respectivas especies neutras y catiónicas, debido a que la carga extra se distribuye de forma no homogénea entre el anillo de benceno y el anión metálico. La propensión a producir un momento dipolar grande en los complejos MBz para algunos metales indica que la interacción orbital de transferencia de electrones entre el átomo de metal y la molécula de benceno juega un papel importante en el origen de estos dipolos, junto a la influencia de otros factores como la distancia M-R y la simetría del sistema. [37]

Las propiedades magnéticas de los complejos HS se encuentran relacionadas con el momento magnético de los átomos metálicos ( $\mu_B$ ) en estos sistemas, por lo que se usó la densidad de espín obtenida mediante el análisis de poblaciones NBO para calcular este parámetro, ya que en este caso la densidad de espín en el metal representa una medida del comportamiento paramagnético del complejo. En las estructuras de los estados GS's se pusieron los valores del momento magnético de los metales, en donde por convención la fecha  $\uparrow$  significa que existe una mayor densidad de espín  $\alpha$  (alfa). Además, al relacionar el número de electrones desapareados con la multiplicidad de espín a través de  $M - 1 = 2S$  (donde S es el espín total) se obtiene un valor aproximado para el momento magnético de espín de los estados GS de los complejos HS, por ejemplo: un estado singulete posee el mismo número de electrones con espín  $\alpha$  y  $\beta$  por lo que no tienen momento magnético. Un doblete tiene un electrón no apareado y por esto la magnitud de  $\mu_B$  sería  $\leq 1$ , mientras que para un triplete  $\mu_B \leq 2$ . Al comparar estos valores con las multiplicidades GS's de los átomos metálicos se pueden observar algunos cambios en sus propiedades magnéticas.

El momento magnético de los complejos  $^3\text{TiBz}$  y  $^7\text{CrBz}$  presenta un valor cercano al que tiene el respectivo estado GS del átomo libre, es decir, las propiedades magnéticas del metal se ven disminuidas en el caso del Titanio (1.77/1.67  $\mu_B$ ), y casi inalteradas para el átomo de Cr que exhibe valores cercanos a  $6\mu_B$ , (5.99/5.92  $\mu_B$ ). En los complejos  $^4\text{VBz}$  y  $^6\text{MnBz}$  (de alto espín) se da un aumento del momento magnético con respecto al estado de espín de los átomos aislados. Los metales Fe, Co y Ni, muestran una disminución en la multiplicidad de espín para las especies MBz en comparación con el respectivo estado basal de los átomos debido a la promoción de electrones desde un orbital **s** al orbital **d** propiciada por la influencia de la molécula de benceno. <sup>[39]</sup> Igualmente, la ionización de un electrón 4s o la adición de un electrón para formar el respectivo complejo  $\text{MBz}^+/\text{MBz}^-$  produce una disminución en el estado de espín para muchos de los sistemas de estudio. En los compuestos NiBz y ZnBz no se halló momento magnético ya que se correlacionan con estados electrónicos en los que el metal exhibe una configuración tipo capa cerrada ( $3d^{10}$  y  $4s^23d^{10}$ , respectivamente), esto mismo ocurre para las especies  $\text{CuBz}^+$  y  $\text{CuBz}^-$ . Por último, para el complejo  $^2\text{CuBz}$  se obtuvieron momentos magnéticos próximos a 1.0 (0.93/0.91  $\mu_B$ ), en correspondencia con el estado  $M=2$  del átomo de Cu en su forma libre.

Los cationes  $MBz^+$  generalmente cuentan con momentos magnéticos con un valor por debajo del número de electrones no apareados, por ejemplo, en el caso de  ${}^4TiBz^+$  la densidad de espín en el átomo de  $Ti^+$  es  $2.5/2.41 \mu_B$  y para  ${}^6CrBz^+$  se hallaron valores de  $4.84/4.76 \mu_B$ , esto quiere decir que la ionización del electrón produce una disminución de las propiedades magnéticas de los cationes, pese a que estos presentan multiplicidades iguales a los estados basales de los cationes metálicos, con excepción de los complejos de bajo espín ( ${}^3VBz^+ / {}^5MnBz^+$ ) y del catión  ${}^4FeBz^+$  que sufre una disminución de su estado de espín con respecto al estado  ${}^6Fe^+$ , ya que en este complejo el átomo de hierro muestra una configuración próxima a  $3d^7$ . En los aniones  $MBz^-$  el momento magnético resulta ser un poco mayor que el número de electrones desapareados para los elementos de la serie V-Co. Por ejemplo, para la especie  ${}^6CrBz^-$  se tienen valores de  $5.4/5.1 \mu_B$ , mientras que para  ${}^3CoBz^-$  se obtuvieron momentos magnéticos de  $2.27/2.0 \mu_B$ . En cambio, el complejo aniónico  ${}^2TiBz^-$  exhibe una disminución de la multiplicidad de espín en relación al estado basal del correspondiente anión metálico ( ${}^4Ti^-$ ). Esto mismo ocurre para las especies de vanadio y manganeso,  ${}^3VBz^-$  ( ${}^5V^-$ ) y  ${}^5MnBz^-$  ( ${}^7Mn^-$ ), que tienen una menor multiplicidad.

La configuración electrónica de los compuestos  $MBz$  fue determinada mediante la inspección de los orbitales moleculares de cada una de las especies, a través del examen de las características físicas de estos y la información obtenida por medio del análisis de poblaciones NBO. Gracias a esto fue posible inferir la naturaleza de los OM's y establecer las configuraciones electrónicas que están en la Tabla 4, usando como base el diagrama de orbitales de la Figura 4. A partir de dichas configuraciones se pueden explicar muchos de los resultados descritos en la sección anterior, al igual que las tendencias observadas en los parámetros energéticos que se abordan en la siguiente sección. Por otro lado, los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO que están en el Anexo II corresponden a los resultados alcanzados con el funcional BPW91 cuando la multiplicidad de espín del estado GS es la misma que se halló con B3LYP. En cambio, para aquellos complejos en los que se encontraron dos multiplicidades diferentes se muestran ambos resultados. Los orbitales en todos los casos pertenecen a los complejos neutros y se presentan los OM's relativos a una ocupación de espín  $\alpha$  en las especies de multiplicidad singulete, así como las ocupaciones del espín  $\alpha$  y del  $\beta$  en los complejos que tienen un GS diferente de  $M=1$ .

| MBz               | Neutro   | -1e   | Catión   | +1e   | Anión  |
|-------------------|--|-------|--|-------|--|
| <sup>3</sup> TiBz | 3de <sub>2</sub> <sup>3</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup>  | HOMO↓ | 3de <sub>2</sub> <sup>2</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup>  | LUMO↓ | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup>  |
| <sup>4</sup> VBz  | 3de <sub>2</sub> <sup>3</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>1*</sup>                               | HOMO↓ | 3de <sub>2</sub> <sup>2</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>1*</sup>                               | LUMO↑ | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 4sa <sub>1</sub> <sup>1</sup>                                |
| <sup>2</sup> VBz  | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup>  | HOMO↓ | 3de <sub>2</sub> <sup>3</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup>  | LUMO↑ | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 4sa <sub>1</sub> <sup>1</sup>                                |
| <sup>7</sup> CrBz | 3de <sub>2</sub> <sup>2</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>2*</sup> 4sa <sub>1</sub> <sup>1</sup> | HOMO↑ | 3de <sub>2</sub> <sup>2</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>2*</sup>                               | LUMO↓ | 3de <sub>2</sub> <sup>3</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>2*</sup> 4sa <sub>1</sub> <sup>1</sup> |
| <sup>6</sup> MnBz | 3de <sub>2</sub> <sup>3</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>2*</sup> 4sa <sub>1</sub> <sup>1</sup> | HOMO↓ | 3de <sub>2</sub> <sup>2</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>2*</sup> 4sa <sub>1</sub> <sup>1</sup> | LUMO↑ | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>2*</sup> 4sa <sub>1</sub> <sup>1</sup> |
| <sup>4</sup> MnBz | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>2*</sup>                               | HOMO↓ | 3de <sub>2</sub> <sup>3</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>2*</sup>                               | LUMO↑ | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>2*</sup> 4sa <sub>1</sub> <sup>1</sup> |
| <sup>3</sup> FeBz | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>2</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>2*</sup>                               | HOMO↓ | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>1</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>2*</sup>                               | LUMO↑ | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>2</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>2*</sup> 4sa <sub>1</sub> <sup>1</sup> |
| <sup>2</sup> CoBz | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>2</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>3*</sup>                               | HOMO↓ | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>2</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>2*</sup>                               | LUMO↑ | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>2</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>3*</sup> 4sa <sub>1</sub> <sup>1</sup> |
| <sup>1</sup> NiBz | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>2</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>4*</sup>                               | HOMO  | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>2</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>3*</sup>                               | LUMO  | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>2</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>4*</sup> 4sa <sub>1</sub> <sup>1</sup> |
| <sup>2</sup> CuBz | —————  | HOMO↑ | 3de <sub>2</sub> <sup>4</sup> 3da <sub>1</sub> <sup>2</sup> 3de <sub>1</sub> <sup>4*</sup>                               | LUMO↓ | —————  |

Tabla 4. Configuración electrónica cualitativa de los complejos MBz, MBz<sup>+</sup> y MBz<sup>-</sup>. Las configuraciones electrónicas están basadas en el diagrama de OM's de la Figura 4. Los orbitales HOMO y LUMO se presentan en el Anexo II, [Figura AII-1a y Figura AII-1b].

Teniendo presente esta información es posible entender por qué la ionización del complejo <sup>3</sup>TiBz produce un incremento de la distancia M-R, a pesar de que el catión Ti<sup>+</sup> es de menor tamaño en comparación con el átomo neutro, pues el electrón que se extrae (HOMO↓) proviene de un OM de enlace. En el caso del anión <sup>2</sup>TiBz<sup>-</sup> el electrón adicional se encuentra en el orbital LUMO↓ (3de<sub>2</sub>), lo cual causa un leve incremento en la distancia M-R, pues aunque los orbitales de enlace 3de<sub>2</sub> están completamente ocupados, el mayor tamaño del anión y la repulsión con el sistema π del ligando hacen que la distancia M-R sea algo mayor que la del complejo neutro. El tipo de estructura que exhibe cada especie también se relaciona con la configuración del sistema, por ejemplo: una ocupación parcial de los orbitales 3de<sub>2</sub> o 3de<sub>1</sub><sup>\*</sup> (por uno o tres electrones) conduce a una distorsión de tipo Jahn-Teller hacia una simetría C<sub>2v</sub>, como se puede apreciar en <sup>4</sup>VBz y en otras especies que muestran una configuración similar. Mientras que una configuración de capa cerrada, o la presencia de dos electrones en estos OM's, mantiene la degeneración del sistema y por ello los complejos con una configuración de este tipo manifiestan una estructura C<sub>6v</sub>.

Los cambios que se producen al ionizar o agregar un electrón, tanto en la distancia M-R como en la simetría que presenta su estructura, pueden explicarse a partir de estas configuraciones y considerando también la naturaleza del orbital desde el cual se realiza

la extracción o adición de este electrón. Además, se encontró que una ocupación máxima de  $4e$  en el orbital  $3d_{e_2}$  da lugar a una fuerte interacción de enlace entre el átomo metálico y el anillo, lo que se refleja en una menor distancia M–R. Esto explica por qué en el anión  ${}^3V\text{Bz}^-$  la distancia M–R es más corta en comparación con la que presentan los complejos  ${}^4V\text{Bz}$  y  ${}^{5/3}V\text{Bz}^+$ . Asimismo, para  $\text{CrBz}$  la adición de un electrón en el orbital  $3d_{e_2}$  (LUMO $\downarrow$ ), que es un OM enlazante, mejora la interacción del anión  $\text{Cr}^-$  con el ligando y produce una distorsión en el anillo hacia una estructura  $C_{2v}$ , haciendo que la distancia M–R sea menor que en las respectivas especies neutras y catiónicas. En el caso de los sistemas para los cuales se obtuvieron estados de alto y bajo espín se puede notar que las configuraciones que tienen un mayor número de electrones en los OM's  $3d_{e_2}$  corresponden a los estados BS, de modo que la interacción M–Bz es más fuerte que en el estado AS, lo que se refleja en una menor distancia M–R. como sucede por ejemplo con las especies  ${}^4\text{MnBz}/{}^6\text{MnBz}$ .

La información que provee el diagrama de orbitales de la Figura 4, al igual que las configuraciones de la Tabla 4, representan un modelo apropiado para describir y explicar las propiedades y características de los complejos MBz, al menos para la mayoría de las especies calculadas. No obstante, para los complejos de Cu y Zn (cuando ya no se tienen orbitales 3d vacíos) este modelo comienza a fallar. Además, dado que el complejo  ${}^2\text{CuBz}$  posee una geometría distinta a las estructuras de simetría  $C_{6v}$  y  $C_{2v}$ , la interpretación de sus OM's resulta ser más complicada. A pesar de esto, se encontró una cierta interacción en el orbital HOMO $\uparrow$  que parece tener algún carácter de OA 4s, aunque dada su cercanía a uno de los extremos del anillo se produce un traslape con uno de los orbitales de enlace del benceno. El complejo  ${}^1\text{CuBz}^+$  muestra una configuración de capa cerrada como en el caso de  $\text{NiBz}$ , por lo que una estructura de simetría  $C_{6v}$  es posible en esta ocasión. Para el complejo  $\text{CuBz}^-$  los orbitales HOMO $_{-2,-5}$  revelan que la interacción M $\cdots$ H se origina a causa del solapamiento del OA  $d_{z^2}$  del metal, formando OM's de enlace y antienlace con el hidrógeno. Los orbitales de  ${}^1\text{ZnBz}$  manifiestan una casi nula interacción entre el átomo de Zn y el benceno, puesto que la distancia M–R es tan grande que no hay algún traslape entre los orbitales individuales de estos, los cuales aparecen con sus respectivas formas propias, mientras que los orbitales del catión  ${}^2\text{ZnBz}^+$  muestran que la interacción entre el  $\text{Zn}^+$  y el ligando es más fuerte que la existente en  $\text{ZnBz}$ , pues la distancia M–R es menor.



### 6.2.3. Propiedades Energéticas de los Complejos MBz

En esta sección se examinan los resultados de los parámetros energéticos de las especies HS, por lo que se calcularon: la energía de ionización, la afinidad electrónica y la energía de enlace para los compuestos neutros y catiónicos. Conseguir una adecuada concordancia con las determinaciones experimentales y otros valores teóricos reportados es esencial para la valoración de los resultados alcanzados, ya que al disponer de mucha información relacionada con las propiedades energéticas de estos complejos es posible identificar algunos errores en los resultados obtenidos. Los valores calculados para estas energías se muestran en las Tablas 5 y 6, donde además son comparados los resultados alcanzados con las mediciones experimentales y los datos reportados en otros estudios.

La energía de enlace para los complejos MBz y MBz<sup>+</sup> se determinó a través de la diferencia de energías totales. Por ejemplo, la ecuación:  $(E[M^0] + E[C_6H_6]) - E[M(C_6H_6)^0]$  produce  $D_0$ ; mientras que,  $(E[M^+] + E[C_6H_6]) - E[M(C_6H_6)^+]$  da como resultado la energía de enlace para el catión ( $D_0^+$ ). En ambos casos se usaron las energías de los respectivos estados GS de los metales y las especies HS para calcular  $D_0$  y  $D_0^+$ . Las AE's adiabáticas se calcularon por medio de la diferencia de energías totales de los estados GS neutros y aniónicos. Del mismo modo, las EI's adiabáticas se calcularon mediante la diferencia de energías de los GS's neutros y catiónicos. Las energías de ionización experimentales de los complejos MBz que se presentan en la Tabla 5 provienen de un estudio realizado por Kurikawa *et al.*,<sup>[24]</sup> quienes emplearon la técnica de fotoionización y determinaron dichos valores a partir de la extrapolación lineal de la curva de eficiencia de fotoionización. Este método ha sido frecuentemente usado para medir la EI de cúmulos  $M_nBz_m$  de diferentes tamaños. No obstante, para ciertos sistemas no ha sido posible determinar con precisión el umbral de esta energía y para ciertas especies como MnBz y ZnBz no se ha efectuado una medición. En cualquier caso, las incertidumbres presentes en estas determinaciones son dadas entre paréntesis. Por otro lado, los pocos datos que se han reportado para las AE's proceden de mediciones de espectroscopía fotoelectrónica para los aniones: TiBz<sup>-</sup>, VBz<sup>-</sup> y FeBz<sup>-</sup>; así como otros estudios realizados para CoBz<sup>-</sup><sup>[30]</sup> y NiBz<sup>-</sup>,<sup>[31]</sup> pero que no contienen resultados para el compuesto  $M_1Bz_1$ , por no aparecer en sus experimentos.

| METAL     | Energía de ionización adiabática |       |                           |                        | Afinidad electrónica adiabática |       |                          |                        |
|-----------|----------------------------------|-------|---------------------------|------------------------|---------------------------------|-------|--------------------------|------------------------|
|           | B3LYP                            | BPW91 | Experimental              | Teoría <sup>[53]</sup> | B3LYP                           | BPW91 | Experimental             | Teoría <sup>[53]</sup> |
| <b>Ti</b> | 5.03                             | 5.26  | 5.10(4) <sup>[24]</sup>   | 5.00                   | 0.56                            | 0.58  | 0.85(15) <sup>[32]</sup> | 0.66                   |
| <b>V</b>  | 5.13                             | 5.59  | 5.11(4) <sup>[24]</sup>   | 5.24                   | 0.64                            | 0.67  | 0.62(7) <sup>[28]</sup>  | 0.64                   |
| <b>Cr</b> | 5.43                             | 5.47  | 5.13(4) <sup>[24]</sup>   | 5.26                   | 0.17                            | 0.56  | ---                      | 0.23                   |
| <b>Mn</b> | 5.54                             | 5.77  | ---                       | 5.96                   | 0.37                            | 0.72  | ---                      | 0.38                   |
| <b>Fe</b> | 6.09                             | 6.44  | > 6.42 <sup>[24]</sup>    | 6.17                   | 0.46                            | 0.47  | 0.46(10) <sup>[33]</sup> | 0.01                   |
| <b>Co</b> | 5.24                             | 5.80  | 5.55(4) <sup>[24]</sup>   | 5.84                   | 0.23                            | 0.27  | ---                      | 0.05                   |
| <b>Ni</b> | 5.79                             | 6.45  | 5.99–6.42 <sup>[24]</sup> | 6.48                   | 0.07                            | 0.15  | ---                      | -0.47                  |
| <b>Cu</b> | 5.89                             | 5.81  | 5.63(3) <sup>[24]</sup>   | ---                    | 1.36                            | 1.16  | ---                      | ---                    |
| <b>Zn</b> | 7.78                             | 7.59  | ---                       | ----                   | ---                             | ---   | ---                      | ---                    |

Tabla 5. Energías de ionización y afinidades electrónicas de los complejos MBz.

Estos resultados se obtuvieron a partir de los estados GS's. (Todos los valores están en eV).

Los paréntesis indican incertidumbres experimentales: 5.10(4) representa 5.10±0.04.

Por motivos de comparación en la Tabla 5 se han incluido los valores reportados por R. Pandey y colaboradores, <sup>[53]</sup> quienes emplearon el método BPW91/DNP; aunque, cabe mencionar que la optimización de las estructuras fue restringida a una simetría  $C_{6v}$ . No obstante, sus resultados están bastante próximos a los datos experimentales y debido a esto se puede hacer una comparación con los valores obtenidos en este trabajo usando el funcional BPW91. Las diferencias observadas en ciertos sistemas se deben a distintos estados basales determinados en dicha referencia. Por ejemplo, ellos reportan un estado quintuplete para la especie TiBz, un sextuplete para VBz y un estado M=5 para VBz<sup>+</sup>. A diferencia de los resultados dados previamente que describen un estado M=3 de simetría  $C_{2v}$  para TiBz, al igual que un doblete y un triplete para los compuestos VBz y VBz<sup>+</sup>. Los valores conseguidos utilizando el funcional BPW91 por lo general son algo mayores que los respectivos valores de B3LYP; sin embargo, los dos funcionales presentan la misma tendencia: una EI creciente para la serie de Ti–Fe, seguido de una disminución en Co y un nuevo aumento en el compuesto de Ni. Además, es posible observar que el funcional BPW91 sobreestima las energías de ionización de los metales de transición temprana en mayor medida que B3LYP. Se tiene la tendencia contraria para los metales de transición tardía, ya que los resultados con BPW91 son más precisos que los del funcional B3LYP, cuyos valores parecen subestimados comparados con las mediciones experimentales.

El valor aparentemente alto para la EI de la especie VBz con BPW91 es debido a que se calcula con respecto al estado  $M=2$  del complejo neutro y un triplete para  $VBz^+$ . Una evaluación de dicha energía, para los estados encontrados con el funcional B3LYP, da como resultado 5.46 eV; mientras que, si se consideran los estados  $M=6$  y  $M=5$  para VBz y  $VBz^+$  se obtiene una EI de 5.22 eV, más cerca del valor reportado por Pandey.<sup>[53]</sup> En el complejo CrBz el cálculo de su energía influye en el resultado de la evaluación, ya que el electrón ionizado proviene del orbital 4s semilleno, interactuando con una subcapa 3d también semillena, ambos funcionales calculan en exceso esta energía de interacción produciendo una EI más grande. El incremento de la energía de ionización en MnBz con respecto a CrBz se debe a la extracción de un electrón desde un orbital de enlace ( $3de_2$ ). Esto mismo sucede con la energía de FeBz ya que tiene llenos los orbitales degenerados  $3de_2$ , lo que representa un máximo en la serie Ti–Fe. Para CoBz la EI disminuye puesto que el electrón se extrae de un OM antienlazante  $3de_1^*$ , luego surge un segundo máximo en NiBz debido a su configuración de capa cerrada,  $3de_2^4 4sa_1^2 3de_1^{4*}$ .<sup>[53]</sup> En el complejo CuBz la EI obtenida con B3LYP es mayor que la de NiBz, pues la energía de correlación no es descrita debidamente, ya que la ionización del electrón  $4sa_1$  debería conferir cierta estabilidad al catión  $CuBz^+$  disminuyendo la EI.<sup>[24]</sup> Los valores calculados para ZnBz son los más altos que se hallaron debido a la pérdida del electrón en la capa cerrada  $4s^2 3d^{10}$ .

Las mediciones experimentales para la afinidad electrónica de las especies HS de V y Fe muestran una excelente concordancia con los resultados obtenidos con el uso de los dos funcionales. En contraste, la AE determinada para la especie TiBz es menor que el resultado alcanzado por Thomas y Bowen en su trabajo experimental;<sup>[32]</sup> no obstante, ellos indican que la afinidad electrónica adiabática reportada por Pandey (de 0.66 eV)<sup>[53]</sup> está de acuerdo con sus mediciones considerando la incertidumbre en el resultado. Esto podría sugerir que el estado GS de TiBz es un quintuplete, o al menos que, dicho estado está presente en las determinaciones experimentales pues es fácilmente accesible desde el triplete, a través de una excitación producida por la fotoionización láser. (La diferencia entre los estados  $M=5$  y  $M=3$  es de 0.46/0.24 eV para B3LYP y BPW91, respectivamente) Otra evaluación teórica para la AE dio como resultado un valor de 0.76 eV, con  $M=5$  para la especie TiBz y  $M=4$  para  $TiBz^-$ , logrado usando el funcional B3LYP por H. Li *et al.*<sup>[51]</sup>

A pesar de la diferencia de estados entre los resultados conseguidos por R. Pandey para los complejos de vanadio ( ${}^6\text{VBz}$  y  ${}^3\text{VBz}^-$ ), y los alcanzados en este trabajo, ( ${}^4\text{VBz}$  usando B3LYP y  ${}^2\text{VBz}$  con BPW91), todas las evaluaciones de la AE están muy próximas al valor experimental reportado. Por ejemplo, H. Li <sup>[51]</sup> determinó una afinidad de 0.70 eV a partir del estado  $M=2$  para  $\text{VBz}$  y un triplete para  $\text{VBz}^-$ . La tendencia esperada en las afinidades electrónicas para la serie Ti–Cr es una disminución de tales valores, ya que los electrones adicionales se colocan en orbitales de enlace  $3d_{e2}$ . Lo mismo ocurre con  $\text{MnBz}$ , pero su AE es mayor que la de  $\text{CrBz}$ , ya que este último presenta una configuración más estable. Para los complejos de Fe, Co y Ni, la AE disminuye pues en todas las especies el electrón ocupa el orbital  $4s_{a1}$  mientras se va terminando de llenar los OM's  $3d_{e2}$ . Por esto mismo, incluso se ha sugerido que la AE de  $\text{NiBz}$  es negativa dado que su configuración es más estable que la del anión. <sup>[31, 58]</sup> Si bien los resultados no reproducen este hecho, los datos siguen una tendencia que se entiende a través del diagrama de la Fig. 4. Otros resultados reportados para estos tres elementos están de acuerdo con los valores de la Tabla 5. <sup>[55]</sup>

Las energías de enlace  $D_0/D_0^+$  se recopilan en la Tabla 6 que muestra los estados GS's obtenidos con los dos funcionales, respecto a los cuales se calculan estas energías. Además, se muestran los resultados experimentales reportados para los complejos  $\text{MBz}$  y  $\text{MBz}^+$ , así como distintas energías teóricas tomadas de otros trabajos. Cabe mencionar que los valores experimentales para la energía de enlace de las especies catiónicas son estimados por medio del análisis y ajuste de los datos que se producen en experimentos de disociación inducida por colisión (**CID**) llevados a cabo por Armentrout y su grupo. <sup>[22]</sup> Las energías 'experimentales'  $D_0$  son valores empíricos calculados mediante la ecuación:  $D_0[\text{MBz}] = D_0^+[\text{MBz}] + \text{EI}[\text{MBz}] - \text{EI}[\text{M}]$ ; en donde las energías de ionización  $\text{EI}[\text{MBz}]$  son las mediciones reportadas por Kaya; <sup>[24, 29]</sup>  $D_0^+$  son las energías de disociación empíricas medidas por Armentrout <sup>[22]</sup> y los valores  $\text{EI}[\text{M}]$  también son datos experimentales. <sup>[24, 86]</sup> Otras técnicas disponibles para la determinación de las energías  $D_0/D_0^+$  comprenden: el empleo de haces moleculares (**IB**, *Ion Beam*), la fotodisociación (**PD**, *Photodissociation*), métodos cinéticos de asociación radiactiva, (**RA**, *Ion Molecule Reactions*) y la utilización de la espectroscopía TPEPICO. (**TPS**, *Threshold Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy*) La técnica usada para obtener  $D_0^+$  es indicada en los datos de la Tabla 6.

| METAL                   | M              | MBz              | B3LYP  | BPW91  | Experimental  | Teoría  |
|-------------------------|----------------|------------------|--|--|---|---|
|                         | M <sup>+</sup> | MBz <sup>+</sup> | D <sub>0</sub> /D <sub>0</sub> <sup>+</sup> eV | D <sub>0</sub> /D <sub>0</sub> <sup>+</sup> eV | D <sub>0</sub> <sup>[53]</sup> /D <sub>0</sub> <sup>+[2, 22]</sup> eV | D <sub>0</sub> [MBz]=-(E[MBz]-E[M]-E[Bz])   |
| <b>TiBz</b>             | 3 / 5          | 3 / 3            | 0.93   | 1.83   | 0.96 <sup>[53]</sup>  | 1.15 <sup>[51]</sup> , 1.71 <sup>[53]</sup>   |
| <b>TiBz<sup>+</sup></b> | 4 / 4          | 4 / 4            | 2.50   | 3.04   | 2.68 <sup>[22]CID</sup>   | 2.36 <sup>[35]</sup> , 2.63 <sup>[43]</sup> , 2.72 <sup>[43]a</sup> , 2.47 <sup>[44]h</sup> ,<br>2.57 <sup>[44]a</sup> , 3.33 <sup>[53]</sup> |
| <b>VBz</b>              | 6 / 6          | 4 / 2            | 0.49   | 1.33   | 0.79 <sup>[53]</sup>  | 0.69 <sup>[51]</sup> , 0.81 <sup>[53]</sup> , 0.67 <sup>[59]b</sup> ,<br>2.09 <sup>[59]b</sup>  |
| <b>VBz<sup>+</sup></b>  | 5 / 5          | 5 / 3            | 2.10   | 2.66   | 2.42 <sup>[22]CID</sup> , 2.69 <sup>[2]PD</sup>                       | 2.06 <sup>[35]c</sup> , 2.10 <sup>[35]c</sup> , 2.22 <sup>[43]</sup> ,<br>2.16 <sup>[44]</sup> , 2.63 <sup>[53]</sup> , 2.33 <sup>[68]d</sup> |
| <b>CrBz</b>             | 7 / 7          | 7 / 7            | 0.01   | 0.05   | 0.12 <sup>[53]</sup>  | 0.03 <sup>[51]</sup> , 0.22 <sup>[53]</sup>   |
| <b>CrBz<sup>+</sup></b> | 6 / 6          | 6 / 6            | 1.62   | 1.88   | 1.76 <sup>[2]RA</sup> , 1.70 <sup>[2]TPS</sup>                        | 1.58 <sup>[35]</sup> , 1.62 <sup>[43]</sup> , 1.69 <sup>[44]</sup> , 1.91 <sup>[53]</sup>   |
| <b>MnBz</b>             | 6 / 6          | 6 / 4            | 0.58   | 0.51   | ---   | 0.37 <sup>[53]e</sup>   |
| <b>MnBz<sup>+</sup></b> | 7 / 7          | 7 / 5            | 1.40   | 1.82   | 1.38 <sup>[22]CID</sup>   | 1.37 <sup>[35]</sup> , 1.52 <sup>[43]</sup> , 1.50 <sup>[44]</sup> , 1.48 <sup>[53]f</sup>  |
| <b>FeBz</b>             | 5 / 5          | 3 / 3            | 0.24   | 1.50   | > 0.7 <sup>[53]</sup>   | 1.71 <sup>[53]</sup> , 1.63 <sup>[55]</sup> , 1.50 <sup>[57]</sup>  |
| <b>FeBz<sup>+</sup></b> | 6 / 6          | 4 / 4            | 1.91   | 2.89   | 2.15 <sup>[22]CID</sup> , 2.39 <sup>[2]PD</sup>                       | 2.12 <sup>[35]</sup> , 2.22 <sup>[43]g</sup> , 2.16 <sup>[44]h</sup> ,<br>3.28 <sup>[53]</sup> , 3.00 <sup>[55]</sup> , 2.89 <sup>[57]</sup>  |
| <b>CoBz</b>             | 4 / 4          | 2 / 2            | 0.10   | 1.37   | 0.34 <sup>[53]</sup>  | 1.83 <sup>[53]</sup> , 1.49 <sup>[55]</sup>   |
| <b>CoBz<sup>+</sup></b> | 3 / 3          | 3 / 3            | 2.58   | 3.43   | 2.65 <sup>[22]CID</sup> , 2.95 <sup>[2]PD</sup>                       | 2.54 <sup>[35]</sup> , 2.71 <sup>[43]</sup> , 2.65 <sup>[44]</sup> , 3.91 <sup>[53]</sup> ,<br>3.56 <sup>[55]</sup>                           |
| <b>NiBz</b>             | 3 / 3          | 1 / 1            | 0.40   | 1.63   | 0.87–1.30 <sup>[53]</sup>   | 1.70 <sup>[53]</sup> , 1.62 <sup>[55]</sup>   |
| <b>NiBz<sup>+</sup></b> | 2 / 2          | 2 / 2            | 2.52   | 3.20   | 2.52 <sup>[22]CID</sup>   | 2.49 <sup>[35]</sup> , 2.57 <sup>[43]</sup> , 2.60 <sup>[44]</sup> , 3.26 <sup>[53]</sup> ,<br>3.32 <sup>[55]</sup>                           |
| <b>CuBz</b>             | 2 / 2          | 2 / 2            | 0.01   | 0.18   | 0.16 <sup>[53]</sup>  | 0.22 <sup>[13]</sup>  |
| <b>CuBz<sup>+</sup></b> | 1 / 1          | 1 / 1            | 2.16   | 2.50   | 2.26 <sup>[22]CID</sup> , 2.17 <sup>[2]IB</sup>                       | 2.13 <sup>[35]</sup> , 2.22 <sup>[43]</sup> , 2.24 <sup>[44]</sup> , 2.50 <sup>[64]</sup>   |
| <b>ZnBz</b>             | 1 / 1          | 1 / 1            | 0.00   | 0.00   | ---   | ---   |
| <b>ZnBz<sup>+</sup></b> | 2 / 2          | 2 / 2            | 1.64   | 1.75   | ---   | ---   |

Tabla 6. Energías de enlace (D<sub>0</sub>/D<sub>0</sub><sup>+</sup>) para los complejos MBz y MBz<sup>+</sup>

[a] Referida a la energía del estado atómico <sup>4</sup>F(3d<sup>3</sup>) más la adición de la energía de excitación experimental <sup>4</sup>F-<sup>4</sup>F. Aumenta la energía de unión en 0.095 eV. [b] 0.67 eV: LANL2DZ (M=4), 2.09 eV: 6.311G\*\* (M=2) para <sup>4</sup>V. [c] 2.06 eV (M=5), 2.10 eV (M=3). [d] 2.33 eV (M=3). [e] 0.37 eV (M=4) C<sub>6v</sub>. [f] 1.48 eV (M=5) C<sub>6v</sub>. [g] El valor es con respecto al estado <sup>6</sup>D del Fe<sup>+</sup>. [h] Para los estados <sup>4</sup>Ti<sup>+</sup> y <sup>4</sup>Fe<sup>+</sup>, los valores corresponden a las energías de enlace evaluadas al agregar la energía de promoción experimental a la estimación teórica de D<sub>0</sub><sup>+</sup>. Los funcionales utilizados en las referencias son: LSD, <sup>[13]</sup> B3LYP/6-311++G(d,p), <sup>[35]</sup> MCPFDZP, <sup>[43]</sup> B3LYP/6-311+G(d), <sup>[44]</sup> B3LYP, <sup>[51]</sup> BPW91/DNP, <sup>[53]</sup> BPW91-D2/6-311++G(2d,2p), <sup>[55]</sup> BPW91/6-311++G(2d,2p), <sup>[57]</sup> BPW91/6-311G\*\*, <sup>[59]</sup> B3LYP/RECP, <sup>[64]</sup> CCSD(T)/6-31G(d). <sup>[68]</sup>

Los valores de las energías  $D_0/D_0^+$  muestran que los complejos  $MBz^+$  están más fuertemente unidos que las correspondientes especies neutras ya que los cationes tienen componentes covalentes y electrostáticas en su unión, pero en el compuesto neutro solo existe una contribución covalente.<sup>[2]</sup> Esto ocurre a pesar de que la distancia M–R resulta menor que la presente en muchos complejos MBz, pues como se dijo antes, la ionización del electrón se realiza en la mayoría de los casos desde un OM de enlace. Por otra parte, se observa que el funcional BPW91 tiende a sobreestimar las energías de enlace de los sistemas que tienen algunos, o muchos, electrones en una configuración de capa abierta. Al contrario, para  $CrBz^{0/+}$  y  $CuBz^{0/+}$ , que presentan una configuración de capa cerrada, los resultados calculados de sus energías son mejores. Algunos de los datos en la Tabla 6 reflejan una gran diferencia con respecto a los valores experimentales, por ejemplo: la energía  $D_0$  para TiBz es de 1.83 eV con BPW91; sin embargo, este valor proviene de un estado GS M=5 para el catión  $Ti^+$ . Los energías de los complejos  $TiBz^{0/+}$ , con el funcional B3LYP, están bastante cerca de las mediciones experimentales reportadas; no obstante, si se considerara la adición de la energía de excitación  $4s^13d^2 \rightarrow 3d^3$  en el cálculo de  $D_0^+$  se lograría una mejor aproximación, pues el análisis NPA de la especie  $TiBz^+$  revela que procede de un estado excitado (M=4) de  $Ti^+$ , como sugieren Bauschlicher<sup>[43]</sup> y Yang.<sup>[44]</sup>

Los valores de  $D_0$  obtenidos para el complejo VBz son muy diferentes al resultado experimental (0.79 eV), ya que tales energías se calcularon con respecto al estado basal M=6 del vanadio; además el GS de dicha especie es un doblete para el funcional BPW91. En otro estudio teórico, se obtuvieron valores parecidos para las energías de los estados M=2 y M=4 del complejo VBz, confirmando que la energía del estado M=2 es mayor que la correspondiente al cuadruplete.<sup>[59]</sup> Para el catión  $VBz^+$  el valor de 2.10 eV hallado con B3LYP está de acuerdo con otros estudios que utilizan este funcional.<sup>[35, 44]</sup> Al igual, la energía del complejo  $^3VBz^+$ , de 2.66 eV, es muy similar al resultado reportado por Pandey usando el funcional BPW91.<sup>[53]</sup> También se observa que la energía  $D_0^+$  es mayor cuando se evalúa el estado M=3 en comparación con  $^5VBz^+$ .<sup>[35]</sup> Las energías para CrBz y  $CrBz^+$  concuerdan con los escasos valores reportados. No se cuenta con datos experimentales para la energía de enlace del complejo MnBz; sin embargo, el único valor teórico para el estado M=4, de 0.37 eV, es comparable a la energía obtenida con BPW91, 0.51 eV.<sup>[53]</sup>

En el caso del catión  $\text{MnBz}^+$ , los valores conseguidos con ambos funcionales, 1.40 eV y 1.82 eV, están bastante próximos al resultado experimental (1.38 eV). Aunque la energía calculada con BPW91 es mayor que la correspondiente energía que obtuvo Pandey para  $^5\text{MnBz}^+$  (con una simetría  $C_{6v}$ ) que es de 1.48 eV. Esta diferencia se debe a la estructura distorsionada que se obtuvo para  $^5\text{MnBz}^+$  y al conjunto base que se usó en este caso. [53]

Las energías para  $\text{FeBz}$  no se pudieron evaluar con precisión, ya que la medición experimental solo ha conseguido determinar un límite inferior para su EI; además, todos los valores teóricos reportados para esta especie han sido obtenidos con BPW91, lo cual hace más difícil juzgar el valor calculado usando B3LYP. En cambio, para el catión  $\text{FeBz}^+$  las energías halladas con ambos funcionales son más similares a los respectivos valores teóricos que se han reportado usando el mismo funcional, por ejemplo, una energía  $D_0^+$  de 1.91 eV encontrada utilizando B3LYP está de acuerdo con otros estudios, 2.12 y 2.16 eV, que emplean este método. [35, 44] También la energía calculada con BPW91 (2.89 eV) es congruente con otros valores obtenidos utilizando este funcional. [55,57] Los resultados de las energías de enlace de los complejos HS de Fe, Co y Ni, muestran que el funcional B3LYP no es muy conveniente para el cálculo de las energías de estos sistemas, ya que sus resultados se encuentran por debajo de los datos experimentales debido a una mala descripción de las interacciones orbitales, como la retrodonación  $3d_{e_2} \rightarrow L_{e_2}$ , que son muy importantes para la unión de estas especies dada la cantidad de electrones que poseen.

Los orbitales de los complejos HS son ocupados en el siguiente orden energético:  $3d_{e_2}(\delta) < 3d_{a_1}(\sigma) < 3d_{e_1}^*(\pi)$ ; por lo tanto, la configuración en el orbital  $3d_{e_1}^*(\pi)$  permitiría explicar algunas de las tendencias vistas en la energía de enlace. La disminución de  $D_0^+$  para la serie de complejos  $\text{TiBz}^+ - \text{CrBz}^+$  se debe a que tienen: cero, uno y dos electrones, respectivamente, en el orbital de antienlace  $3d_{e_1}^*$ . Esto mismo ocurre en los compuestos  $\text{CoBz}^+ - \text{CuBz}^+$ , ya que contienen dos, tres y cuatro electrones en este orbital. Este hecho también explica el aumento observado en las distancias M-R, debido a la repulsión entre los electrones en dichos sistemas. La energía de enlace obtenida para  $\text{MnBz}^+$  es la menor de entre todas las especies calculadas, esto indica que tener un electrón en el orbital 4s incrementa aún más la distancia M-R. El aumento visto en  $D_0^+$ , al comparar las energías de  $\text{CrBz}^+$  y  $\text{FeBz}^+$ , puede atribuirse a la adición de electrones en los orbitales  $3d_{e_2}$ . [2, 22]

### 6.3. Resultados de los Complejos MBz<sub>2</sub>

En esta sección se presentan los resultados alcanzados para los complejos MBz<sub>2</sub>, metal-bisbenceno, que poseen un átomo metálico de la serie: Ti–Cu. La geometría inicial de estos compuestos ha sido construida considerando los parámetros obtenidos para las especies *half-sandwich*, de manera que, se adicionó una segunda molécula de benceno (Bz<sub>B</sub>) a la distancia M–R del complejo MBz, pasando a formar una estructura de sándwich (Bz<sub>A</sub>–M–Bz<sub>B</sub>) con el átomo metálico entre ambos ligandos y los hidrógenos teniendo una conformación eclipsada. Además, se utilizaron dos anillos de benceno totalmente planos para establecer una simetría muy próxima a D<sub>6h</sub> como estructura de partida en el proceso de optimización de las especies calculadas, incluyendo todas las multiplicidades de espín que se consideraron con el objetivo de encontrar el estado de menor energía del sistema.

#### 6.3.1. Propiedades Estructurales de los Complejos MBz<sub>2</sub>

Las características geométricas de relevancia para las especies MBz<sub>2</sub> resultan ser las mismas que ya han sido descritas en el análisis de las estructuras de los compuestos HS, con la particularidad de que ahora se cuenta con un par de resultados para cada uno de los parámetros estructurales que fueron introducidos en la sección 6.2.1. Estos valores corresponden a los dos anillos de benceno: un subíndice ‘**A**’ indica el ligando proveniente del monómero M–Bz, mientras que el subíndice ‘**B**’ denota el benceno que es adicionado para producir una estructura tipo sándwich. En las Tablas 7–8 se muestran los resultados relacionados con las estructuras de los estados GS’s que han sido obtenidos. En general, se encontraron varias estructuras que fueron clasificadas gracias a las distintas simetrías que poseen, como se hizo con las especies HS. Estos grupos puntuales se establecieron por medio del análisis de las estructuras y la información que ha sido reportada para cada uno de los sistemas. En algunos casos las simetrías se consideran aproximadas, ya que ligeras distorsiones en los enlaces tienden a disminuir el orden de simetría. Así pues, las más usuales son D<sub>6h</sub> y C<sub>1</sub>, la primera muestra una estructura altamente simétrica y carece de dipolo (denominada Sándwich Perfecto, **SP**), mientras que los complejos C<sub>1</sub> (llamados ‘*Tilted Sandwich*, **TS**’ en inglés) de menor simetría poseen un momento dipolar > 1.0 D.<sup>[59]</sup>



| METAL | Neutros |                 |                 |                  |                  | Cationes |                 |                 |                  |                  | Aniones |                 |                 |                  |                  |
|-------|---------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|----------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|---------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
|       | M       | Sym             | $\eta_A/\eta_B$ | M-R <sub>A</sub> | M-R <sub>B</sub> | M        | Sym             | $\eta_A/\eta_B$ | M-R <sub>A</sub> | M-R <sub>B</sub> | M       | Sym             | $\eta_A/\eta_B$ | M-R <sub>A</sub> | M-R <sub>B</sub> |
| Ti    | 1       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.78             | 1.78             | 4        | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.99             | 1.99             | 2       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.81             | 1.81             |
|       | 1       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.76             | 1.76             | 2        | D <sub>2h</sub> | 6 / 6           | 1.85             | 1.85             | 2       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.77             | 1.77             |
| V     | 2       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.71             | 1.71             | 3        | D <sub>2h</sub> | 6 / 6           | 1.83             | 1.83             | 1       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.69             | 1.69             |
|       | 2       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.68             | 1.68             | 3        | D <sub>2h</sub> | 6 / 6           | 1.79             | 1.79             | 1       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.66             | 1.66             |
| Cr    | 1       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.65             | 1.65             | 2        | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.67             | 1.67             | 2       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.65             | 1.65             |
|       | 1       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.62             | 1.62             | 2        | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.63             | 1.63             | 2       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.62             | 1.62             |
| Mn    | 2       | C <sub>2h</sub> | 6 / 6           | 1.72             | 1.72             | 1        | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.64             | 1.64             | 1       | C <sub>1</sub>  | 6 / 4           | 1.57             | 2.16             |
|       | 2       | C <sub>S</sub>  | 6 / 6           | 1.64             | 1.64             | 1        | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.60             | 1.60             | 1       | C <sub>1</sub>  | 6 / 4           | 1.55             | 2.14             |
| Fe    | 3       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.81             | 1.81             | 2        | D <sub>2h</sub> | 6 / 6           | 1.74             | 1.74             | 2       | C <sub>1</sub>  | 6 / 2           | 1.59             | 2.63             |
|       | 3       | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.75             | 1.75             | 2        | D <sub>2h</sub> | 6 / 6           | 1.68             | 1.68             | 2       | C <sub>1</sub>  | 6 / 2           | 1.53             | 2.59             |
| Co    | 2       | C <sub>1</sub>  | 6 / 2           | 1.65             | 2.57             | 3        | D <sub>6h</sub> | 0 / 0           | 1.86             | 1.86             | 1       | C <sub>1</sub>  | 6 / 2           | 1.55             | 2.53             |
|       | 2       | C <sub>1</sub>  | 6 / 2           | 1.58             | 2.56             | 3        | D <sub>6h</sub> | 6 / 6           | 1.77             | 1.77             | 1       | C <sub>1</sub>  | 6 / 2           | 1.53             | 2.50             |
| Ni    | 1       | C <sub>1</sub>  | 6 / 2           | 1.70             | 2.52             | 2        | C <sub>2h</sub> | 1 / 1           | 2.17             | 2.17             | 2       | C <sub>2v</sub> | 2 / 2           | 2.50             | 2.50             |
|       | 1       | C <sub>1</sub>  | 6 / 2           | 1.64             | 2.50             | 2        | C <sub>1</sub>  | 6 / 3           | 1.73             | 2.22             | 2       | C <sub>2v</sub> | 2 / 2           | 2.43             | 2.43             |
| Cu    | 2       | C <sub>2v</sub> | 2 / 2           | 2.49             | 2.49             | 1        | C <sub>2h</sub> | 2 / 2           | 2.44             | 2.44             | 3       | C <sub>2h</sub> | 1 / 1           | 2.98             | 2.98             |
|       | 2       | C <sub>2v</sub> | 2 / 2           | 2.48             | 2.48             | 1        | C <sub>2h</sub> | 2 / 2           | 2.38             | 2.38             | 1       | C <sub>2h</sub> | 2 / 2           | 2.57             | 2.57             |

Tabla 7. Propiedades estructurales de los complejos MBz<sub>2</sub> (Primera Parte)

[M] Multiplicidad del estado de mínima energía. [Sym] Tipo de simetría que exhibe la estructura del complejo SC. [ $\eta_{A/B}$ ] Hapticidad, número de enlaces M-C en el benceno A y en el benceno B [M-R<sub>A/B</sub>] Distancia del átomo metálico a cada uno de los ligandos: benceno A y benceno B. Las distancias están dadas en (Å) y se miden desde el metal hasta el centro de gravedad del anillo.

Por otra parte, en la Tabla 7 se puede advertir que la distancia M-R<sub>A/B</sub> generalmente es la misma para ambos anillos, siendo diferente solo en aquellos complejos que tienen una estructura tipo TS. Además, se muestra el número de enlaces M-C para cada uno de los bencenos, encontrándose tres distintos patrones de coordinación: a)  $\eta^6/\eta^6$ , en la mayoría de las especies; b)  $\eta^6/\eta^{4,3,2}$ , para estructuras tipo C<sub>1</sub> y c)  $\eta^{2,1}/\eta^{2,1}$ , en los complejos C<sub>2h</sub>/C<sub>2v</sub>. A pesar de que las especies SC pueden mostrar conformaciones alternadas y eclipsadas se ha determinado previamente que MBz<sub>2</sub>, con M = Ti, V y Cr, [49–51] tienen una estructura eclipsada que es más estable que la respectiva forma alternada, además varios estudios teóricos con otros metales reportan únicamente estructuras eclipsadas. [35, 54–55, 57–62] Por ello, solo se consideraron estructuras con esta conformación durante la búsqueda de los estados GS's; no obstante, se obtuvieron algunos complejos de alto espín con estructuras de sándwich alternado, en las que uno de los anillos gira 30° en relación al otro benceno.

| METAL | Neutros |       |               |               |                       | Cationes |       |               |               |                       | Aniones |       |               |               |                       |
|-------|---------|-------|---------------|---------------|-----------------------|----------|-------|---------------|---------------|-----------------------|---------|-------|---------------|---------------|-----------------------|
|       | M       | Clase | $\Delta CC_A$ | $\Delta CC_B$ | $D\alpha_A/D\alpha_B$ | M        | Clase | $\Delta CC_A$ | $\Delta CC_B$ | $D\alpha_A/D\alpha_B$ | M       | Clase | $\Delta CC_A$ | $\Delta CC_B$ | $D\alpha_A/D\alpha_B$ |
| Ti    | 1       | SP    | 0.030         | 0.030         | 0° / 0°               | 4        | SP    | 0.015         | 0.015         | 0° / 0°               | 2       | SP    | 0.032         | 0.032         | 0° / 0°               |
|       | 1       | SP    | 0.031         | 0.031         | 0° / 0°               | 2        | SD    | 0.024         | 0.024         | 6.4°/6.4°             | 2       | SP    | 0.032         | 0.032         | 0° / 0°               |
| V     | 2       | SP    | 0.026         | 0.026         | 0° / 0°               | 3        | SD    | 0.020         | 0.020         | 6.6°/6.6°             | 1       | SP    | 0.028         | 0.028         | 0° / 0°               |
|       | 2       | SP    | 0.027         | 0.027         | 0° / 0°               | 3        | SD    | 0.021         | 0.021         | 6.9°/6.9°             | 1       | SP    | 0.028         | 0.028         | 0° / 0°               |
| Cr    | 1       | SP    | 0.022         | 0.022         | 0° / 0°               | 2        | SP    | 0.021         | 0.021         | 0° / 0°               | 2       | SP    | 0.021         | 0.021         | 0° / 0°               |
|       | 1       | SP    | 0.023         | 0.023         | 0° / 0°               | 2        | SP    | 0.024         | 0.024         | 0° / 0°               | 2       | SP    | 0.023         | 0.023         | 0° / 0°               |
| Mn    | 2       | SD    | 0.020         | 0.020         | 4.7°/4.7°             | 1        | SP    | 0.017         | 0.017         | 0° / 0°               | 1       | TS    | 0.027         | 0.045         | 4.6/44.8°             |
|       | 2       | SD    | 0.022         | 0.022         | 4.9°/4.9°             | 1        | SP    | 0.019         | 0.019         | 0° / 0°               | 1       | TS    | 0.029         | 0.045         | 4.5/45.3°             |
| Fe    | 3       | SP    | 0.017         | 0.017         | 0° / 0°               | 2        | SD    | 0.015         | 0.015         | 6.1°/6.1°             | 2       | TS    | 0.029         | 0.028         | 0.4°/2.4°             |
|       | 3       | SP    | 0.018         | 0.018         | 0° / 0°               | 2        | SD    | 0.018         | 0.018         | 6.5°/6.5°             | 2       | TS    | 0.029         | 0.027         | 0.1°/1.0°             |
| Co    | 2       | TS    | 0.019         | 0.018         | 0.5°/1.5°             | 3        | SP    | 0.012         | 0.012         | 0° / 0°               | 1       | TS    | 0.027         | 0.026         | 0.1°/1.6°             |
|       | 2       | TS    | 0.022         | 0.018         | 1.1°/1.4°             | 3        | SP    | 0.014         | 0.014         | 0° / 0°               | 1       | TS    | 0.027         | 0.025         | 0.4°/1.7°             |
| Ni    | 1       | TS    | 0.016         | 0.015         | 0.6°/0.7°             | 2        | SS    | 0.010         | 0.010         | 3.6°/3.6°             | 2       | SA    | 0.024         | 0.024         | 0.9°/0.9°             |
|       | 1       | TS    | 0.019         | 0.015         | 0.1°/0.4°             | 2        | TS    | 0.016         | 0.013         | 3.4°/7.2°             | 2       | SA    | 0.024         | 0.024         | 0.6°/0.6°             |
| Cu    | 2       | SA    | 0.018         | 0.018         | 1.3°/1.3°             | 1        | SS    | 0.009         | 0.009         | 0.9°/0.9°             | 3       | SS    | 0.027         | 0.027         | 9.6°/9.6°             |
|       | 2       | SA    | 0.019         | 0.019         | 1.3°/1.3°             | 1        | SS    | 0.008         | 0.010         | 1.2°/1.2°             | 1       | SS    | 0.033         | 0.033         | 3.8°/3.8°             |

Tabla 8. Propiedades estructurales de los complejos MBz<sub>2</sub> (Segunda Parte)

[M] Multiplicidad del estado basal. [Clase] Clasificación de la estructura del complejo sándwich. [ $\Delta CC_{A/B}$ ] Variación media de los enlaces C–C en el anillo del benceno A y el benceno B, (en Å). [ $D\alpha_{A/B}$ ] Desviación de la planaridad del anillo A y B; ( $180^\circ - \alpha =$  distorsión del anillo en el plano)

Así como los complejos HS pueden mostrar tanto estructuras distorsionadas ( $C_{2v}$ ) como estructuras que no presentan dichas distorsiones ( $C_{6v}$ ), las especies MBz<sub>2</sub> también pueden manifestar ambos tipos de geometrías; sin embargo, se tiene que hay una mayor tendencia a formar estructuras SP sin distorsiones ( $D_{6h}$ ) para los elementos de transición temprana, ya que las condiciones que determinan la simetría del estado GS no favorecen la producción de las estructuras distorsionadas. Los complejos que exhiben una simetría  $D_{2h}$  muestran características similares a las estructuras  $C_{2v}$  de los compuestos HS, como el hecho de que poseen dos átomos de carbono (en cada anillo) que están más cerca del átomo metálico que el resto, lo que causa variaciones en la distancia de los enlaces C–C y M–C; además, los complejos  $D_{6h}$  presentan anillos completamente planos mientras que las estructuras de simetría  $D_{2h}$  tienen ligandos que se pliegan hacia el átomo metálico, por lo que se desvían de la planaridad, aunque en menor grado que en las especies HS  $C_{2v}$ .

En la Tabla 8 se presenta información adicional que también ha permitido describir las estructuras basales que fueron obtenidas, por ejemplo, se indica una clasificación que fue establecida para los complejos de acuerdo con la disposición que guardan los anillos y las propiedades estructurales de ambos ligandos. Se muestran también las variaciones en la longitud promedio de los enlaces C–C, que junto con las distancias M–R<sub>A/B</sub>, ayudan a identificar los efectos de la interacción entre el átomo metálico y los anillos de benceno, especialmente en estructuras para las que dicha interacción no es equivalente en ambos ligandos, como ocurre en los complejos TS. Por lo cual, mediante la comparación de las estructuras basales y los datos obtenidos se han podido identificar ciertos complejos con características distintivas que se denominaron como: sándwich perfecto (**SP**), sándwich distorsionado (**SD**), sándwich inclinado (**TS**), sándwich desplazado (**SS**) y una geometría designada sándwich angular (**SA**). Estas estructuras son descritas a detalle más adelante cuando se revisan los resultados de un sistema en particular. En las Figuras 15–22 están expuestas las estructuras de los estados GS's que se obtuvieron, en las que además se presenta información adicional acerca de la estructura y las propiedades electrónicas del sistema. Por último, los resultados correspondientes al funcional B3LYP se muestran en el lado izquierdo y los respectivos al funcional BPW91 en el lado derecho de cada imagen.

Los resultados para el complejo sándwich TiBz<sub>2</sub> muestran que el estado basal es un singulete que tiene una simetría D<sub>6h</sub>. [Figuras 15a y b] Además, los anillos de benceno presentan las características de una estructura tipo SP, como puede verse en los valores dados en las Tablas 7 y 8, ya que mantiene la planaridad en ambos bencenos y presenta la misma longitud en todos los enlaces Ti–C. Por otro lado, las distancias M–R<sub>A/B</sub>, al igual que la desviación media de los enlaces C–C, revelan que la interacción M–Bz con ambos anillos produce variaciones estructurales comparables a las descritas para la especie HS. El estado M=1 ha sido validado mediante mediciones EPR [29] y a través de experimentos de Stern-Gerlach, [42] los cuales han determinado que esta especie no presenta momento magnético. Se ha propuesto una estructura simétrica para explicar la ausencia de dipolo en experimentos de deflexión realizados por Dugourd y colaboradores. [38] Otros estudios teóricos confirman los resultados descritos para esta especie: una estructura SP para el estado GS, con parámetros muy cercanos a los valores que fueron obtenidos. [50, 51, 63, 65]

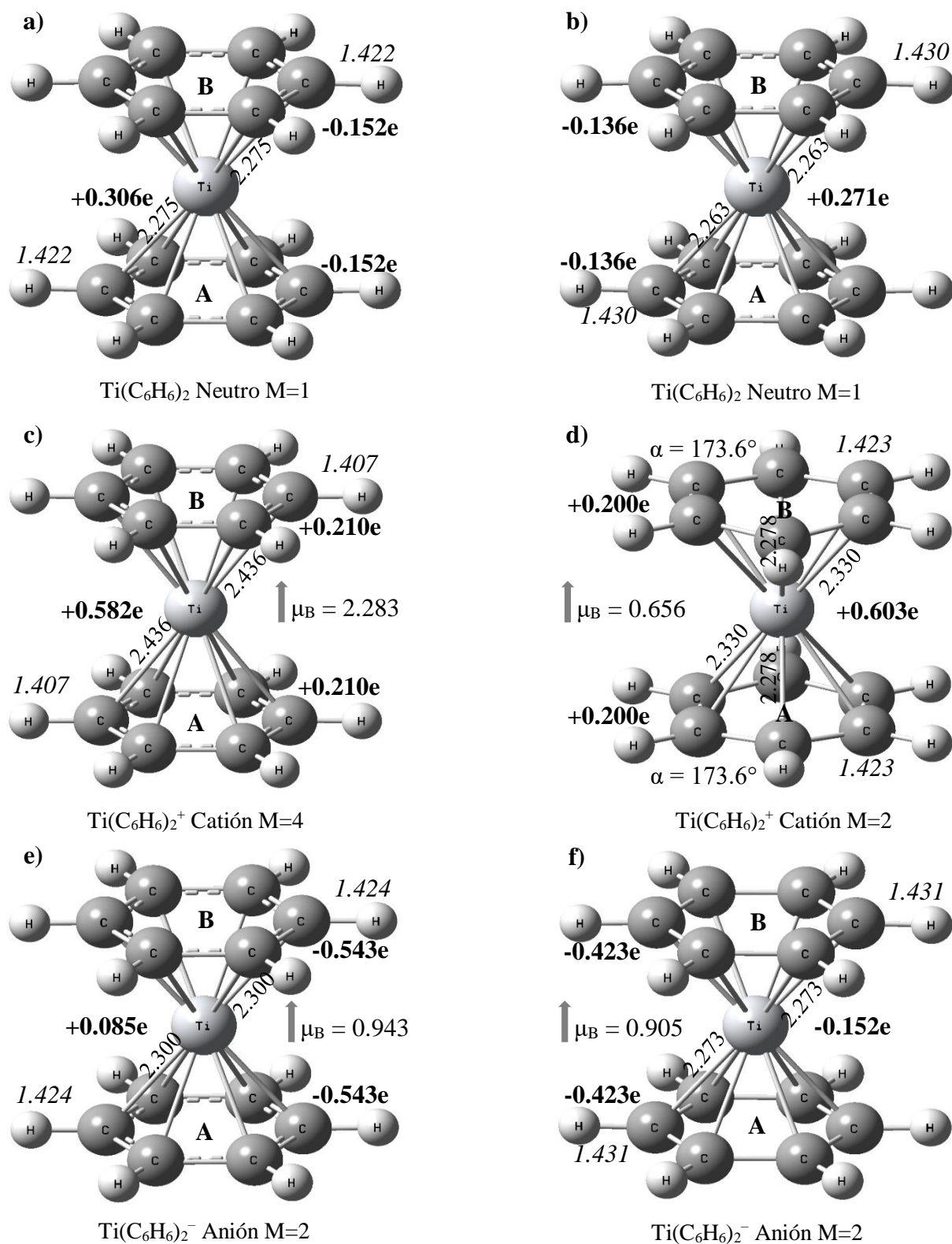


Figura 15. Estructuras de mínima energía para los compuestos  $\text{MBz}_2$  de Titanio: a), c) y e) se hallaron con B3LYP, mientras que b), d) y f) se encontraron con el funcional BPW91.

Se determinaron diferentes estados basales para el complejo catiónico  $\text{TiBz}_2^+$ , ya que la utilización del funcional B3LYP lleva a la obtención de un estado cuadruplete, pero en cambio, con el funcional BPW91 se encontró que el estado GS es  $M=2$ . Considerando los resultados logrados la diferencia absoluta entre dichos estados es de 0.131/0.147 eV. También se obtuvieron estructuras distintas para estas especies, puesto que el complejo de la Figura 15c presenta una estructura de sándwich perfecto, mientras que la estructura que se ve en la Figura 15d es un sándwich distorsionado. Para este último caso los anillos de carbono se flexionan formando un ángulo de  $173.6^\circ$  y causando la distorsión de cuatro de los enlaces  $\text{Ti}-\text{C}$  y  $\text{C}-\text{C}$  en cada benceno. En comparación con las estructuras de los complejos neutros para estos cationes se vio un aumento de la distancia  $M-R_{A/B}$ , al igual que una disminución en la variación media de los enlaces  $\text{C}-\text{C}$  en ambos ligandos (0.015 /0.007 Å), debido a la pérdida del electrón. Los resultados reportados por Sohnlein *et al.*,<sup>[50]</sup> empleando el método B3LYP/6-311+G(d,p), sitúan al doblete +0.184 eV por arriba del estado  $M=4$ ; a pesar de ello, los datos confirman que el estado  $M=2$  posee una estructura  $D_{2h}$  y el cuadruplete una simetría  $D_{6h}$ . Para el anión  $\text{TiBz}_2^-$  se encontró una estructura SP que presenta distancias  $M-R_{A/B}$  un poco mayores que la especie neutra [Figura 15e y f], pero menores a la que tienen los cationes. El mínimo incremento de la distancia  $M-R$  en relación con  $\text{TiBz}_2$  puede atribuirse al electrón extra que posee este anión, el cual también produce un pequeño aumento en las longitudes de los enlaces  $\text{C}-\text{C}$  de ambos bencenos.

Para el complejo  $\text{VBz}_2$  se obtuvo un estado  $M=2$  que tiene simetría  $D_{6h}$  y presenta las características de una estructura tipo sándwich perfecto, por lo cual, los dos ligandos exhiben parámetros similares. Las distancias  $M-R_{A/B}$  en este sistema es algo menor que la hallada para el complejo  $\text{TiBz}_2$ , al igual que la variación promedio en la longitud de los enlaces  $\text{C}-\text{C}$ , lo que podría asociarse con una mayor estabilidad para esta especie, [Figs. 16a y 16b]. Las mediciones realizadas mediante EPR/ESR corroboran el estado doblete, asimismo, otros estudios que determinaron el momento magnético de este complejo por medio de la realización de experimentos de Stern-Gerlach<sup>[40-42]</sup> también encontraron una estructura bastante simétrica, la cual presenta un dipolo bastante pequeño, ( $< 0.2 D$ ).<sup>[38]</sup> Por último, estos resultados están de acuerdo con otros estudios teóricos que corroboran las características de la estructura SP, al igual que el estado basal doblete.<sup>[50, 51, 59, 63, 65]</sup>

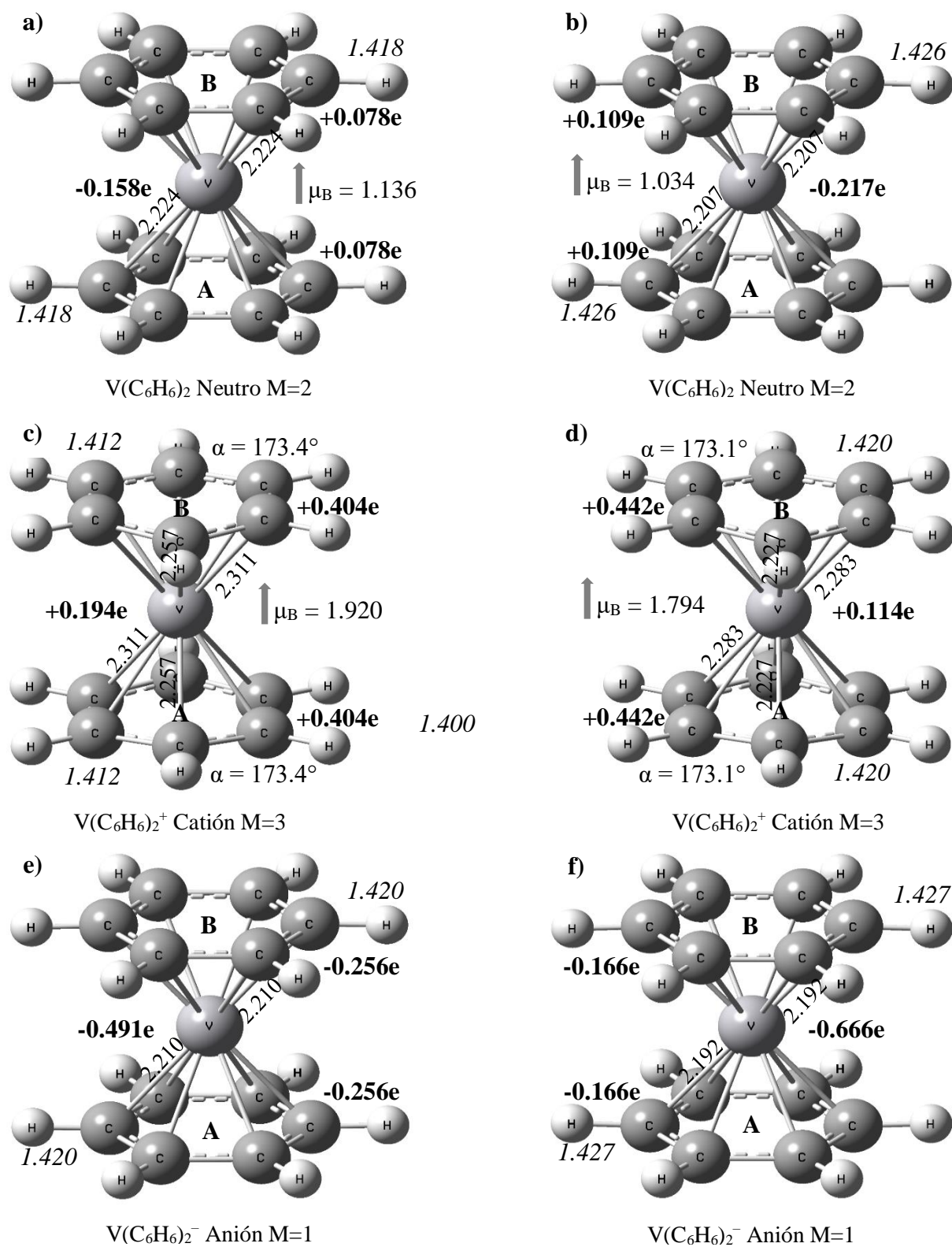


Figura 16. Estructuras de mínima energía para los complejos  $MBz_2$  de Vanadio: a), c) y e) se hallaron con B3LYP, mientras que b), d) y f) se encontraron con el funcional BPW91.

Para los cationes  $\text{VBz}_2^+$  se encontró un estado basal triplete con una simetría  $D_{2h}$ , además estas estructuras presentan una desviación de la planaridad en ambos ligandos, como puede observarse en las Figuras 16c y d, por lo que se consideran distorsionadas. La distancia M–R aumenta con respecto al complejo  $\text{VBz}_2$ , mientras que los enlaces C–C disminuyen su longitud promedio (0.006 Å en ambos casos), debido a la ionización de un electrón de enlace. En el anión  $\text{VBz}_2^-$  las estructuras de los complejos vuelven a ser del tipo  $D_{6h}$ , por lo que el cambio de simetría se debe al electrón que es agregado al sistema. La distancia M–R resulta menor que el respectivo valor obtenido para el complejo neutro, pues con el electrón agregado se cumple la regla de los 18 electrones, lo que causa una notable mejora de la interacción entre el anión metálico y ambos anillos. [Figuras 16e y f] Los estudios teóricos que han sido reportados para las especies iónicas de  $\text{TiBz}_2$  y  $\text{VBz}_2$  están de acuerdo con los resultados que se alcanzaron; por ejemplo, para el anión  $\text{TiBz}_2^-$  las características estructurales del estado GS son parecidas a las halladas por H. Li, [51] y también a los obtenidos por otros autores. [54, 60] Además, para el catión  $\text{VBz}_2^+$  hay datos experimentales que han permitido definir una estructura distorsionada para esta especie. [34, 35] Asimismo, los resultados del catión  $\text{VBz}_2^+$  concuerdan con la información de varios trabajos teóricos, [35, 50, 54] como sucede también para el complejo aniónico. [51, 54, 59, 61, 69]

Las estructuras de los complejos sándwich de cromo que se muestran en la Figura 17 revelan que todas las especies cargadas, al igual que el compuesto neutro, presentan una estructura de sándwich perfecto. Además, varios de los parámetros estructurales de estos complejos resultan ser bastante similares, por ejemplo, casi no se aprecian grandes cambios en la variación promedio de los enlaces C–C de ambos anillos cuando se extrae o se agrega un electrón al complejo neutro. En el caso de la especie  $\text{CrBz}_2^+$ , la ionización produce un pequeño incremento de las distancias M– $R_{A/B}$  ya que el electrón proviene de un OM no enlazante, pues los cambios estructurales vistos en las especies  $\text{VBz}_2$  y  $\text{VBz}_2^-$  (con 17 y 18 electrones) son comparables a los efectos que causa la ionización de  $\text{CrBz}_2$ . Del mismo modo, las estructuras de los complejos neutros y cargados de Ti y V (con 16, 17 o 18 electrones) muestran pequeñas diferencias entre ellas, debido a que poseen una configuración electrónica parecida. Por otra parte, en el anión  $\text{CrBz}_2^-$  (con 19 electrones) la carga extra está localizada en el metal, esto explica por qué ambos anillos de benceno



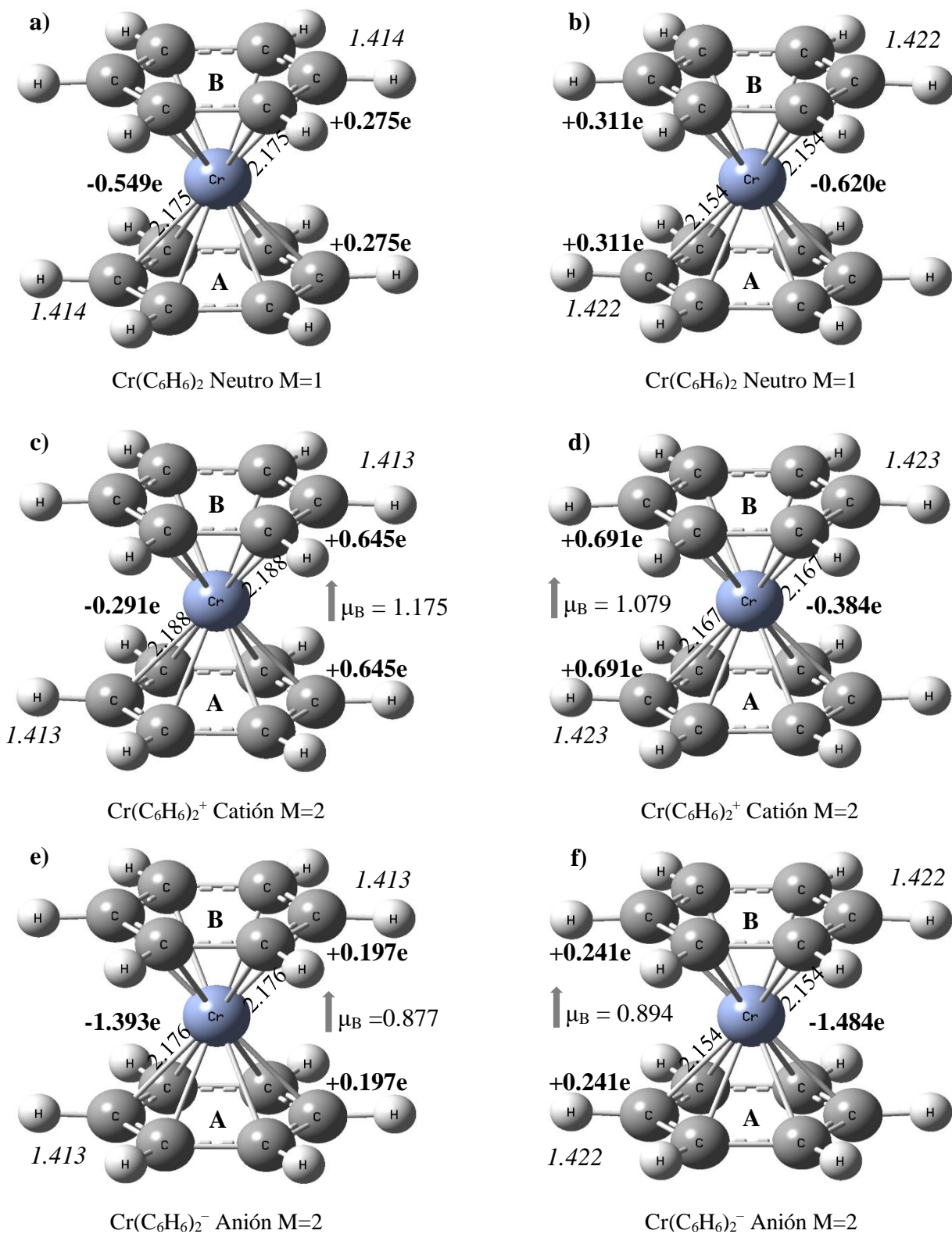


Figura 17. Estructuras de mínima energía para los compuestos  $\text{MBz}_2$  de Cromo: a), c) y e) se hallaron con B3LYP, mientras que b), d) y f) se encontraron con el funcional BPW91.



no presentan grandes variaciones con respecto al complejo neutro cuando se agrega un electrón. Las determinaciones experimentales EPR/ESR han confirmado el estado basal singulete;<sup>[24]</sup> además se han realizado varios estudios cristalográficos para este sistema, pues al tener 18 electrones, su gran estabilidad ha permitido estudiarlo con mayor detalle que otras especies de su tipo.<sup>[9-11, 29]</sup> Los resultados obtenidos están de acuerdo con los datos reportados en otros estudios para  $\text{CrBz}_2$ <sup>[49, 51, 63, 65]</sup>,  $\text{CrBz}_2^+$ <sup>[35, 49, 50]</sup> y  $\text{CrBz}_2^-$ .<sup>[51, 54]</sup>

En las especies  $\text{MnBz}_2$  se encontraron estructuras diferentes a las obtenidas para los complejos anteriores, por ejemplo, la estructura del complejo puesto en la Figura 18a revela que los carbonos centrales del plano frontal, al igual que los del fondo, tienen una distancia Mn-C menor que la del resto de enlaces. De la misma forma, en la Figura 18b los carbonos centrales puestos al frente poseen distancias Mn-C algo mayores a las que presentan los átomos que aparecen al fondo y diferentes a las de los otros enlaces. Estas variaciones estructurales son producidas por el electrón no apareado del doblete, ya que también causa una ligera desviación de la planaridad en los dos bencenos. Además, las distintas longitudes de los enlaces Mn-C tienden a reducir el grupo puntual del complejo que se halló empleando B3LYP, hacia una simetría  $C_{2h}$  que se relaciona con la estructura de sándwich distorsionado. Así mismo, en la estructura obtenida con BPW91 los enlaces Mn-C tienen longitudes entre 2.136–2.298 Å. Debido a estas distorsiones, aunque dicha especie presenta simetría  $C_s$  y un dipolo de 0.17 D, aún se considera una estructura SD.

La pérdida de un electrón en la especie neutra produce un cambio de simetría en el catión  $\text{MnBz}_2^+$ , que posee 18 electrones de valencia, por lo que muestra una estructura con características que corresponden a un sándwich perfecto, para el estado basal  $M=1$ . Se encontró una disminución considerable de las distancias  $M-R_{AB}$  en comparación con la especie neutra, al igual que una menor variación en la longitud promedio de los enlaces C-C, ya que la ionización del electrón revierte las distorsiones en la estructura de  $\text{MnBz}_2$  para volver a tener una simetría  $D_{6h}$ . [Figuras 18c y d] En el caso de la especie  $\text{MnBz}_2^-$ , también con un estado singulete, se obtuvo una estructura que se diferencia de los otros complejos TS, ya que los átomos de carbono del benceno B se hallan en planos distintos, en vez de un solo plano inclinado. Además, este ligando presenta una coordinación  $\eta^4$  y muestra una mayor desviación de la planaridad, por lo que exhibe una conformación tipo

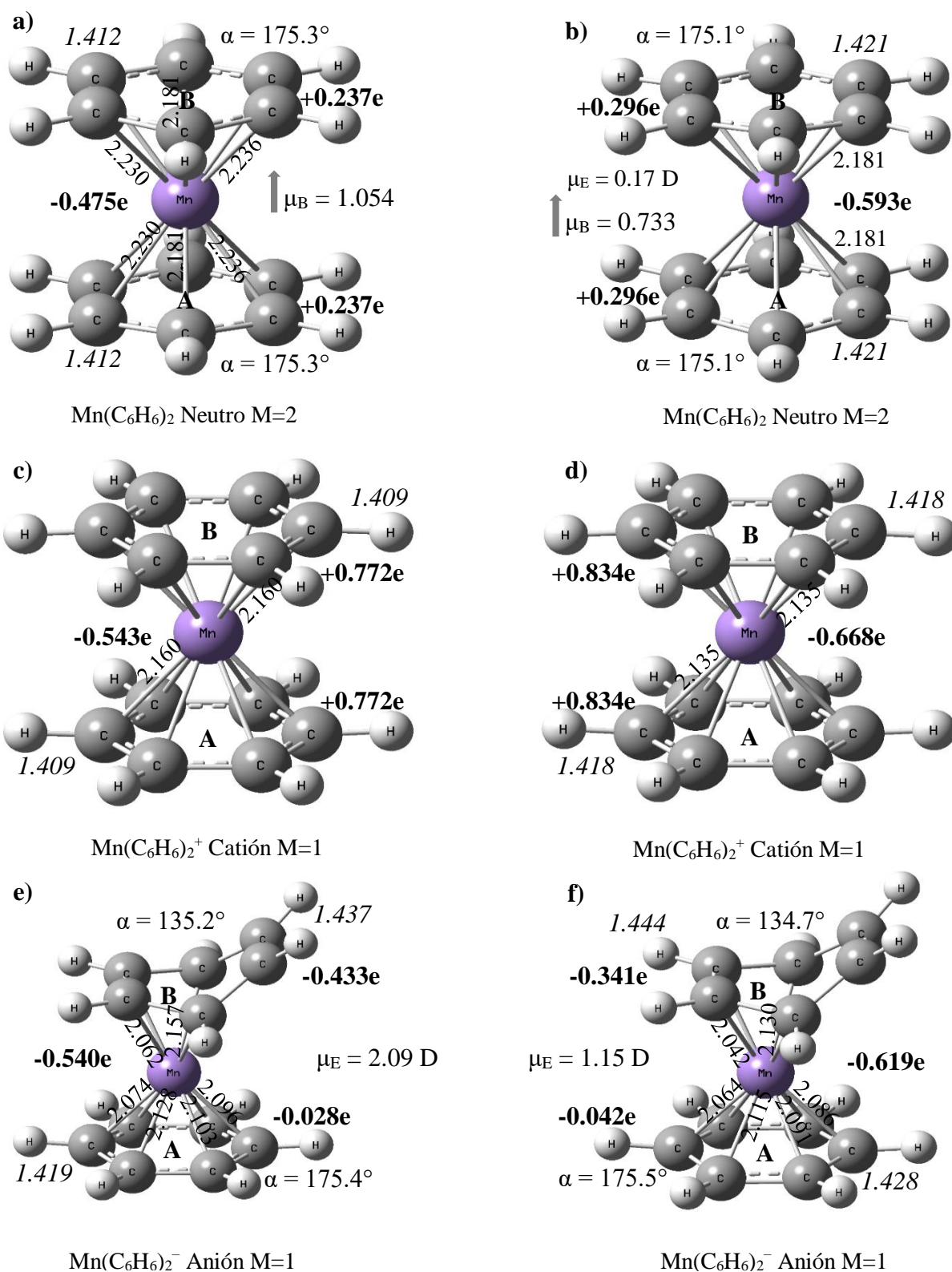


Figura 18. Estructuras de mínima energía para los complejos MBz<sub>2</sub> de Manganeso: a), c) y e) se hallaron con B3LYP, mientras que b), d) y f) se obtuvieron con el funcional BPW91.

bote; en cambio, el benceno A tiene una coordinación  $\eta^6$ , así como una menor desviación de la planaridad. [Figuras 18e y f] Sin embargo, debido a que las distancias  $M-R_{A/B}$  para estos anillos resultan diferentes, se tiene que la interacción metal–benceno con el ligando A es más fuerte, como lo muestran los valores obtenidos de las distancias  $M-R_{A/B}$  al igual que la variación promedio de los enlaces C–C, que aumenta debido a la carga adicional.

Los resultados del estado triplete del complejo  $FeBz_2$  presentan las características de una estructura SP, la cual posee unas distancias  $M-R_{A/B}$  bastante notables en relación con las otras estructuras de este tipo; no obstante, la variación media de los enlaces C–C muestra que la interacción con los anillos es menor que en el resto de dichas estructuras. [Figuras 19a y b] La ocurrencia de una estructura de sándwich perfecto, a pesar de tener 20 electrones de valencia, se puede explicar considerando la configuración electrónica y la ocupación que presenta el sistema. Esto también justifica por qué el estado con menor espín ( $M=1$ ) exhibe una estructura TS; no obstante, la diferencia de energía entre ambos estados resulta ser de  $+0.092/+0.005$  eV. Los complejos  $FeBz_2^+$  presentan una simetría  $D_{2h}$  con las cualidades de una estructura SD. [Figuras 19 c y d] Además, se observó una disminución de las distancias  $M-R_{A/B}$  cuando se pierde un electrón, lo que también causa una desestabilización en el sistema que distorsiona la estructura hacia una simetría  $D_{2h}$ . Para el complejo  $FeBz_2^-$  se encontró una estructura TS con simetría  $C_1$ , la cual presenta una interacción no equivalente entre el metal y los ligandos, como lo revelan los valores de sus parámetros estructurales y la información que se muestra en las Figuras 19c y d. Los resultados descritos están de acuerdo con los datos reportados en distintos estudios hechos para  $FeBz_2$ , [55, 57] al igual que para los complejos  $FeBz_2^+$  [35, 55, 57] y  $FeBz_2^-$ . [55, 57]

Los resultados obtenidos para el estado basal  $M=2$  del complejo  $CoBz_2$  muestran una estructura tipo TS, en la que los anillos de benceno no se ubican en planos paralelos con el átomo metálico colocado en el centro de ambos, sino que el ligando B se encuentra inclinado por encima del plano paralelo al anillo A, formando un ángulo de inclinación de  $13.7^\circ/14.1^\circ$ , por lo cual, este tipo de estructura también es nombrada sándwich inclinado, (*Tilted Sandwich*, TS) [Figuras 20a y b] Además, la interacción del átomo de Co con cada uno de los ligandos es diferente, ya que se observa una coordinación  $\eta^6$  para el benceno A y dos enlaces Co–C con el benceno B. Asimismo, la distancia  $M-Bz$  hallada para estos

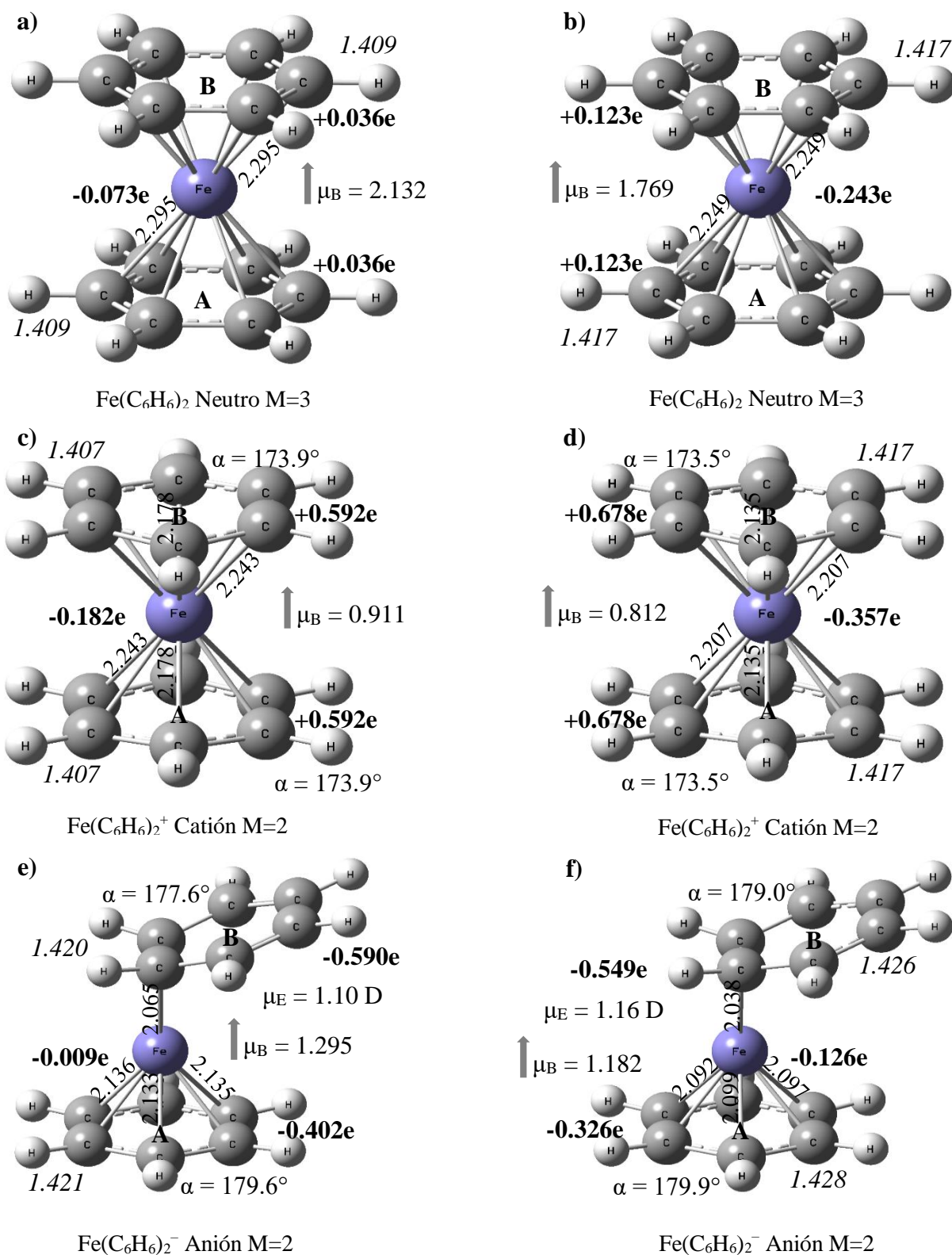


Figura 19. Estructuras de mínima energía para los compuestos  $\text{MBz}_2$  de Hierro: a), c) y e) se hallaron con B3LYP, mientras que b), d) y f) se encontraron con el funcional BPW91.

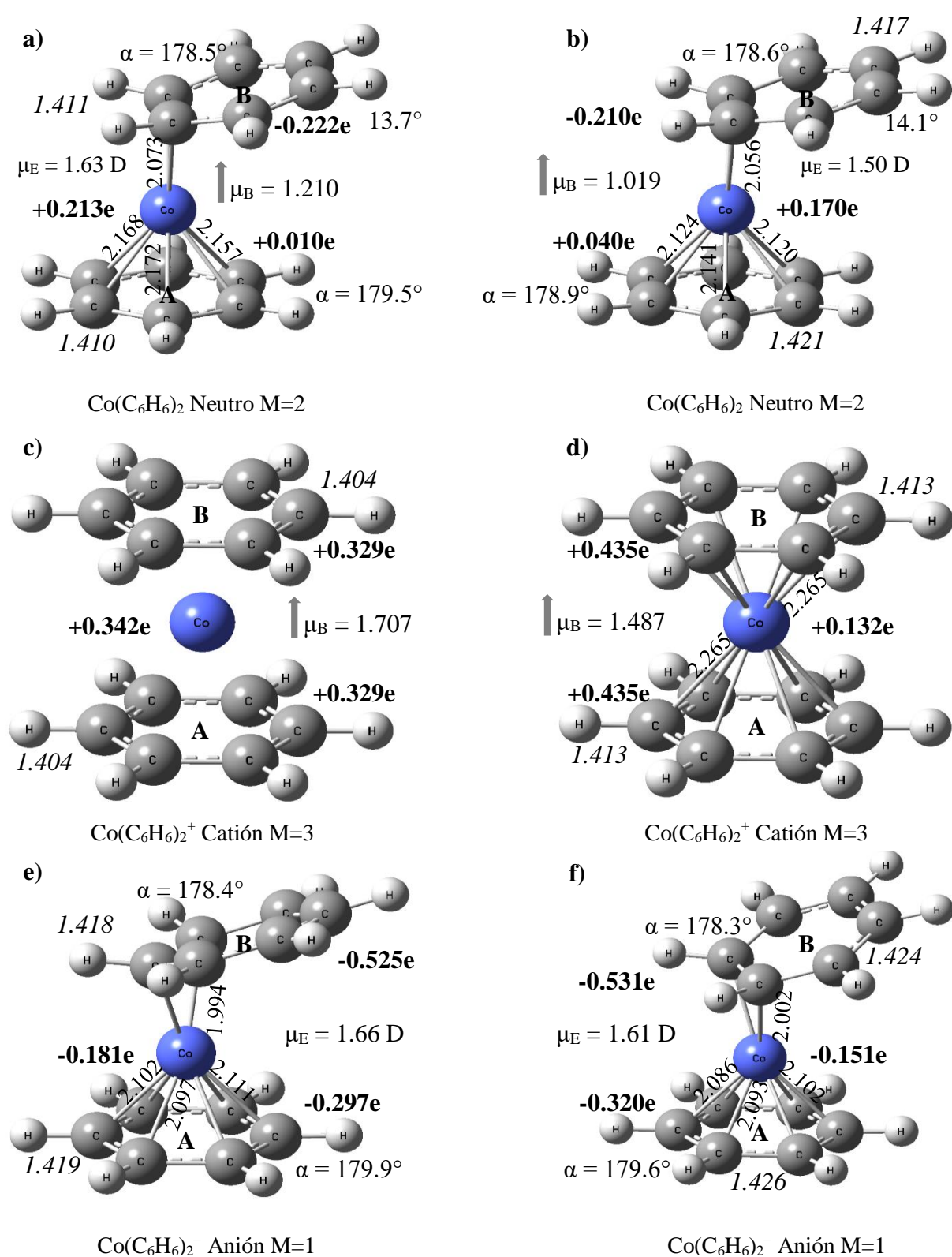


Figura 20. Estructuras de mínima energía para los complejos MBz<sub>2</sub> de Cobalto: a), c) y e) se hallaron con B3LYP, mientras que b), d) y f) se encontraron con el funcional BPW91.

ligandos es distinta, por lo que las distorsiones estructurales que se dan también guardan relación con la manera en la que se establece la unión del metal con los anillos, haciendo que la desviación de la planaridad en el benceno B sea algo mayor que en el otro ligando. Por otro lado, se puede ver que los enlaces Co–C del anillo A tienen tres valores distintos, ya que los enlaces a la izquierda de las estructuras son más largos que los de la derecha, mientras que los enlaces en el centro de la estructura exhiben una menor longitud. Estas distorsiones producen un momento dipolar para estos complejos TS de 1.63 y 1.50 D. [38]

Las estructuras del estado triplete de los cationes  $\text{CoBz}_2^+$  presentan el mismo tipo de simetría, a pesar de que en los resultados del funcional B3LYP no se pueden observar enlaces entre el metal y los anillos de benceno, debido a que la distancia promedio Co–C (de 2.330 Å) es algo grande como para constatar que estos se forman. [Figuras 20c y d] Sin embargo, estos complejos poseen las características de una estructura tipo sándwich perfecto, ya que la ionización del electrón produce un cambio de simetría con respecto a la especie neutra, al igual que una mejora en la interacción M–Bz para los dos bencenos, como puede verse en las distancias M– $R_{A/B}$  de esta especie. Los aniones  $\text{CoBz}_2^-$  también exhiben una estructura TS, pudiendo observar un aumento en la inclinación del anillo B. [Figuras 20e y f] La distancia M–R en los dos anillos disminuye, mientras que los enlaces Co–C tienen una menor longitud en comparación con las que muestra el complejo neutro. Además, los enlaces C–C en ambos anillos reflejan un pequeño aumento en su distancia promedio. Los estudios teóricos reportados para el complejo  $\text{CoBz}_2$  concuerdan con los resultados alcanzados, [38, 55, 62] y lo mismo sucede para las especies cargadas. [35, 55, 60]

Los complejos  $\text{NiBz}_2$  también tienen una estructura de sándwich inclinado, la cual muestra un ángulo de inclinación de 15.5/16.9°, siendo mayor que la del complejo  $\text{CoBz}_2$ . [Figuras 21a y b] En cambio, la variación promedio de los enlaces C–C resulta menor en la especie  $\text{NiBz}_2$ , pues la suma de las distancias M– $R_{A/B}$  revelan una disminución general en este caso. El momento dipolar de dichas estructuras TS es de 1.76/1.66 D, muy cerca del valor experimental ( $1.3 \pm 0.3$  D). [38] Además, se obtuvo una estructura de simetría  $C_2$  con una coordinación  $\eta^2$ , en la que los anillos de benceno se muestran en una disposición tipo 'Z' con el anillo superior girado  $\approx 100^\circ$  hacia el metal, a +0.036/+0.166 eV. Los datos reportados para este complejo están de acuerdo con los resultados alcanzados. [38, 55, 58]



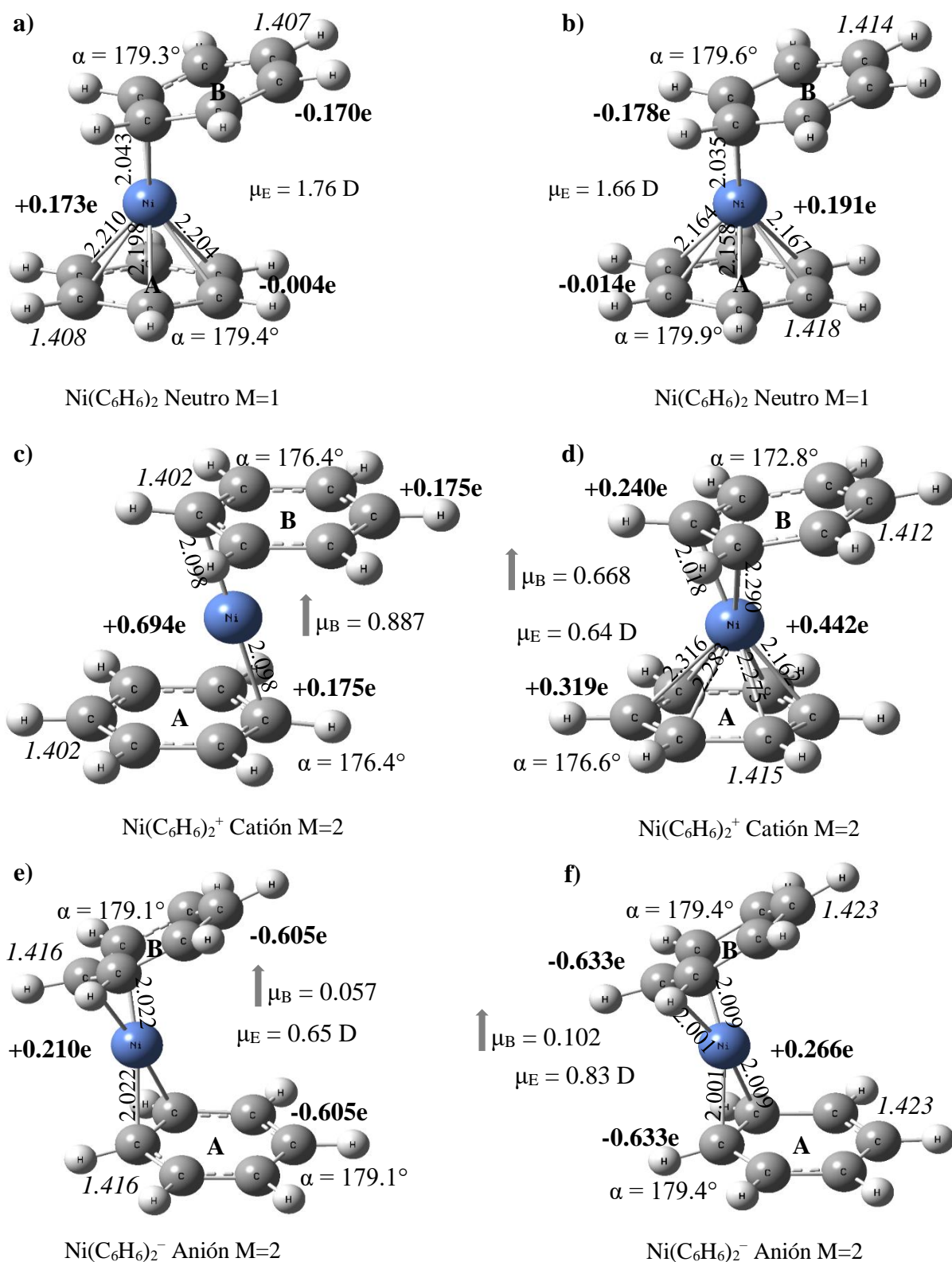


Figura 21. Estructuras de mínima energ3a para los compuestos  $\text{MBz}_2$  de N3quel: a), c) y e) se hallaron con B3LYP, mientras que b), d) y f) se encontraron con el funcional BPW91.

Se determinaron distintas estructuras para el estado doblete de la especie  $\text{NiBz}_2^+$ , ya que la estructura que se obtuvo con el funcional B3LYP muestra que sus anillos están desplazados hacia lados opuestos en relación al átomo metálico, presentando una forma de 'Z' invertida debido a que muestra un enlace V-C con cada uno de los ligandos. (Esta estructura se le llama '*Slipped Sandwich, SS*' en inglés) [Fig. 21c] Los resultados para los parámetros estructurales de esta especie revelan que existe una interacción equivalente para ambos anillos. Una estructura similar ha sido hallada por Duncan *et al.*,<sup>[35, 36]</sup> usando el funcional B3LYP, con la diferencia de que en dicha estructura el catión  $\text{Ni}^+$  está ubicado sobre una posición que permite un enlace  $\eta^3$  con los dos bencenos. Es probable que las estructuras descritas aquí también muestren esta coordinación; sin embargo, la distancia Ni-C es tal que no existen enlaces en este caso. La estructura del complejo obtenido con BPW91 [Fig. 21d] tiene una disposición en la que los átomos de carbono del benceno B se sitúan en distintos planos, ya que los enlaces Ni-C producen una distorsión en el anillo haciendo que los carbonos no enlazados al metal se salgan del plano, por lo que muestra una mayor desviación de la planaridad en comparación con otros complejos de este tipo, pues además presenta una coordinación  $\eta^3$ . Pese a las diferencias con otras estructuras, esta especie es clasificada como TS, ya que tiene una simetría  $C_1$  y un dipolo de 0.64 D.

El anión  $\text{NiBz}_2^-$  tiene una estructura parecida a la del complejo  $\text{CuBz}_2$ , puesto que ambos poseen el mismo número de electrones (20e's) y presentan un basal estado  $M=2$ . En esta estructura designada sándwich angular los anillos de benceno están localizados en planos que se inclinan hacia el lado del complejo donde se encuentra el metal y posee una coordinación  $\eta^2$  con ambos ligandos, los cuales exhiben una ligera desviación de la planaridad. [Figuras 21e y f] La carga adicional produce un aumento de la distancia M-R del ligando A, mostrando valores comparables a los del benceno B en el complejo neutro. Debido a su simetría  $C_{2v}$  dichas estructuras tienen momentos dipolares de 0.65 y 0.83 D. Para los complejos  $\text{CuBz}_2$  se encontraron unas estructuras en las que el metal se localiza fuera del centro de los dos anillos, concretamente entre uno de los enlaces C-C de cada benceno, mostrando por ello una estructura SA. [Figuras 22a y b] En comparación con el anión  $\text{NiBz}_2^-$ , se puede ver que la distancia M-R para ambos ligandos son más parecidas en este complejo, además se observó una menor variación promedio de los enlaces C-C.



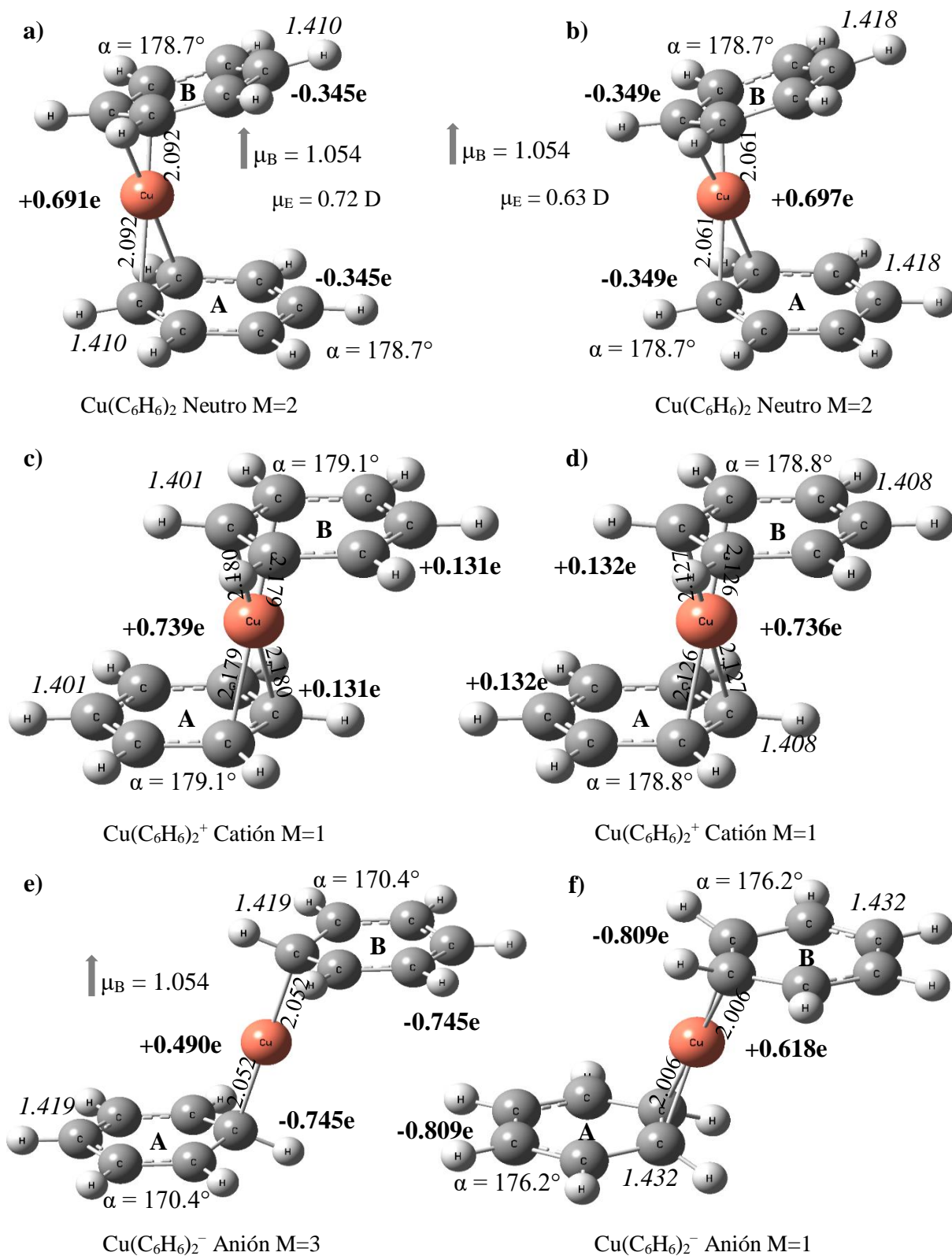


Figura 22. Estructuras de mínima energía para los compuestos MBz<sub>2</sub> de Cobre: a), c) y e) se hallaron con B3LYP, mientras que b), d) y f) se encontraron con el funcional BPW91.

Estos complejos poseen un momento dipolar de 0.72 y 0.63 D, respectivamente. A pesar de que no existen datos reportados para este sistema, la forma que muestra su estructura recuerda a la encontrada para la especie CuBz, como se aprecia en las Figuras 12a y b.

Los compuestos catiónicos  $\text{CuBz}_2^+$  presentan una estructura de Z invertida, como la mostrada por la especie  $\text{NiBz}_2^+$ , por lo que son descritos como complejos tipo SS cuya simetría es  $C_{2h}$ . Sin embargo, en este caso las estructuras muestran una coordinación  $\eta^2$  con cada uno de los anillos. Estos enlaces tienen mínimas diferencias en sus longitudes, revelando que los bencenos no están en planos totalmente paralelos, sino que se inclinan ligeramente hacia uno de los lados, produciendo una leve desviación de la planaridad en ambos ligandos. [Figuras 22c y d] Se encontró una disminución de las distancias  $M-R_{A/B}$ , así como una menor variación promedio de los enlaces C-C en comparación con  $\text{CuBz}_2$ , debido a la extracción de un electrón cuando se forma el catión. Para el anión  $\text{CuBz}_2^-$  se obtuvieron distintas multiplicidades para el estado GS, ya que usando el funcional B3LYP se halló un triplete con un enlace Cu-C para cada uno de los ligandos, mientras que, con BPW91 se determinó un estado  $M=1$  con dos enlaces Cu-C. Estas estructuras recuerdan a las descritas previamente para los cationes de Cu y Ni, ya que los anillos se encuentran deslizados uno con respecto del otro, pero con el átomo metálico interactuando de forma equivalente con ambos anillos. La distancia  $M-R_{A/B}$  al igual que la variación promedio de los enlaces C-C aumentan debido a la adición de un electrón al sistema, [Figs. 22e y f].

Analizando los resultados conseguidos se encontró un conjunto de observaciones generales acerca de las características de las estructuras basales de las especies  $\text{MBz}_2$ :

a) Los complejos de los metales Ti, V y Cr, (neutros y cargados), poseen estructuras SP en sus estados de bajo espín, a excepción del catión  $\text{VBz}_2^+$ , el cual exhibe una forma distorsionada (SD) para un estado  $M=3$ . En el caso de los compuestos catiónicos  $\text{TiBz}_2^+$ , se tiene que al estado de mayor espín le corresponde una estructura simétrica y para el estado doblete se encontró una estructura distorsionada. La ionización de un electrón en los complejos de estos metales ocasiona un incremento de las distancias  $M-R_{A/B}$ ; por el contrario, cuando se agrega un electrón extra a los compuestos neutros, estas distancias presentan pequeñas variaciones, ya que dichos sistemas pueden aceptar un electrón sin mostrar grandes cambios estructurales. Viendo los valores hallados para este parámetro

es posible observar que en la serie de complejos  $TiBz_2-CrBz_2$  la distancia  $M-R$  tiende a disminuir conforme crece el número de electrones. Esto mismo ocurre para las especies anión y catión, aunque para este último caso la tendencia continua hasta  $MnBz_2^+$ , el cual presenta las características de una estructura tipo SP ya que contiene 18 electrones. Es más, la distancia  $M-R_{A/B}$  para el complejo  $MnBz_2^+$  resulta menor que la del catión  $CrBz_2^+$ .

b) Para el complejo  $MnBz_2$  se encontró una estructura bastante distorsionada, pues no exhibe una simetría  $D_{6h}$ , sino que tiene un grupo puntual de menor orden. A pesar de esto, aún es posible comparar esta estructura con aquellas que presentan los complejos de Ti, V y Cr, haciendo evidente que el incremento de las distancias  $M-R_{A/B}$  es producto de los 19 electrones que contiene este complejo. A partir de este compuesto la distancia entre el metal y los anillos tiende a aumentar, como se observa en la serie  $MnBz_2-CuBz_2$ . En el anión  $MnBz_2^-$  la adición del electrón causa la pérdida de la interacción equivalente que era patente en los casos anteriores, ya que por un lado hay menos enlaces  $M-C$  con el benceno B, y además, la interacción con este ligando aumenta, puesto que la distancia  $M-R_A$  resulta más pequeña que la de los compuestos de Ti, V y Cr, (neutros y cargados).

c) El complejo  $FeBz_2$  (con 20 electrones) presenta una estructura SP para un estado triplete, el cual muestra las distancias  $M-R_{A/B}$  más grandes de entre todas las estructuras neutras. Durante la formación del compuesto catiónico se produce un cambio de simetría  $D_{6h} \rightarrow D_{2h}$  y las distancias  $M-R_{A/B}$  se acortan, pero son mayores que las del catión  $MnBz_2^+$ . Los aniones de Mn, Fe y Co, exhiben una estructura tipo TS (con 20, 21 y 22 electrones), al igual que los complejos neutros de Co y Ni, que contienen 21 y 22 electrones. El catión  $^3CoBz_2^+$  tiene las mayores distancias  $M-R_{A/B}$  de todas las estructuras SP que se hallaron.

d) En los compuestos neutros los enlaces  $C-C$  disminuyen su longitud promedio en la serie de complejos  $TiBz_2-FeBz_2$ , luego se da un aumento en la especie  $CoBz_2$ , seguido de una disminución para el complejo  $NiBz_2$ . La distancia promedio  $C-C$  para las especies aniónicas es mayor que la de las especies neutras, las cuales tienen valores intermedios. Los cationes muestran las menores distancias en todos los casos, a excepción del estado  $M=2$  de  $TiBz_2^+$ . Se vio que la distancia  $C-C$  crece de Ti a Cr, después disminuye para la serie Mn-Co, e incluso en  $NiBz_2$  y  $CuBz_2$ . En los aniones de Ti a Cr las distancias resultan cada vez menores, en Mn crecen y disminuyen de Fe-Ni, para volver a aumentar en Cu.

### 6.3.2. Propiedades Electrónicas de los Complejos MBz<sub>2</sub>

Como se vio anteriormente, las cargas NBO que se determinaron para los átomos individuales sirven para identificar los procesos de transferencia de carga, al igual que la distribución de esta en el sistema. Aunque en este caso, el análisis de las especies MBz<sub>2</sub> se ha efectuado a partir de la obtención de tres valores: la carga del átomo o ion metálico (QM), la suma de las cargas de los átomos del benceno A (QBz<sub>A</sub>) y la suma de las cargas en el benceno B (QBz<sub>B</sub>), los cuales aparecen en las figuras de las estructuras basales de los complejos SC, pues debido a la cantidad de átomos en el sistema, toda la información de las cargas ha tenido que ser resumida en estos parámetros. Los resultados muestran que las estructuras SP presentan una distribución de carga equivalente en ambos anillos, es decir, las cargas de los átomos de carbono e hidrógeno en uno de estos ligandos son iguales a las del otro, teniendo además una distribución homogénea como sucede en las estructuras C<sub>6V</sub> de las especies HS. De la misma manera, los complejos SD exhiben las características de la distribución que presentan los átomos de carbono en las estructuras C<sub>2V</sub>, con dos átomos de carbono en cada anillo con una carga mayor que los otros cuatro.

Las estructuras TS muestran una asimetría en la carga que poseen los dos anillos ya que el benceno A, que se encuentra más cerca del metal y presenta un mayor número de enlaces M–C, contiene una cantidad de carga menor que la del ligando B, ubicado a una mayor distancia. En otras estructuras, como la de las especies cargadas de Ni o los complejos CuBz<sub>2</sub>, la interacción con ambos ligandos es equivalente ya que sus distancias M–R son iguales; además, en cada anillo hay una disminución en la carga que presentan los átomos de carbonos en función de su posición con respecto al metal. En general, se encontró que existe una cierta TC en varios de los sistemas, por ejemplo: en las especies de VBz<sub>2</sub> a FeBz<sub>2</sub> surge un exceso de carga en sus respectivos átomos metálicos, la cual ha sido aportada por ambos anillos de benceno. Sin embargo, en otros sistemas (Ti, Co, Ni y CuBz<sub>2</sub>) el metal exhibe una carga positiva ya que ha donado parte de su carga hacia los bencenos, [Figura 23a]. Por otra parte, se puede ver que cuando se extrae un electrón para producir el catión MBz<sub>2</sub><sup>+</sup> la deficiencia de carga es compartida entre el metal y ambos ligandos, es más, la cantidad de carga que aportan los anillos crece desde el Ti hasta un máximo en Mn, y posteriormente, de Fe a Cu se ve una disminución de los valores QBz<sub>A/B</sub>.

Esta tendencia también se observó en las distancias M–R, mostrando que el compuesto catiónico se estabiliza en parte debido a una donación electrónica de los anillos hacia el metal, [Figura. 23b]. En cambio, al adicionar un electrón al complejo neutro la carga extra es distribuida entre los ligandos y el átomo metálico. En el anión  $\text{TiBz}_2^-$  la mayor parte de la carga se encuentra en los anillos; mientras que, para  $\text{VBz}_2^-$  una cantidad considerable está en el metal y el resto se halla en los bencenos. Pero en el anión  $\text{CrBz}_2^-$  toda la carga adicional está en el metal, como lo revelan los valores de  $Q_M (> -1.3e)$ , pues incluso una porción de la carga del anión  $\text{CrBz}_2^-$  ha sido donada por los anillos de benceno. [Fig. 23c]

En las estructuras TS las cargas muestran una distribución no homogénea en los átomos de ambos anillos, a pesar de esto se puede ver que la carga total que contienen los anillos está relacionada con la distancia que los separa. Por ejemplo, para el caso de  $\text{MnBz}_2^-$  la menor cantidad de carga en sus anillos, de entre todos los complejos aniónicos TS ( $-0.461/-0.383 e$ ), se corresponde con la distancia  $\text{Bz}_A-\text{Bz}_B$  más corta que se obtuvo para tales especies. En el anión  $\text{FeBz}_2^-$  la cantidad de carga ( $-0.992/-0.875 e$ ) es mayor, al igual que la distancia entre los bencenos. Además, para el anión  $\text{CoBz}_2^-$  la carga total ( $-0.822/-0.851 e$ ) es menor en comparación con la de  $\text{FeBz}_2^-$ , por lo que también resulta menor la distancia entre ambos ligandos. Este comportamiento puede entenderse a partir de la repulsión existente entre el anión metálico y las nubes  $\pi$  de los anillos, ya que dicha tendencia también se observó en los aniones  $\text{NiBz}_2^-$  y  $\text{CuBz}_2^-$ , en los cuales, la repulsión se vuelve tan grande que termina aislando la carga negativa en los anillos, separándolos a una gran distancia. El átomo metálico en estos aniones posee una deficiencia de carga que permite establecer una interacción electrostática entre los componentes del sistema:  $\text{Bz}_A^{\delta-} \dots \text{M}^{\delta+} \dots \text{Bz}_B^{\delta-}$ , el incremento de esta carga positiva sobre el metal se relaciona con el incremento de las distancias  $\text{M}-\text{R}_{A/B}$ , y también con la separación entre estos ligandos.

La determinación de los momentos dipolares de los complejos  $\text{MBz}_2$  ha permitido diferenciar las estructuras de los estados basales en dos grupos: sándwiches simétricos y estructuras de baja simetría. Los cálculos indican que las especies neutras e iónicas de Ti, V y Cr, no presentan dipolo. En cambio, solo los complejos TS muestran un momento dipolar considerable, a excepción de las estructuras  $\text{C}_{2v}$  al igual que  $\text{MnBz}_2$ ; aunque para este último el pequeño dipolo (de 0.17 D) se debe a las distorsiones en su estructura  $\text{C}_s$ .

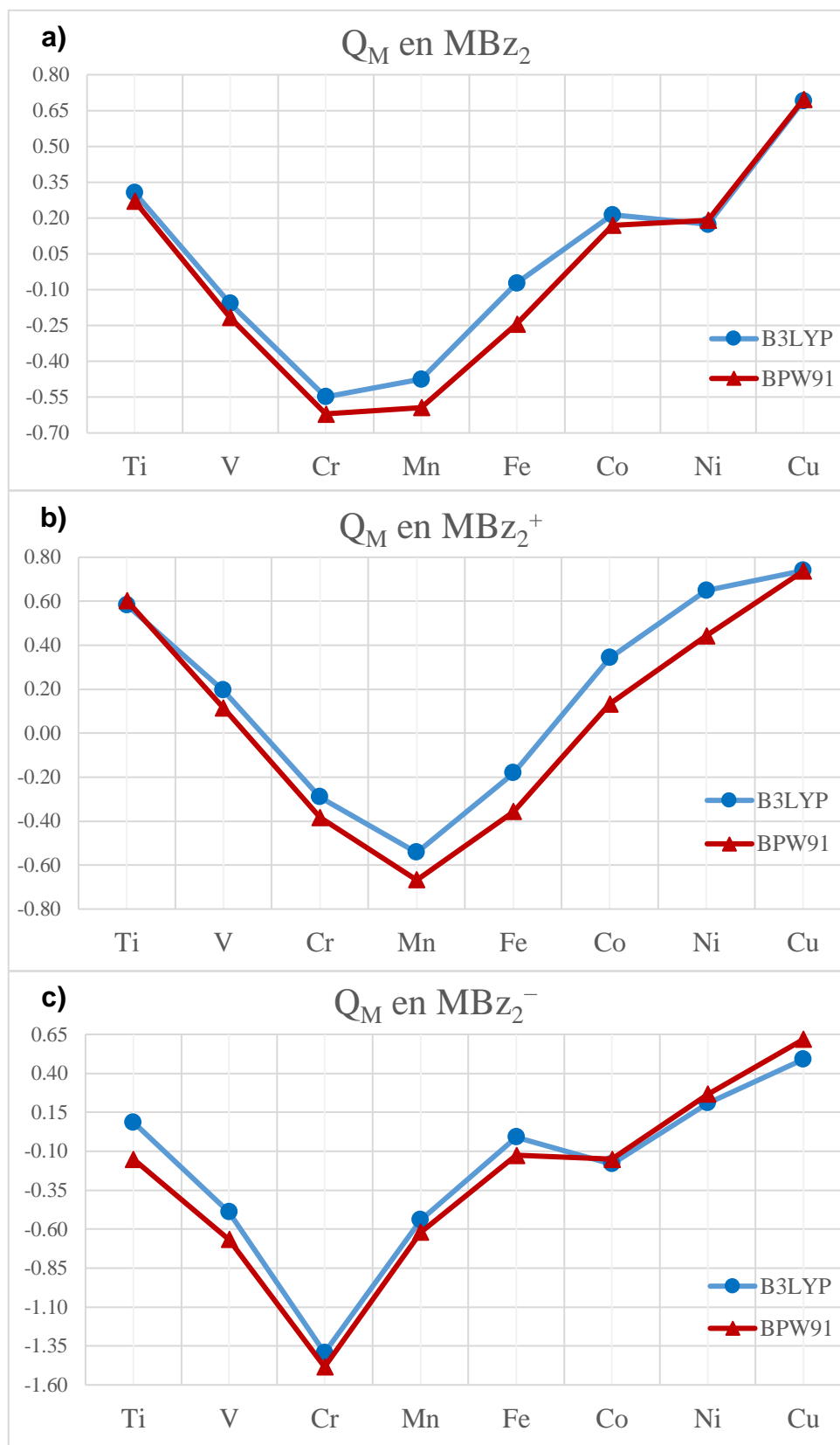


Figura 23. Cargas NBO sobre el átomo metálico: a) Neutros, b) Cationes y c) Aniones

Las escasas mediciones experimentales que se han reportado confirman en parte los resultados obtenidos, ya que para algunas especies se logró una buena concordancia entre los valores teóricos y los empíricos, pero en otros sistemas el cálculo sobrestima el valor del dipolo. Por ejemplo, Dugourd *et al.* [38] encontraron que los complejos neutros de Ti y V poseen una estructura simétrica pues presentan un momento dipolar muy pequeño ( $\mu_E < 0.2$  D), mientras que para las especies  $\text{CoBz}_2$  y  $\text{NiBz}_2$  se determinó que poseen una estructura menos simétrica, ya que exhiben momentos dipolares de  $0.7 \pm 0.3$  y  $1.3 \pm 0.3$  D, respectivamente. Dichas estructuras fueron validadas mediante la realización de cálculos teóricos con el funcional B3LYP, obteniendo valores de 1.59 y 1.79 D para los momentos dipolares estos compuestos. Asimismo, los datos reportados por H. Li *et al.*, [51] coinciden en que las especies de Ti, V y Cr, no poseen momento dipolar. La dirección del dipolo en las estructuras TS está determinada por la distribución de las cargas en ambos anillos de benceno, dado que el dipolo se produce debido a una transferencia de electrones desde el ligando A, que tiene una mayor coordinación, hacia el anillo B. Para las estructuras tipo  $C_{2v}$  el vector del momento dipolar está a la derecha del metal y apunta horizontalmente hacia donde se inclinan los anillos de benceno en la estructura de sándwich angular.

El momento magnético de los metales en las especies  $\text{MBz}_2$  está relacionado con el número de electrones no apareados, ya que cada electrón no apareado aporta  $1 \mu_B$  de momento magnético de espín, por ello el valor  $M-1$  concuerda con la densidad de espín NBO. [31] Entre los resultados alcanzados se puede ver que en algunos de los complejos el valor determinado para  $\mu_B$  es algo mayor que la cantidad de electrones desapareados. Por ejemplo, los complejos  $\text{VBz}_2$ ,  $\text{CrBz}_2^+$ ,  $\text{MnBz}_2$  y  $\text{CoBz}_2$ , (siendo todos dobletes) tienen momentos mayores a  $1.0 \mu_B$ . Pero es más notable el caso del anión  ${}^2\text{FeBz}_2^-$  logrado con el funcional B3LYP, ya que exhibe un momento magnético algo grande ( $1.30 \mu_B$ ) para la multiplicidad que tiene, por esto se dice que las propiedades magnéticas mejoran debido a la interacción del metal con las moléculas de benceno. En otros complejos dicho efecto resulta menor, aunque también produce pequeños incrementos en los valores de  $\mu_B$ . Para el resto de los sistemas en general se obtuvieron momentos magnéticos menores a  $M-1$ , entre los que destaca el caso de las especies  $C_{2v}$ , al igual que el anión  ${}^3\text{CuBz}_2^-$  calculado con el funcional B3LYP, los cuales muestran momentos magnéticos  $\leq 0.2 \mu_B$ . Los estados

basales de los complejos sándwich normalmente son menores que los hallados para los complejos HS, ya que sus multiplicidades de espín se reducen a su valor mínimo posible, por lo que mayormente se encontraron estados dobletes o singuletes, como puede verse en los estados GS's determinados para las especies de Ti a Fe, ya que los complejos de Co, Ni y Cu, mantienen el mismo estado que muestran como átomos libres y que también se obtuvo para los complejos MBz. No obstante, existen algunos sistemas que no siguen este patrón como  $\text{VBz}_2^+$ ,  $\text{FeBz}_2$  y  $\text{CoBz}_2^+$ , cuyo estado basal es un triplete. Por otra parte, los distintos resultados para el estado GS de los sistemas que tienen la menor y la mayor cantidad de electrones ( $\text{TiBz}_2^+$  y  $\text{CuBz}_2^-$ ) son producto del tratamiento de los funcionales.

La estructura electrónica de las especies metal-bisbenceno se explica a través de un esquema semejante al descrito para los complejos MBz, puesto que están basados en el mismo conjunto de interacciones orbitales.<sup>[54]</sup> Aunque en este caso los dos ligandos se consideran como un solo fragmento cuyos orbitales moleculares son una combinación ya sea en fase, o fuera de fase, de los orbitales individuales de cada ligando. Por ejemplo:  $\pi_{1A} + \pi_{1B}$  genera dos orbitales,  $a_{1g}$  y  $a_{2u}$ , sobre una simetría  $D_{6h}$  para el dímero  $\text{Bz}_A\text{-Bz}_B$ . El conjunto de orbitales  $\pi$  de ambos ligandos se ven estabilizados por los OA's del metal, formando seis interacciones de relevancia, ( $a_{1g}$ ,  $a_{2u}$ ,  $e_{1u}$ ,  $e_{1g}$ ,  $e_{2g}$  y  $2a_{1g}$ ). Los orbitales  $e_{1g}$  se producen por la mezcla de los OM's  $\pi_{2/3}$  con los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  del metal; mientras que la combinación (fuera de fase) de estos orbitales  $\pi$  con los OA's  $p_x$  y  $p_y$  dan lugar a los orbitales  $e_{1u}$ . Asimismo, los OM's de antienlace  $\pi^*$  interactúan con los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$  para obtener dos orbitales de simetría  $e_{2g}$ . Dicho traslape es considerado un enlace  $\delta$  y es más pequeño que el enlace  $\sigma$  de  $a_{1g}$  y  $a_{2u}$ , o el enlace  $\pi$  de  $e_{1u}$  y  $e_{1g}$ .<sup>[92, 93]</sup> Además hay un OM no enlazante designado  $3da_{1g}$ , formado a partir del OA  $d_z^2$ , y que se estabiliza gracias a su interacción con los dos anillos. Los siguientes OM's son de antienlazante y se relacionan con los orbitales  $e_{1g}$  y  $e_{2g}$ . Los doce electrones aportados por los bencenos suelen ocupar los primeros cuatro orbitales, por lo cual los electrones del átomo metálico se sitúan primeramente en el OM de enlace  $e_{2g}$ , y así en adelante. Aunque este esquema fue ideado para especies de simetría  $D_{6h}$ , funciona muy bien para explicar las tendencias encontradas en los complejos SP y SD, que tienen de 16 a 19 electrones (e incluso 20), así como en las especies TS, aunque exhiben ciertas diferencias en sus configuraciones.



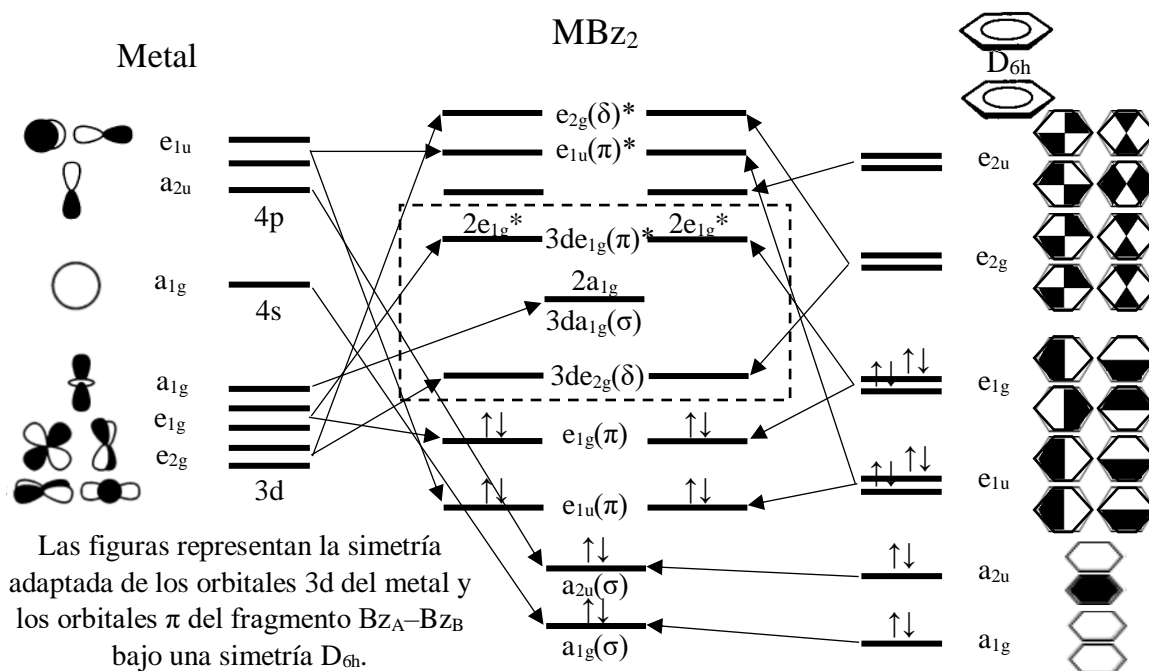


Figura 24. Esquema de enlace y orbitales moleculares de los complejos  $MBz_2$

La mayor ocurrencia de estados electrónicos de bajo espín en los complejos  $MBz_2$  por sobre los estados AS, que son más frecuentes en las especies HS, puede explicarse a través de la ocupación de los electrones del metal en los orbitales moleculares descritos anteriormente. Los electrones  $\pi$  poseen menores energías que los electrones metálicos por lo que la configuración electrónica y la multiplicidad del estado basal del sistema está determinada por la colocación de los electrones del metal en los orbitales  $3de_{2g}$ ,  $3da_{1g}$  y  $3de_{1g}^*$ . Además, si las interacciones  $M-Bz$  son lo suficientemente fuertes como para que las diferencias de energía entre orbitales resulten mayores que la energía requerida para el apareamiento de electrones, los estados electrónicos resultantes deberían tener pocos electrones no apareados, y por ende, menores multiplicidades de espín. <sup>[35,50]</sup> En cambio, para los complejos HS la brecha energética entre los distintos niveles es menor, de forma que los estados basales hallados poseen varios electrones desapareados, resultando en mayores multiplicidades de espín. <sup>[22, 67]</sup> La estructura electrónica de los complejos  $MBz_2$  ha sido estudiada analizando la naturaleza de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, al igual que su correspondiente configuración electrónica, los cuales se recopilaron en el Anexo II-2, mientras que las configuraciones de estos complejos se tienen en la Tabla 9.

| MBz <sub>2</sub>               | Neutro  | -1e   | Catión  | +1e   | Anión  |
|--------------------------------|---|-------|---|-------|--|
| <sup>1</sup> TiBz <sub>2</sub> | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup>  | HOMO  | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>1</sup> / 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>3</sup> | LUMO  | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>1</sup>   |
| <sup>2</sup> VBz <sub>2</sub>  | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>1</sup>  | HOMO↓ | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>3</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>1</sup>  | LUMO↓ | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup>   |
| <sup>1</sup> CrBz <sub>2</sub> | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup>  | HOMO  | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>1</sup>  | LUMO  | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>1*</sup>  |
| <sup>2</sup> MnBz <sub>2</sub> | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>e<sub>1g</sub></sub> <sup>1*</sup> | HOMO↑ | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup>  | LUMO↓ | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2*</sup>  |
| <sup>3</sup> FeBz <sub>2</sub> | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>e<sub>1g</sub></sub> <sup>2*</sup> | HOMO↑ | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>e<sub>1g</sub></sub> <sup>1*</sup> | LUMO↓ | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>e<sub>1g</sub></sub> <sup>2*</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>1*</sup> |
| <sup>2</sup> CoBz <sub>2</sub> | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>e<sub>1g</sub></sub> <sup>3*</sup> | HOMO↑ | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>e<sub>1g</sub></sub> <sup>2*</sup> | LUMO↓ | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>e<sub>1g</sub></sub> <sup>4*</sup>  |
| <sup>1</sup> NiBz <sub>2</sub> | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>e<sub>1g</sub></sub> <sup>4*</sup> | HOMO  | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>e<sub>1g</sub></sub> <sup>3*</sup> | LUMO  | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>e<sub>1g</sub></sub> <sup>4*</sup> 3d <sub>e<sub>2g</sub></sub> <sup>1*</sup> |
| <sup>2</sup> CuBz <sub>2</sub> | —————   | HOMO↑ | 3d <sub>e<sub>g</sub></sub> <sup>4</sup> 3d <sub>a<sub>1g</sub></sub> <sup>2</sup> 3d <sub>e<sub>1g</sub></sub> <sup>4*</sup> | LUMO↓ | —————  |

Tabla 9. Configuración electrónica cualitativa de los complejos MBz<sub>2</sub>, MBz<sub>2</sub><sup>+</sup> y MBz<sub>2</sub><sup>-</sup>. Las configuraciones electrónicas están basadas en el diagrama de OM's de la Figura 24. Los orbitales HOMO y LUMO se presentan en el Anexo II, [Figura AII-2a y Figura AII-2b].

En comparación con la información que se tiene para las especies MBz es posible notar en este caso una mayor regularidad en las configuraciones que se presentan en la Tabla 9, además de que la mayoría de los sistemas muestran una configuración de capa cerrada en los orbitales de enlace e<sub>2g</sub>, siendo la excepción aquellos complejos que tienen una estructura distorsionada. Por ejemplo, la ionización de la especie TiBz<sub>2</sub> presenta dos casos: por un lado el estado cuádruplete pasa a mostrar una configuración 3d<sub>e<sub>g</sub></sub><sup>2</sup>3d<sub>a<sub>1g</sub></sub><sup>1</sup> después de mover un electrón desde el orbital e<sub>2g</sub> hacia el orbital a<sub>1g</sub>, en cambio para el estado M=2 se tienen tres electrones en los orbitales de enlace e<sub>2g</sub>, con lo cual se pierde la degeneración del sistema produciendo una estructura tipo SD. No obstante, en ambos casos el electrón se extrae del orbital HOMO, por lo que <sup>4</sup>TiBz<sub>2</sub><sup>+</sup> vendría siendo un estado excitado. La adición de un electrón en el orbital LUMO conserva la degeneración y causa cambios mínimos en las distancias M-R<sub>A/B</sub>, al igual que en los enlaces M-C y C-C. Del mismo modo, la formación del catión VBz<sub>2</sub><sup>+</sup> genera una desestabilización en los OM's ya que el electrón es ionizado desde el HOMO↓, perdiendo la configuración de capa cerrada que existía en los orbitales e<sub>2g</sub>, lo que lleva a un estado M=3 teniendo una estructura SD. Es posible que la extracción del electrón desde este orbital, en vez del electrón en el OM semilleno a<sub>1g</sub>, se deba a que la energía de apareamiento en este caso resulta mayor que la energía de promoción e<sub>2g</sub>→a<sub>1g</sub>, dado que además, la ionización del electrón disminuye

la separación de energía entre los orbitales. La formación de  $\text{VBz}_2^-$  se logra al añadir un electrón en el orbital  $\text{LUMO}\downarrow$  ( $3d_{1g}$ ) para completarlo, esto reduce las distancias  $\text{M-R}_{A/B}$ . Por lo que las pequeñas diferencias estructurales entre los complejos neutros y cargados de Ti, V y Cr, se deben al carácter no enlazante que tiene dicho orbital en estos sistemas.

Por otra parte, se encontró que el electrón extra del anión  $\text{CrBz}_2^-$  está en el orbital  $3d_{1g}^*$  a pesar de que el orbital LUMO del complejo neutro es  $e_{2g}^*$ . En el complejo  $\text{MnBz}_2$  el electrón desapareado está en el orbital  $\text{HOMO}\uparrow$   $e_{1g}^*$  de carácter antienlazante.<sup>[54]</sup> Este electrón incrementa la repulsión metal-benceno y propicia las distorsiones que exhibe su estructura, al igual que explica el aumento visto en las distancias  $\text{M-R}_{A/B}$ . Al ionizar dicho electrón se obtiene una configuración electrónica parecida a la del complejo  $\text{CrBz}_2$ , es por esto que  $\text{MnBz}_2^+$  presenta una estructura SP con distancias  $\text{M-R}$  más cortas. En cambio, si es agregado un electrón al compuesto neutro, produciendo un anión con 20 electrones, la repulsión se vuelve tan grande que causa la separación de los anillos. Cabe mencionar que el estado excitado  $^3\text{MnBz}_2^-$  posee una configuración con un electrón en cada uno de los orbitales  $e_{1g}^*$ , por lo que exhibe una estructura SP a pesar de sus 20 electrones. Esto también pasa en el caso de  $\text{FeBz}_2$ , que muestra una estructura SP al tener 20 electrones.

Para los compuestos TS (con 20 a 22 electrones) el orbital HOMO corresponde al designado como  $2e_{1g}^*$ , que se estabiliza energéticamente al doblar la orientación relativa de ambos ligandos, ya que los orbitales interiores se vuelven inestables al producirse un ángulo de flexión, debido a ello, es probable que la configuración de flexión sea preferible cuando la estabilización del orbital HOMO es compensada con la desestabilización de los OM's de menor energía.<sup>[24]</sup> Por ello, a medida que aumenta el número de electrones en el HOMO  $e_{1g}^*$ , es decir de Fe-Ni, se espera que el ángulo de flexión sea mayor. Además, los complejos aniones tienen ángulos más grandes ya que la repulsión es mayor. En los compuestos  $\text{NiBz}_2^-$  y  $\text{CuBz}_2$  la adición del electrón número 23 reduce la coordinación  $\eta^6-\eta^2$  a una  $\eta^2-\eta^2$ . Las estructuras de estos complejos indica que la repulsión es minimizada poniendo las nubes  $\pi$  de los ligandos lejos una de la otra, e incrementando la separación  $\text{M-R}_{A/B}$ . La coordinación en los compuestos cargados de Ni, y las especies de Cu, tiende a ser menor que la que presentan las especies de Fe y Co, pues estos metales requieren menos electrones para llenar su capa de valencia, por lo que forman pocos enlaces M-C.

### 6.3.3. Propiedades Energéticas de los Complejos MBz<sub>2</sub>

Los resultados de los parámetros energéticos de importancia para los compuestos metal–bisbenceno son discutidos y analizados en esta sección, por lo cual se calcularon: la energía de ionización (EI), la afinidad electrónica (AE) y las energías de enlace ( $D_0/D_0^+$ ) de las especies neutras y catiónicas. Los valores que fueron obtenidos utilizando ambos funcionales se han recopilado en las Tablas 10–11; estas energías incluyen correcciones ZPVE para las energías de los estados GS's de los complejos. Además, se muestran los resultados experimentales que han sido reportados, así como algunos datos teóricos que se encontraron para estos sistemas. Las energías de enlace  $D_0$  de los complejos neutros fueron evaluadas usando la expresión:  $D_0[\text{MBz}_2] = (E[\text{MBz}] + E[\text{Bz}]) - E[\text{MBz}_2]$ ; mientras que:  $D_0^+[\text{MBz}_2^+] = (E[\text{MBz}^+] + E[\text{Bz}]) - E[\text{MBz}_2^+]$ , se empleó para determinar la energía de enlace de los cationes. Las afinidades, así como las energías de ionización se calcularon a través de la diferencia de energía entre especies neutras y cargadas,  $E[\text{GS}]^\pm - E[\text{GS}]^0$ . Por otro parte, en las Figuras 25–27 se han colocado los distintos resultados alcanzados para los metales y los complejos MBz/MBz<sub>2</sub>, en ellas se pueden observar las tendencias de las EI's, AE's y  $D_0/D_0^+$ , a través del periodo, y compararlas con los datos empíricos.

Las energías de ionización experimentales de las especies MBz<sub>2</sub> también fueron determinadas por Kurikawa y su grupo, <sup>[24]</sup> quienes utilizaron la técnica de fotoionización para obtener los valores dados en la Tabla 10, junto con sus respectivas incertidumbres. En este caso, se cuenta con energías definidas para todos los compuestos sándwich por lo que es posible establecer la variación de este parámetro a lo largo de toda la serie, de Ti a Cu. Por ejemplo, si se comparan las EI's experimentales de los complejos MBz con respecto a los valores que se reportan para el correspondiente compuesto MBz<sub>2</sub> se puede observar que las energías de los complejos TiBz<sub>2</sub>, VBz<sub>2</sub> y CrBz<sub>2</sub>, son mayores que la de sus respectivas especies HS; en cambio, para los elementos de transición tardía (Fe–Ni) las energías de ionización de los complejos sándwich resultan menores que las halladas para los *half-sandwich*. (ver Tablas 5 y 10) No obstante, las EI's de los compuestos MBz presentan un comportamiento muy diferente del que exhiben los complejos SC, a lo largo de dicha serie de metales de transición, como se aprecia en las Figuras 24b y 24c.

| METAL     | Energía de ionización adiabática |       |                         |   | Afinidad electrónica adiabática |       |                          |                       |
|-----------|----------------------------------|-------|-------------------------|---|---------------------------------|-------|--------------------------|-----------------------|
|           | B3LYP                            | BPW91 | Experimental            | Teoría                                      | B3LYP                           | BPW91 | Experimental             | Teoría                |
| <b>Ti</b> | 5.33                             | 5.69  | 5.68(4) <sup>[24]</sup> | 5.48 <sup>[50]</sup>                        | 0.37                            | 0.45  | 0.18(6) <sup>[32]</sup>  | 0.37 <sup>[54]</sup>  |
| <b>V</b>  | 5.44                             | 5.78  | 5.75(3) <sup>[24]</sup> | 5.46 <sup>[50]</sup> , 5.96 <sup>[59]</sup> | -0.13                           | -0.16 | neg(-) <sup>[28]</sup>   | -0.29 <sup>[54]</sup> |
| <b>Cr</b> | 5.39                             | 5.45  | 5.43(2) <sup>[24]</sup> | 5.51 <sup>[49]</sup>                        | -0.17                           | -0.17 | ---                      | 0.12 <sup>[54]</sup>  |
| <b>Mn</b> | 4.40                             | 4.33  | 4.28(3) <sup>[24]</sup> | ---   | 0.17                            | 0.64  | ---                      | 0.10 <sup>[54]</sup>  |
| <b>Fe</b> | 5.38                             | 5.19  | 5.18(5) <sup>[24]</sup> | 5.10 <sup>[55]</sup> , 5.19 <sup>[57]</sup> | 0.18                            | 0.69  | 0.78(10) <sup>[33]</sup> | 0.60 <sup>[54]</sup>  |
| <b>Co</b> | 4.71                             | 5.28  | 5.53(3) <sup>[24]</sup> | 5.27 <sup>[55]</sup> , 5.61 <sup>[62]</sup> | 0.05                            | 0.74  | 0.50(10) <sup>[30]</sup> | 0.55 <sup>[54]</sup>  |
| <b>Ni</b> | 5.30                             | 6.02  | 5.86(3) <sup>[24]</sup> | 6.02 <sup>[55]</sup> , 6.12 <sup>[58]</sup> | 0.10                            | -0.06 | ---                      | 0.88 <sup>[54]</sup>  |
| <b>Cu</b> | 4.26                             | 4.48  | 4.30(5) <sup>[24]</sup> | ---   | 0.33                            | 0.47  | ---                      | ---                   |

Tabla 10. Energías de ionización y afinidades electrónicas de los complejos MB<sub>2</sub>.

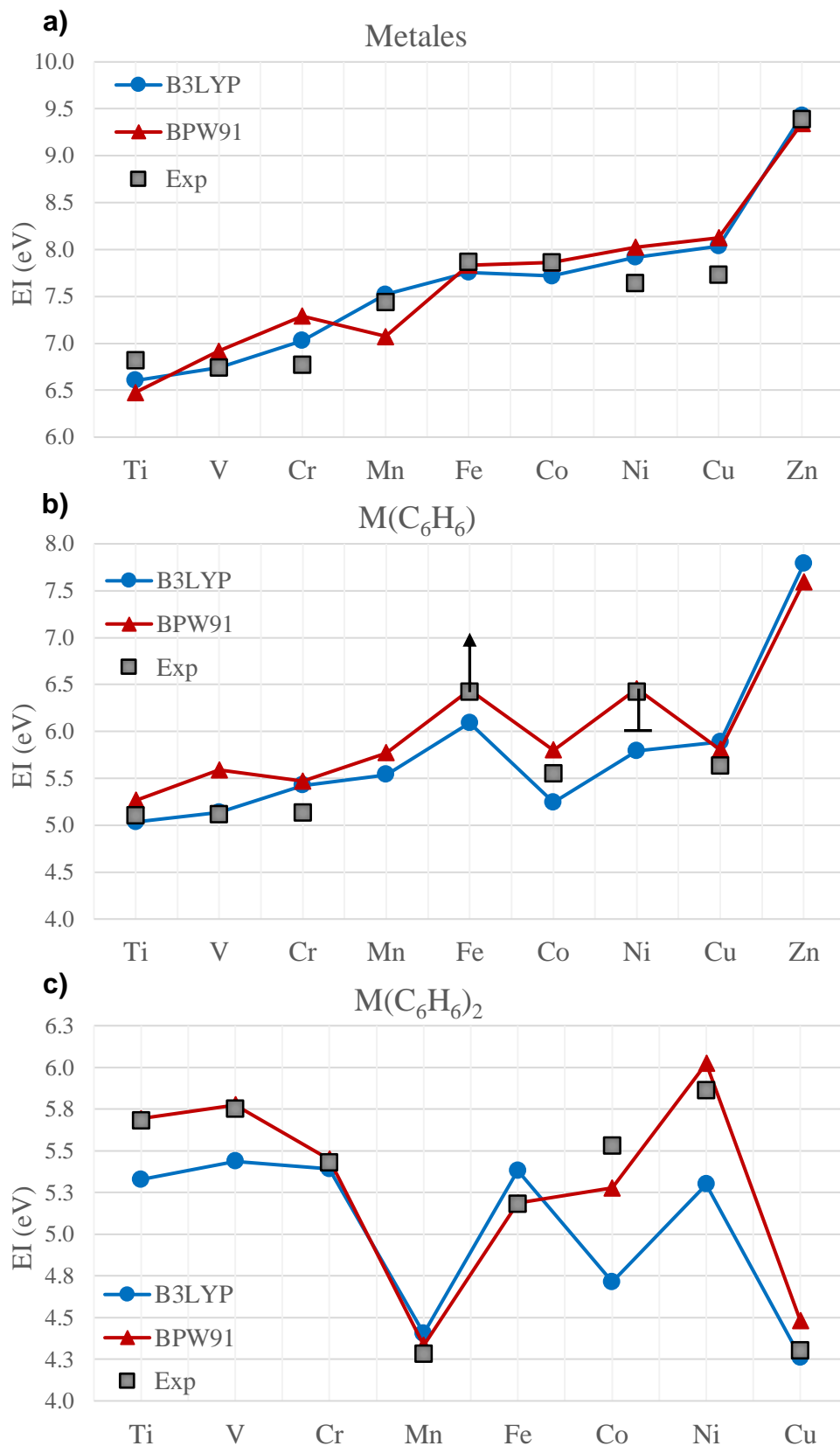
Estos resultados se obtuvieron a partir de los estados GS's. (Todos los valores están en eV).

Los paréntesis indican incertidumbres experimentales: 5.68(4) representa 5.68±0.04.

Para los complejos MB<sub>2</sub> los cálculos teóricos usando ambos funcionales predicen que el estado ionizante para Ti y V es el orbital de enlace e<sub>2g</sub>, mientras que para el Cr es el orbital no enlazante 2a<sub>1g</sub>. A medida que aumenta la cantidad de electrones en el orbital e<sub>2g</sub> la especie neutra se estabiliza con respecto al correspondiente catión, lo que provoca el crecimiento de las EI's al pasar de TiB<sub>2</sub> a VB<sub>2</sub>. Este comportamiento se observa en los resultados logrados con ambos métodos, aunque los valores encontrados con B3LYP parecen algo subestimados, dado que este funcional no puede describir adecuadamente la interacción entre los orbitales e<sub>2g</sub> (con dos o tres electrones) y el orbital semilleno 2a<sub>1g</sub>. En el caso de la energía de ionización de TiB<sub>2</sub>, el pequeño valor encontrado (5.33 eV) con el funcional híbrido se produce al haber considerado un estado M=4 para TiB<sub>2</sub><sup>+</sup>, ya que si se evalúa esta energía con el estado M=2 el resultado sería de 5.45 eV. Por tanto, los valores de las EI's de Ti y V, están de acuerdo con los datos reportados por D.-Yang,<sup>[50]</sup> obtenidos también con B3LYP. En cambio, los resultados del funcional BPW91 están bastante próximos a las mediciones experimentales. La ionización de un electrón para el compuesto CrB<sub>2</sub> requiere de una menor energía, debido a que se extrae desde el orbital no enlazante 2a<sub>1g</sub> en lugar del orbital de enlace e<sub>2g</sub>; además, los valores alcanzados con ambos funcionales, 5.39/5.45 eV, son muy cercanos a la energía experimental, 5.43 eV, pues la configuración de capa cerrada permite una mejor determinación de la energía de

ionización. No obstante, en el caso del complejo  $\text{MnBz}_2$  la EI disminuye de forma notable, lo cual se puede explicar cualitativamente a partir de la regla de los 18 electrones, ya que el electrón número 19 está en el OM de antienlace  $2e_{1g}^*$  y su ionización requiere de poca energía en vista de la configuración que logra tener el catión. Comparando las tendencias de las EI's en las Figuras 25a y b se observó para la serie Ti–Mn el mismo patrón en los metales que en los complejos MBz: valores parecidos para las EI's de Ti, V y Cr, seguido de un aumento al llegar a Mn que se extiende hasta el Fe. En cambio, las especies  $\text{MBz}_2$  exhiben una reducción continua de las energías de ionización entre Ti y Mn. [Figura 25c] A partir de entonces se tiene un aumento de las energías de  $\text{MnBz}_2$  a  $\text{NiBz}_2$ , pese a que también crece el número de electrones antienlazantes. En el caso del complejo de Fe la EI experimental es 5.18 eV, pues al tener 2 electrones en el orbital  $2e_{1g}^*$  la configuración triplete brinda mayor estabilidad a  $\text{FeBz}_2$  en relación al catión. Los valores teóricos están de acuerdo con esto, pero el resultado obtenido con el funcional B3LYP es menos exacto que el alcanzado con BPW91. Las evaluaciones para la EI de  $\text{CoBz}_2$  son muy imprecisas, probablemente debido a que es difícil describir las interacciones entre tres electrones de antienlace, además, el apareamiento de dos de estos electrones para producir un estado  $M=2$  podría explicar por qué la energía de ionización de  $\text{CoBz}_2$  es mayor que la de  $\text{FeBz}_2$ .

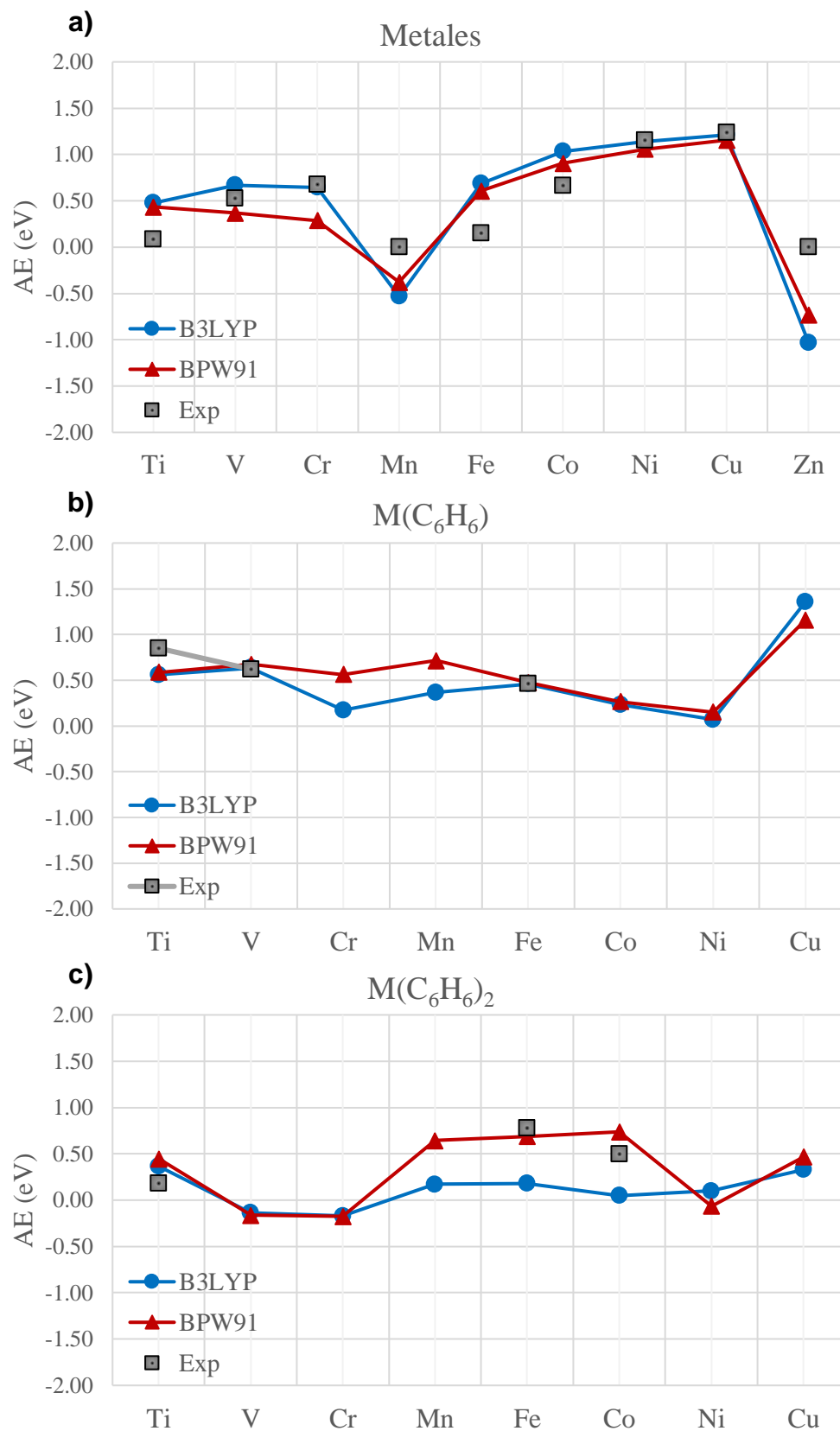
En los metales de transición tardía, (Fe, Co y Ni), las energías de ionización están muy cercanas; no obstante, los complejos MBz exhiben una tendencia 'zigzag', mientras que en los compuestos  $\text{MBz}_2$  se encontró un aumento de las EI's de Fe a Ni. [Figura 25] Además, las diferencias que hay entre las EI's de los metales y los respectivos complejos son mucho más grandes para estos elementos, en comparación con las correspondientes diferencias de energías en las especies de los metales de transición temprana. Un nuevo incremento para el complejo  $\text{NiBz}_2$  refleja la estabilidad de este sistema, ya que al tener cuatro electrones en el OM de antienlace  $2e_{1g}^*$  requiere de una energía de 5.86 eV para perder su configuración de capa cerrada. La energía de  $\text{CuBz}_2$  resulta comparativamente más pequeña que la determinada para los compuestos anteriores, (4.30 eV), tanto como la energía de  $\text{CrBz}_2$ , lo que se puede atribuir razonablemente a la ocupación de un orbital molecular de mayor energía, es por esto que su ionización a partir del OA 4s es bastante más favorable ya que produce una configuración parecida a la del complejo  $\text{NiBz}_2$ .

Figura 25. Energías de ionización adiabáticas de: a) Metales, b) MBz y c) MBz<sub>2</sub>

En lo que respecta a las afinidades electrónicas de los complejos metal–benceno, estas se recopilaron en la Figura 26b y c, así como los respectivos valores de los átomos metálicos, [Figura 26a]. A pesar de que las estimaciones teóricas con los dos funcionales resultan ser menos precisas, las tendencias a lo largo del periodo y los parecidos con las pocas mediciones experimentales podrían conferir alguna validez a los resultados de las AE´s que se obtuvieron en este trabajo. Los compuestos MBz/MBz<sub>2</sub> para la serie Ti–Mn exhiben un patrón opuesto al que se encontró en las afinidades de estos metales, pues hay una sutil disminución de la capacidad para agregar un electrón adicional de Ti a Cr, seguido de un incremento en Mn. Aunque las curvas de AE´s para los complejos MBz<sub>2</sub> divergen a partir de Cr, tienen un comportamiento parecido en el resto de la serie. [Figura 26c] Las afinidades electrónicas de TiBz<sub>2</sub>/VBz<sub>2</sub> se pueden explicar a partir de la ocupación del orbital 2a<sub>1g</sub>(d<sub>z<sup>2</sup></sub>); por ejemplo, el compuesto TiBz<sub>2</sub> tiene una AE experimental positiva, 0.18 eV, indicando que la ocupación de este orbital no enlazante por un electrón adicional es algo más o menos concebible. Otros resultados teóricos confirman esto ya que tanto H. Li, [51] como R. Pandey, [54] han reportado valores de 0.34/0.37 eV, respectivamente.

En el complejo VBz<sub>2</sub> la AE que se obtuvo es negativa lo que significa que el anión es inestable frente al auto desprendimiento del electrón añadido. Nakajima *et al.*, a través de mediciones de espectroscopia fotoelectrónica lograron establecer que la especie VBz<sub>2</sub> tiene una AE negativa. [28] Así mismo, distintos estudios teóricos coinciden en esto, [51, 54, 59, 61] lo que se entiende a partir de la repulsión producida por los 2 electrones en el orbital 2a<sub>1g</sub>, pues aunque VBz<sub>2</sub><sup>-</sup> posee 18 electrones, el electrón adicional no supone una mayor estabilidad. A pesar de que no hay datos empíricos para las afinidades de CrBz<sub>2</sub> y MnBz<sub>2</sub>, los resultados teóricos revelan una afinidad negativa para el complejo de Cr, debido a la ocupación del orbital 2e<sub>1g</sub><sup>\*</sup>, si bien es cierto que en el complejo CrBz<sub>2</sub><sup>-</sup> una gran parte de la carga en exceso fue transferida hacia los anillos de benceno. En contraste, un electrón extra para la especie MnBz<sub>2</sub> produce una AE positiva, puesto que una configuración con dos electrones (en vez de uno) es preferible. Las afinidades se vuelven positivas cuando la ocupación de los orbitales de antienlace (e<sub>1g</sub><sup>\*</sup>) comienza en MnBz<sub>2</sub>. Las AE's obtenidas usando BPW91 para los complejos de Fe y Co son más parecidas a los datos reportados que los valores hallados con el funcional B3LYP, los cuales parecen estar subestimados.



Figura 26. Afinidades electrónicas adiabáticas de: a) Metales, b) MBz y c) MBz<sub>2</sub>

También se encontró que las afinidades de los aniones  $\text{NiBz}^-$  y  $\text{NiBz}_2^-$  resultan negativas, pues son inestables en relación a la especie neutra, como señalan diversos estudios. [31, 55, 58] Por último, la afinidad de los complejos de Cu ( $\text{CuBz}$  y  $\text{CuBz}_2$ ) suele ser mayor que la de los compuestos de Ni, ya que el electrón extra conduce a una configuración  $4s^23d^{10}$  para el anión  $\text{Cu}^-$ , lo que explica el aumento al término de las curvas AE como se aprecia en las Figuras 26b y c, recordando que el Cu asume casi toda la carga extra del sistema.

Las energías de enlace  $D_0/D_0^+$  de los compuestos metal–bisbenceno se presentan en la Tabla 11, la cual también muestra los estados basales de los complejos  $\text{MBz}/\text{MBz}^+$  que se consideraron para la evaluación de las energías teóricas utilizando los funcionales B3LYP y BPW91, ya que las ecuaciones empleadas para calcular las energías de enlace dependen de los resultados de los compuestos *half-sandwich*, los valores determinados pueden verse condicionados por la multiplicidad del estado basal del complejo HS MBz. Asimismo, esta tabla contiene las energías experimentales que han sido reportadas para los complejos catiónicos, así como algunos resultados teóricos. Las energías  $D_0^+$  fueron establecidas a partir del modelado de los datos obtenidos en experimentos de disociación inducida por colisión realizados por Armentrout y su equipo. [22] Los valores empíricos de las  $D_0$ 's se evaluaron mediante la ecuación:  $D_0[\text{MBz}_2] = D_0^+[\text{MBz}_2^+] + \text{EI}[\text{MBz}_2] - \text{EI}[\text{MBz}]$ ; donde las  $D_0^+(\text{MBz}_2^+)$  son las energías de disociación determinadas por Armentrout para el proceso  $\text{MBz}_2^+ \rightarrow \text{MBz}^+ + \text{Bz}$ , y las energías de ionización  $\text{EI}(\text{MBz}_2)$  y  $\text{EI}(\text{MBz})$  son los valores experimentales reportados por Kurikawa que aparecen en las Tablas 6 y 11. [24]

La unión en las especies  $\text{MBz}_2$  generalmente se describe a través del modelo de Dewar–Chatt–Duncanson. [2, 35, 49, 50] En dicho esquema, las interacciones covalentes se explican en términos de donación y retrodonación de electrones, entre los orbitales del metal (M), y aquellos del ligando (L) que exhiben la misma simetría. [92] En los complejos sándwich existe una donación electrónica desde los orbitales  $\pi$  del dímero, ( $a_{1g}$ ,  $a_{2u}$ ,  $e_{1u}$ , y  $e_{1g}$ ), hacia los OA's  $d$  que no están ocupados, del mismo modo, hay una retrodonación desde los orbitales ocupados del metal hacia los OM's de antienlace en el benceno, ( $e_{2g}$ ). Considerando que los orbitales  $a_{1g}/a_{2u}$  producen enlaces de simetría  $\sigma$  y los enlaces de los orbitales  $e_{1u}$  y  $e_{1g}$  exhiben una simetría  $\pi$ , dichas interacciones describen la donación  $\text{M} \leftarrow \text{L}$ . Mientras que los enlaces  $\delta$ , que son formados por los orbitales  $e_{2g}/e_{2u}$ , representan

la retrodonación  $M \rightarrow L$ .<sup>[93]</sup> Aunado a esto, se tienen algunas interacciones electrostáticas debido a las distribuciones de carga en los sistemas  $MBz_2$ .<sup>[50, 93]</sup> Las energías de enlace,  $D_0/D_0^+$ , determinadas para los compuestos neutros y catiónicos han sido recopiladas en la Figura 27, en la cual se pueden observar los diferentes valores alcanzados con ambos funcionales, pudiendo compararlos con las energías experimentales de las Tablas 6 y 11. Por ejemplo, al comparar las energías  $D_0$  para los sistemas metal mono- y bis-benceno, se puede ver que las curvas de las Figuras 27a y b comparten características en común, pues en los dos casos hay un mínimo alrededor de  $CrBz$  y  $MnBz_2$  (respectivamente) que es precedido por una disminución de las energías a partir del complejo  $TiBz_2$ . En el resto del periodo (de Fe a Cu) se aprecia un comportamiento análogo. Sin embargo, en la serie Fe-Ni el patrón visto en los compuestos  $MBz$  se invierte para las especies  $MBz_2$ , ya que la energía  $D_0$  de  $CoBz$  es menor que la de los complejos  $FeBz$  y  $NiBz$ , en cambio para el compuesto  $CoBz_2$ , la energía de enlace es mayor que la de sus vecinos, ( $FeBz_2$  y  $NiBz_2$ ). Por último, a pesar de que las curvas de la Fig. 27a divergen a partir de  $MnBz$ , los valores obtenidos con B3LYP y BPW91 reproducen el comportamiento de la serie experimental.

Con respecto a las magnitudes de las energías  $D_0$  de los complejos  $MBz$  se puede ver que para los elementos Ti, V y Cr, la adición de otro ligando durante la formación del complejo  $MBz_2$  aumenta significativamente la energía de enlace en comparación con las respectivas energías de los compuestos *half-sandwich*. Siendo más grande la diferencia entre las especies de cromo, ya que la energía  $D_0$  de  $CrBz_2$  (2.70 eV) es más de 20 veces mayor que el valor de  $CrBz$ , (0.12 eV). Esta notable estabilidad puede entenderse a partir de la regla de los 18 electrones, como se ha indicado en diversos estudios.<sup>[24, 54]</sup> Por otro lado, en los compuestos que contienen metales de transición tardía las energías son más próximas entre sí, con la excepción de las especies de Co, ya que la energía para  $CoBz_2$  es bastante más grande que el valor obtenido para  $CoBz$ . En los elementos Fe, Ni y Cu, la variación en las energías es del orden de 0.1 eV; mientras que para el Co es  $> 1.3$  eV. Los valores experimentales  $D_0$  para las especies de Mn no se han podido evaluar ya que la energía de ionización para complejo  $MnBz$  no está disponible. En otros casos, las EIs no se conocen con precisión, como en los complejos de Fe y Ni, por lo cual solo se tiene un límite inferior para  $D_0$  en las especies de Fe y un rango de energía para  $NiBz$  y  $NiBz_2$ .

| METAL                               | MBz              | MBz <sub>2</sub>              | B3LYP  | BPW91  | Experimental   | Teoría   |
|-------------------------------------|------------------|-------------------------------|--|--|--|--|
|                                     | MBz <sup>+</sup> | MBz <sub>2</sub> <sup>+</sup> | D <sub>0</sub> /D <sub>0</sub> <sup>+</sup> eV | D <sub>0</sub> /D <sub>0</sub> <sup>+</sup> eV | D <sub>0</sub> <sup>[54]</sup> /D <sub>0</sub> <sup>+[22]</sup> eV | D <sub>0</sub> (MBz <sub>2</sub> )=-[E(MBz <sub>2</sub> )-E(MBz)-E(Bz)]                    |
| <b>TiBz<sub>2</sub></b>             | 3 / 3            | 1 / 1                         | 2.36   | 2.84   | 3.20 <sup>[54]</sup>   | 3.32 <sup>[54]a</sup>  |
| <b>TiBz<sub>2</sub><sup>+</sup></b> | 4 / 4            | 4 / 2                         | 2.07   | 2.41   | 2.21–2.62 <sup>[22]CID*</sup>                                      | 2.06 <sup>[35]b</sup> , 2.49 <sup>[54]</sup>   |
| <b>VBz<sub>2</sub></b>              | 4 / 2            | 2 / 2                         | 2.72   | 3.15   | 3.19 <sup>[54]</sup>   | 3.57 <sup>[54]c</sup> , 3.64 <sup>[59]d</sup>  |
| <b>VBz<sub>2</sub><sup>+</sup></b>  | 5 / 3            | 3 / 3                         | 2.42   | 2.96   | 2.15–2.55 <sup>[22]CID*</sup>                                      | 2.42 <sup>[35]</sup> , 2.88 <sup>[54]e</sup>   |
| <b>CrBz<sub>2</sub></b>             | 7 / 7            | 1 / 1                         | 1.58   | 2.58   | 2.70 <sup>[54]</sup>   | 2.78 <sup>[54]</sup>   |
| <b>CrBz<sub>2</sub><sup>+</sup></b> | 6 / 6            | 2 / 2                         | 1.62   | 2.60   | 2.04–2.40 <sup>[22]CID*</sup>                                      | 1.60 <sup>[35]</sup> , 2.42 <sup>[54]</sup>  |
| <b>MnBz<sub>2</sub></b>             | 6 / 4            | 2 / 2                         | 0.15   | 1.34   | ---  | 1.18 <sup>[54]f</sup>  |
| <b>MnBz<sub>2</sub><sup>+</sup></b> | 7 / 5            | 1 / 1                         | 1.29   | 2.77   | 1.76–2.10 <sup>[22]CID*</sup>                                      | 1.30 <sup>[35]</sup> , 3.19 <sup>[54]f</sup>   |
| <b>FeBz<sub>2</sub></b>             | 3 / 3            | 3 / 3                         | 0.84   | 1.07   | > 0.70 <sup>[54]</sup>   | 1.09 <sup>[54]</sup> , 1.43 <sup>[55]</sup> , 1.28 <sup>[57]</sup>                         |
| <b>FeBz<sub>2</sub><sup>+</sup></b> | 4 / 4            | 2 / 2                         | 1.55   | 2.32   | 1.64–1.94 <sup>[22]CID*</sup>                                      | 1.57 <sup>[35]</sup> , 2.26 <sup>[54]g</sup> , 2.79 <sup>[55]</sup> , 2.60 <sup>[57]</sup> |
| <b>CoBz<sub>2</sub></b>             | 2 / 2            | 2 / 2                         | 1.03   | 1.33   | 1.71 <sup>[54]</sup>   | 0.42 <sup>[54]g</sup> , 1.68 <sup>[55]</sup>   |
| <b>CoBz<sub>2</sub><sup>+</sup></b> | 3 / 3            | 3 / 3                         | 1.56   | 1.85   | 1.50–1.73 <sup>[22]CID*</sup>                                      | 1.56 <sup>[35]</sup> , 1.97 <sup>[54]g</sup> , 2.21 <sup>[55]</sup>                        |
| <b>NiBz<sub>2</sub></b>             | 1 / 1            | 1 / 1                         | 0.95   | 1.24   | 0.96–1.39 <sup>[54]</sup>  | 0.02 <sup>[54]g</sup> , 1.56 <sup>[55]</sup>   |
| <b>NiBz<sub>2</sub><sup>+</sup></b> | 2 / 2            | 2 / 2                         | 1.45   | 1.67   | 1.33–1.52 <sup>[22]CID*</sup>                                      | 1.46 <sup>[35]</sup> , 1.46 <sup>[54]g</sup> , 2.00 <sup>[55]</sup>                        |
| <b>CuBz<sub>2</sub></b>             | 2 / 2            | 2 / 2                         | 0.09   | 0.34   | 0.28 <sup>[24]</sup>   | ---  |
| <b>CuBz<sub>2</sub><sup>+</sup></b> | 1 / 1            | 1 / 1                         | 1.54   | 1.66   | 1.39–1.61 <sup>[22]CID*</sup>                                      | 1.53 <sup>[35]</sup>   |

Tabla 11. Energías de enlace (D<sub>0</sub>/D<sub>0</sub><sup>+</sup>) de los complejos MBz<sub>2</sub> y MBz<sub>2</sub><sup>+</sup>

[a] Evaluado con el estado quintuplete del complejo TiBz. [b] El valor de 2.06 eV es obtenido con respecto al estado M=4 del complejo TiBz<sub>2</sub><sup>+</sup>. [c] Para la estimación de esta energía se consideró: <sup>6</sup>VBz. [d] Calculado con los estados dobles de VBz y VBz<sub>2</sub>. [e] Estados: M=5 para VBz<sup>+</sup> y M=3 para VBz<sub>2</sub>. [f] Las energías se calcularon con respecto a los estados M=4 para MnBz y M=5 para MnBz<sup>+</sup>. (Ambas estructuras son SP, D<sub>6h</sub>) [g] Simetría restringida a D<sub>6h</sub>. Los funcionales utilizados en las referencias son: B3LYP/6-311++G(d,p), <sup>[35]</sup> BPW91/DNP, <sup>[54]</sup> BPW91-D2/6-311++G(2d, 2p), <sup>[55]</sup> BPW91/6-311++G(2d,2p) <sup>[57]</sup> y BPW91/6-311G\*\*. <sup>[59]</sup> [\*] Los dos valores que se muestran para la energía de enlace de los cationes MBz<sub>2</sub><sup>+</sup> fueron determinados mediante el tratamiento de los datos derivados de experimentos CID. El ajuste por mínimos cuadrados incluye una corrección que considera los efectos en el tiempo de vida de los iones disociados, para lo cual fue utilizado el modelo RRKM considerando ya sea un estado de transición 'tight', (de donde proviene el límite inferior), o un modelo RRKM 'loose', que corresponde con el límite superior de la energía D<sub>0</sub><sup>+</sup>. <sup>[22]</sup>

A pesar de esto, los resultados logrados para las energías  $D_0[\text{MBz}_2]$  con los dos métodos están más próximos a los datos experimentales que las energías que se obtuvieron para los complejos MBz. Además, es necesario mencionar que el error medio absoluto de las energías  $D_0[\text{MBz}]$  es menor en los resultados alcanzados usando B3LYP, en cambio para los compuestos  $\text{MBz}_2$ , el error de los resultados obtenidos utilizando el funcional BPW91 es menor. Por lo tanto, se puede decir que al incrementar el número de interacciones en las especies  $\text{MBz}_2$ , los efectos de la energía de correlación se vuelven más importantes.

Las energías  $D_0/D_0^+$  que se hallaron con el funcional B3LYP, para los compuestos sándwich de Ti, V y Cr, están muy subestimadas debido a que este nivel de teoría no es adecuado para describir la retrodonación  $M \rightarrow L$ , esencial para la unión de estas especies, lo cual también sucede con los valores reportados por Meijer y Duncan.<sup>[35]</sup> Por otro parte, es posible observar que los resultados para el compuesto  $\text{TiBz}_2$  podrían indicar que dicho complejo se produce a partir del estado  $M=5$  de  $\text{TiBz}$  (como reporta Pandey), ya que las energías evaluadas con respecto al quintuplete están más cerca del valor de 3.20 eV.<sup>[54]</sup> De la misma forma, es posible establecer argumentos similares para otros sistemas, por ejemplo, la energía  $D_0[\text{VBz}_2]$  obtenida usando el funcional BPW91 parece indicar que el verdadero estado basal del complejo VBz es un doblete. En cambio, la energía  $D_0^+[\text{VBz}_2]$  que se obtuvo con el funcional B3LYP concuerda más con la suposición de que el estado GS de  $\text{VBz}^+$  es un quintuplete. Sin embargo, estas afirmaciones no se pueden corroborar del todo, considerando que también existen errores debido al uso de dichos funcionales, pues aunque los resultados teóricos están de acuerdo con los datos reportados en otros estudios, (los resultados de B3LYP con los valores de Duncan y los resultados de BPW91 en relación a las energías de Pandey<sup>[54]</sup> y Flores<sup>[55]</sup>), la falta de información experimental, y de resultados más confiables o exactos, impiden esclarecer las hipótesis mencionadas.

El aumento que se aprecia en las magnitudes de  $D_0^+[\text{MBz}]$  en comparación con el valor de  $D_0[\text{MBz}]$  es debido al hecho de que para los cationes metálicos hay una energía de unión extra gracias a su capacidad para polarizar la molécula de benceno, por lo cual se producen interacciones electrostáticas adicionales, lo que se refleja en un incremento de la interacción metal–benceno. En la Tabla 6 las energías experimentales, al igual que los valores teóricos alcanzados con ambos funcionales cumplen con  $D_0^+[\text{MBz}] > D_0[\text{MBz}]$ .

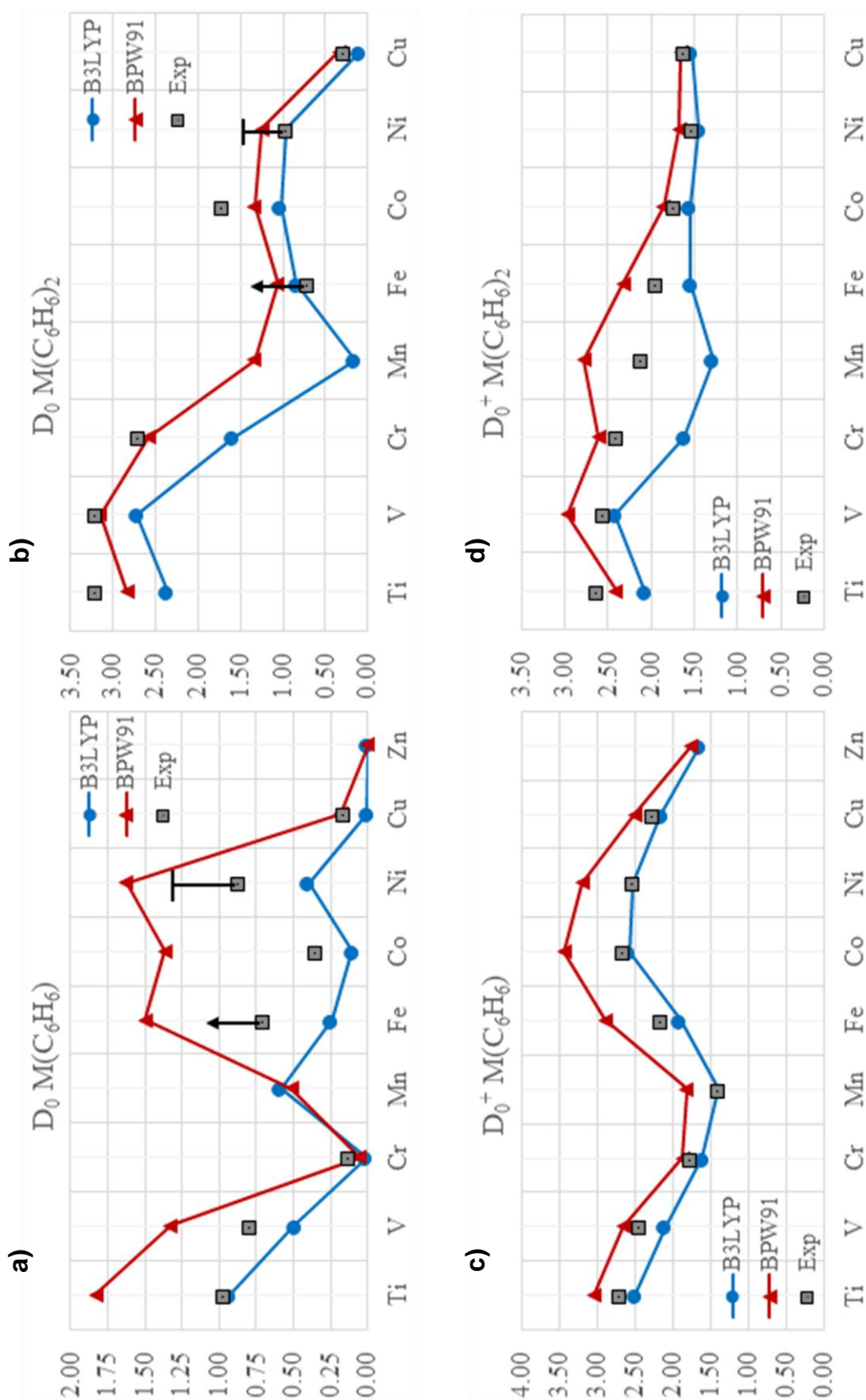


Figura 27. Energías de unión  $D_0$  y  $D_0^+$ , para los complejos MBz y MBz<sub>2</sub>. (Valores en eV)

Por el contrario, en las especies sándwich no siempre se tiene un aumento de la energía de enlace cuando un electrón es ionizado para formar el complejo  $MBz_2^+$ , puesto que en las especies  $MBz_2$  de Ti, V y Cr, las energías experimentales  $D_0[MBz_2]$  resultan mayores que la respectiva energía del catión. Además, los resultados obtenidos para los sistemas  $CrBz_2/CrBz_2^+$ , usando ambos funcionales, presentan valores casi idénticos para  $D_0$  y  $D_0^+$ . En el resto de los compuestos  $MBz_2$ , de Mn a Cu, se vuelve a percibir que la energía del catión es mayor que la del compuesto neutro. Sin embargo, para los complejos de Co los valores empíricos  $D_0[CoBz_2]$  y  $D_0^+[CoBz_2^+]$  son muy parecidos, pero las energías teóricas no muestran este hecho. Estas observaciones se pueden entender a partir del esquema de enlace, dado que en el primer caso los electrones que son ionizados están en orbitales moleculares de enlace, mientras que, de Mn a Cu los electrones están son de antienlace.

A pesar de que las energías  $D_0^+$  que se lograron en este trabajo para las especies sándwich muestran una menor concordancia con los valores experimentales reportados por Armentrout, <sup>[22]</sup> (considerando los valores del modelo RRKM *loose*, dado que son las energías que comúnmente son citados como las energías experimentales determinadas para la disociación de las especies  $MBz_2^+$ ), los datos alcanzados con los dos funcionales reproducen bastante bien la tendencia de la serie  $TiBz_2^+ - CuBz_2^+$ , aunque cabe decir que las mayores desviaciones que se observaron son para las especies:  $TiBz_2^+(0.81)$ ,  $CrBz_2^+(0.78)$  y  $MnBz_2^+(0.55)$  usando el funcional B3LYP, mientras que con BPW91,  $VBz_2^+(0.41)$  y  $MnBz_2^+(0.67)$  son los que exhiben mayores diferencias. En el caso de la especie  $TiBz_2^+$  el error puede atribuirse al estado  $M=4$  que se halló y para  $VBz_2^+$  se debe al estado  $M=3$ . En comparación con las súbitas variaciones no monótonas que se tienen en las energías de los complejos neutros ( $MBz/MBz_2$ ) las curvas de los valores  $D_0^+$  para los cationes (ver Figuras 26c y d) muestran un comportamiento más regular a lo largo del periodo. Por otra parte, las energías para los compuestos  $MBz^+$  exhiben una disminución constante en las magnitudes  $D_0^+$ , desde  $TiBz^+$  hasta un valor mínimo en  $MnBz^+$  y después aumenta hasta el catión  $CoBz^+$ , que posee la mayor energía de enlace, y vuelve a decrecer hasta el final de la serie. En cambio, para las energías  $D_0^+[MBz_2^+]$  se puede ver una ligera disminución continua desde  $TiBz_2^+$  hasta el catión  $NiBz_2^+$ , para terminar con un pequeño aumento en la energía del complejo  $CuBz_2^+$  con respecto a la que se encontró para la especie  $NiBz^+$ .

## 6.4. Propiedades Vibracionales de los Complejos M–Bz

La espectroscopia infrarroja es una de las herramientas más habituales usadas en el análisis de la relación estructura–propiedades, por ello resulta ser de gran importancia para la determinación de las simetrías, al igual que las configuraciones de enlace, de los compuestos metal–benceno, pues diferentes configuraciones electrónicas y estructuras geométricas dan lugar a distintos espectros vibratorios, por esta razón la espectroscopía IR podría proporcionar una prueba de estos detalles estructurales. [2, 35] Esta metodología ha sido empleada para estudiar complejos sándwich en fase condensada, con el objetivo de investigar su unión a través de los cambios espectrales que se dan con respecto a las vibraciones propias del benceno. Sin embargo, la densidad de los cationes que se forman por la técnica de vaporización láser es bastante baja como para realizar la espectroscopía de absorción IR, en vez de ello se suele usar una espectroscopía de fotodisociación para medir las propiedades vibracionales de los compuestos  $M_nBz_m^+$  en fase gaseosa. [2, 34, 35]

Duncan *et al.* llevaron a cabo la espectroscopia IR–REMPD de las especies mono- y bis–benceno, para  $M = Ti, V, Fe, Co$  y  $Ni$ . Además de esto, efectuaron cálculos teóricos utilizando el funcional B3LYP para los complejos  $MBz^+/MBz_2^+$ , en la serie de metales  $Ti-Cu$ . [35] En esta metodología los complejos iónicos se forman mediante fotoionización de las respectivas especies neutras usando un láser de electrones libres para experimentos de infrarrojos (FELIX, por sus siglas en inglés), el cual emite pulsos intensos de luz en la región espectral donde se localizan las principales vibraciones del benceno que muestran actividad IR, ( $600-1700\text{ cm}^{-1}$ ). [2] En dichos experimentos se encontró que los complejos metal–benceno exhiben bandas resonantes en la región conocida como la huella dactilar: Las especies  $MBz^+$  y  $MBz_2^+$  presentan dos señales intensas cerca de las vibraciones  $\nu_{11}$  y  $\nu_{19}$  del ligando; no obstante, para los complejos HS solo pudieron medirse los espectros de  $VBz^+$ ,  $CoBz^+$  y  $NiBz^+$ . Los cálculos teóricos permitieron asociar estas señales con los modos de flexión C–H fuera del plano ( $\nu_{11}$ ,  $674\text{ cm}^{-1}$ ) y de distorsión del anillo de carbono en el plano ( $\nu_{19}$ ,  $1038\text{ cm}^{-1}$ ), las cuales están presentes en el espectro de la molécula de benceno. [Figura 3] Otra de las características de los espectros determinados por Duncan es que algunas de las vibraciones inactivas en el ligando pueden volverse activas debido a una reducción de la simetría, como se observó en los complejos  $VBz^+$ ,  $TiBz_2^+$  y  $VBz_2^+$ .



Con el fin de ampliar la información relacionada con las propiedades vibracionales de los compuestos metal–benceno, e incluir el resto de especies neutras y cargadas que se calcularon en este estudio, se determinaron las frecuencias vibratorias como parte del proceso de optimización para explorar los patrones y tendencias que se presentan en los espectros de estos sistemas. Primeramente, los modos de vibración fueron identificados de acuerdo con el tipo de movimiento que efectúan y son designados mediante un índice que relaciona cada una de las vibraciones con su correspondiente representación gráfica mostrada en la Figura A1, [Anexo I].<sup>[95]</sup> Se emplea la notación de Wilson para referirse a las vibraciones del benceno. Además, existen modos que muestran la misma frecuencia, por lo que se consideran vibraciones degeneradas y se distinguen usando los subíndices A y B. Esta información, de la mano con las respectivas asignaciones, permitió relacionar las frecuencias encontradas para los complejos MBz<sub>1/2</sub> con alguno de los modos propios de la molécula de benceno y determinar las variaciones en las propiedades vibratorias a causa de la interacción con el metal. Por ejemplo, los compuestos *half-sandwich* poseen 33 modos de vibración, que corresponden a las vibraciones del benceno más tres modos adicionales que involucran la interacción metal–ligando; en cambio, para los compuestos MBz<sub>2</sub> hay un total de 69 vibraciones, 9 de los cuales representan los modos L<sub>1</sub>–M–L<sub>2</sub>.<sup>[22]</sup>

Las predicciones teóricas para las propiedades vibracionales de los complejos HS se han recopilado en la Tabla 12, la cual contiene las principales frecuencias que fueron encontradas en los espectros IR–REMPD y que se relacionan con las vibraciones activas del benceno. Los valores reportados, al igual que todas las frecuencias teóricas, han sido corregidos en función del modo, por medio de la diferencia entre los resultados logrados con ambos funcionales y las frecuencias experimentales del benceno en fase gas.<sup>[94]</sup> Las desviaciones que se tienen en los resultados de la Tabla A1 revelan que en la región por arriba de los 3000 cm<sup>-1</sup> los dos funcionales muestran diferencias considerables entre las frecuencias calculadas y los valores experimentales, en torno a los 100 cm<sup>-1</sup> con B3LYP y de 40 a 60 cm<sup>-1</sup> utilizando BPW91. Estos ‘errores’ son inherentes al funcional y la base que se emplearon, por lo que también se manifiestan en las frecuencias de los complejos metal mono- y bis–benceno. A pesar de ello, los resultados obtenidos son muy parecidos a los datos empíricos reportados por Duncan para los cationes MBz<sup>+</sup> de V, Co y Ni.<sup>[34-36]</sup>

| Complejo                      | $\nu_{11}$ Flexión C–H fuera del plano |            | $\nu_{18}$ Flexión C–H en el plano |                  | $\nu_{19}$ Distorsión del anillo en el plano |                   | $\nu_{20}$ Estiramiento C–H |                     |
|-------------------------------|--|------------|------------------------------------|------------------|--|-------------------|-----------------------------|---------------------|
|                               | B3LYP[-11]                             | BPW91[+13] | B3LYP[-21]                         | BPW91[+4]        | B3LYP[-34]                                   | BPW91[+12]        | B3LYP[-122]                 | BPW91[-57]          |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 685(115)                               | 661(109)   | 1059(5)                            | 1034(6)          | 1518(7)                                      | 1472(6)           | 3186(35)                    | 3121(37)            |
| TiBz                          | 720(49)                                | 737(49)    | 919(40)/965(8)                     | 926(31)/963(8)   | 1389(2)/1433(19)                             | 1385(1)/1428(18)  | 3056(33)/3073(15)           | 3054(36)/3070(21)   |
| TiBz <sup>+</sup>             | 759(95)                                | 759(91)    | 1003(7)                            | 1000(8)          | 1448(10)                                     | 1442(10)          | 3085(5)/3085(5)             | 3083(5)/3083(5)     |
| TiBz <sup>-</sup>             | 714(143)                               | 657(73)    | 909(19)/914(12)                    | 930(15)/936(15)  | 1389(2)/1435(5)                              | 1385(1)/1370(6)   | 3036(44)/3050(49)           | 3051(43)/3058(40)   |
| 4/2VBz                        | 732(67)                                | 751(141)   | 911(12)/917(35)                    | 956(37)          | 1396(0)/1453(3)                              | 1382(6)           | 3061(9)/3074(14)            | 3066(20)/3066(20)   |
| 5/3VBz <sup>+</sup>           | 749(84)                                | 795(101)   | 1006(5)/1020(3)                    | 962(15)/1001(2)  | 1454(16)/1462(12)                            | 1326(25)/1413(7)  | 3084(5)/3089(7)             | 3079(7)/3090(12)    |
| VBz <sup>-</sup>              | 720(301)                               | 723(297)   | 947(15)                            | 951(11)          | 1389(1)                                      | 1387(1)           | 3058(16)/3058(16)           | 3048(15)/3048(15)   |
| CrBz                          | 678(135)                               | 683(107)   | 1037(3)                            | 1024(3)          | 1484(9)                                      | 1471(9)           | 3066(21)/3066(21)           | 3068(11)/3068(11)   |
| CrBz <sup>+</sup>             | 738(100)                               | 740(89)    | 1022(3)                            | 1017(4)          | 1467(16)                                     | 1461(14)          | 3084(4)/3084(4)             | 3085(6)/3085(6)     |
| CrBz <sup>-</sup>             | 665(44)                                | 679(37)    | 909(13)/992(0)                     | 920(11)/985(1)   | 1336(0)/1401(0)                              | 1399(0)/1453(1)   | 3039(67)/3057(34)           | 3037(77)/3050(77)   |
| 6/4MnBz                       | 719(79)                                | 727(125)   | 951(10)/1014(1)                    | 961(28)          | 1425(4)/1468(5)                              | 1397(2)           | 3076(9)/3093(3)             | 3077(15)/3077(15)   |
| 7/5MnBz <sup>+</sup>          | 744(126)                               | 762(98)    | 1029(1)                            | 977(10)/1010(2)  | 1476(31)                                     | 1429(10)/1449(8)  | 3083(6)/3083(6)             | 3087(9)/3095(13)    |
| MnBz <sup>-</sup>             | 659(251)                               | 679(196)   | 943(22)                            | 957(14)          | 1299(1)                                      | 1401(1)           | 3065(34)/3065(34)           | 3062(38)/3062(38)   |
| FeBz                          | 761(125)                               | 766(108)   | 975(20)                            | 976(15)          | 1418(0)                                      | 1412(0)           | 3064(32)/3064(32)           | 3047(52)/3047(52)   |
| FeBz <sup>+</sup>             | 774(109)                               | 778(110)   | 1001(7)                            | 995(8)           | 1441(10)                                     | 1430(9)           | 3094(15)/3094(15)           | 3092(18)/3092(18)   |
| FeBz <sup>-</sup>             | 713(160)                               | 737(118)   | 968(5)                             | 974(2)           | 1416(0)                                      | 1416(0)           | 3047(50)/3047(50)           | 3020(103)/3020(103) |
| CoBz                          | 757(94)                                | 781(94)    | 975(14)/992(11)                    | 972(11)/990(8)   | 1421(0)/1432(0)                              | 1415(0)/1427(0)   | 3060(31)/3061(30)           | 3043(49)/3044(49)   |
| CoBz <sup>+</sup>             | 786(100)                               | 801(94)    | 1010(5)                            | 1005(5)          | 1452(15)                                     | 1443(13)          | 3091(10)/3091(10)           | 3087(11)/3087(11)   |
| CoBz <sup>-</sup>             | 711(69)                                | 723(60)    | 976(0)/984(0)                      | 971(0)/989(0)    | 1422(0)/1430(0)                              | 1417(1)/1429(1)   | 3042(36)/3044(59)           | 3014(123)/3020(70)  |
| NiBz                          | 745(86)                                | 753(77)    | 990(9)                             | 985(8)           | 1436(1)                                      | 1428(1)           | 3059(34)/3059(34)           | 3044(53)/3044(53)   |
| NiBz <sup>+</sup>             | 768(99)                                | 780(92)    | 1006(3)/1022(3)                    | 992(3)/1020(4)   | 1453(19)/1463(18)                            | 1440(19)/1457(15) | 3089(9)/3093(11)            | 3086(9)/3092(11)    |
| NiBz <sup>-</sup>             | 710(21)                                | 710(39)    | 989(4)                             | 984(2)           | 1437(1)                                      | 1430(2)           | 3041(56)/3041(56)           | 3020(88)/3021(74)   |
| CuBz                          | 680(121)                               | 689(96)    | 1034(6)/1037(3)                    | 1022(5)/1028(3)  | 1481(6)/1483(10)                             | 1468(8)/1469(7)   | 3067(18)/3069(18)           | 3087(9)/3094(12)    |
| CuBz <sup>+</sup>             | 752(108)                               | 758(101)   | 1018(3)                            | 1012(3)          | 1462(20)                                     | 1455(18)          | 3090(8)/3090(8)             | 3091(9)/3091(9)     |
| CuBz <sup>-</sup>             | 678(73)                                | 676(65)    | 1031(12)/1037(3)                   | 1034(10)/1037(3) | 1480(10)/1486(2)                             | 1479(8)/1485(1)   | 3044(15)/3052(55)           | 3039(6)/3046(77)    |
| ZnBz                          | 674(117)                               | 674(110)   | 1038(5)/1038(5)                    | 1038(6)/1038(6)  | 1484(7)/1484(7)                              | 1484(6)/1488(6)   | 3064(34)/3064(34)           | 3064(36)/3064(37)   |
| ZnBz <sup>+</sup>             | 734(112)                               | 747(118)   | 1023(3)/1029(1)                    | 1025(1)/1025(1)  | 1470(24)/1472(29)                            | 1468(32)/1468(32) | 3078(3)/3084(3)             | 3087(8)/3087(8)     |

Tabla 12. Principales frecuencias vibracionales de los complejos MBz. (Todos los resultados están en cm<sup>-1</sup>)

Los espectros teóricos de los compuestos metal–benceno han sido reunidos en el Anexo III, estos corresponden a las estructuras de los estados GS's de las especies MBz/MBz<sub>2</sub> que se obtuvieron en este trabajo. En la mayoría de los complejos HS la banda  $\nu_{11}$  es la que presenta una mayor intensidad, como ocurre en el espectro IR del benceno. El modo de estiramiento C–H ( $\nu_{20}$ ) también se aprecia en todos los complejos, ya que suele ser bastante visible. Las vibraciones  $\nu_{18}$  y  $\nu_{19}$  con intensidades menores a 5 unidades son indistinguibles en el espectro; pese a esto, los respectivos valores se exhiben en la Tabla 12 para observar que los modos  $\nu_{18}$ ,  $\nu_{19}$  y  $\nu_{20}$ , que están degenerados en el benceno, se desdoblan en los sistemas que tienen una estructura C<sub>2v</sub>, por lo que hay dos frecuencias diferentes. Este desdoblamiento de las vibraciones degeneradas también ocurre en otras bandas que presentan los complejos HS y SC. En cambio, las estructuras C<sub>6v</sub> mantienen esas tres vibraciones degeneradas. Esto es una consecuencia importante de la distorsión del anillo, y aunque en los espectros no siempre se ven todos estos dobletes, las señales para la vibración de estiramiento C–H podrían servir para diferenciar ambas estructuras; sin embargo, el láser FELIX no puede explorar las vibraciones > a 1700 cm<sup>-1</sup>, aunque es posible usar un sistema láser OPO/OPA para estudiar la región de los 2700 a 3300 cm<sup>-1</sup>, donde están los modos de estiramiento C–H, ya que proporcionan información relevante acerca de estos sistemas y podría ser el objeto de futuros estudios experimentales. [36, 55]

A partir de los resultados obtenidos se observó en los espectros de los complejos HS que las frecuencias relacionadas con el modo  $\nu_{11}$  del benceno están entre 657 y 795 cm<sup>-1</sup>; mientras que, las vibraciones  $\nu_{18}$  y  $\nu_{19}$ , aparecen en el rango de los 909–1038 cm<sup>-1</sup> y 1326–1485 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, mientras que las frecuencias de estiramiento C–H están localizadas entre los 3014–3095 cm<sup>-1</sup>. Estos resultados reproducen las tendencias observadas en los espectros IR–REMPD, con respecto a los desplazamientos que sufren las principales vibraciones del benceno, esto es: La banda  $\nu_{11}$  generalmente se desplaza hacia frecuencias mayores; mientras que las bandas  $\nu_{18}$  y  $\nu_{19}$  se mueven hacia el rojo. Estas tendencias, se han atribuido a la interacción del metal con la molécula de benceno, ya que esta implica una donación electrónica del sistema  $\pi$  hacia los orbitales vacíos del metal, al igual que una retrodonación desde los orbitales 3d hacia los OM's de antienlace. (Dichos efectos constituyen el modelo Dewar-Chatt-Duncanson para complejos  $\pi$ –Metal)

El resultado global de estos procesos de TC es una disminución del orden de enlace en el benceno, ocasionando que algunas de las frecuencias vibratorias se desplacen hacia valores inferiores, esto explica los cambios vistos para las bandas vibracionales  $\nu_{18}$  y  $\nu_{19}$ . Por otro lado, el corrimiento hacia el azul en la banda  $\nu_{11}$  es un efecto estérico debido a la presencia del átomo metálico encima del anillo de benceno, pues esto impide la flexión de los hidrógeno hacia fuera del plano y produce el aumento visto en la frecuencia. [2, 35]

Adicionalmente a las bandas ya descritas, se encontraron ciertas vibraciones que se activaron en los complejos *half-sandwich*, por ejemplo, en las estructuras  $C_{6V}$  aparece una banda entre los modos  $\nu_{11}$  y  $\nu_{18}$ , esta señal surge como un doblete y está relacionada con la vibración  $\nu_{10}$  del ligando, (flexión C–H fuera del plano). Además, se halló una señal en la región de las vibraciones C–H, que corresponde al modo de estiramiento simétrico,  $\nu_2$ . Esta banda tiene una gran intensidad en varios de los complejos aniónicos y está muy cerca de los modos  $\nu_7$  y  $\nu_{20}$ , por lo que estas vibraciones suelen aparecer como una señal compuesta. Además, en los espectros de los complejos  $VBz^-$ ,  $MnBz^-$  y  $FeBz^-$ , se aprecia un leve pico que surge de la banda  $\nu_{18}$ , el cual se identificó con el modo de estiramiento simétrico del anillo, ( $\nu_1$ ). Estos 3 modos se vuelven activos debido a la interacción M–Bz. Por otro lado, los complejos que presentan una simetría  $C_{2V}$  muestran 2 bandas que son inactivas en las estructuras  $C_{6V}$ , estas representan las vibraciones  $\nu_{17B}$  y  $\nu_{14}$  del benceno.

Muchas de las vibraciones que aparecen en los espectros de los complejos M–Bz se ven afectadas por la pérdida de un electrón, produciendo el agotamiento de varias de las señales principales, como se observa en las vibraciones  $\nu_{18}$  y  $\nu_{20}$ , así como un mayor desplazamiento del modo  $\nu_{11}$  hacia el azul en comparación con la especie neutra, lo cual lleva a considerar que los enlaces C–H se debilitan debido a la deficiencia de carga en el anillo de carbono, lo que explicaría la desaparición de dichas señales en muchos de los espectros. En cambio, la unión M–Bz se ve mejorada por las interacciones electrostáticas y la vibración  $\nu_{11}$  refleja esto, pues exhibe un desplazamiento mayor que en el anión o el neutro. Además, cabe señalar que algunos de los factores que podrían estar implicados en los cambios vistos en las frecuencias de los modos de vibración M–L, en la serie Ti–Cu, son tanto la distancia M–R como el ángulo  $\alpha$ . Mientras que, en el caso de la vibración  $\nu_{19}$ , existe una relación en su corrimiento hacia el rojo con la TC y energía de enlace  $D_0^+$ .

En general se tiene que las estructuras SP y SD de los complejos MBz<sub>2</sub> muestran las mismas bandas que se encontraron en las especies HS: la vibración de flexión C–H fuera del plano ( $\nu_{11a}$ ) aparece entre los 685 a 831 cm<sup>-1</sup>; además, surgió una nueva banda en varios de los espectros, la cual se relaciona con la vibración de estiramiento simétrico del anillo ( $\nu_{1a}$ , 993 cm<sup>-1</sup>) y se encuentra en el rango de 938–985 cm<sup>-1</sup>, después están las vibraciones  $\nu_{18A/BS}$  y  $\nu_{19A/BS}$ , que normalmente son degeneradas, pero que muestran dos frecuencias diferentes en los complejos que presentan una estructura distorsionada. En los sistemas de simetría D<sub>2h</sub> aparecen bandas que no son activas en estructuras D<sub>6h</sub>, por ej., entre las vibraciones  $\nu_{11a}$  y  $\nu_{1a}$  se puede notar una señal débil, la cual corresponde a la vibración  $\nu_{17Ba}$  del benceno. Asimismo, entre los dobletes  $\nu_{18s}$  y  $\nu_{19s}$  se encontró una nueva banda, que se identificó con el modo  $\nu_{14s}$ . Otra vibración de estiramiento simétrico del anillo se observa cerca de los 1500 cm<sup>-1</sup> asociada a la vibración  $\nu_{8Aa}$ . Por último, en la región de estiramiento C–H se pueden apreciar las frecuencias del doblete  $\nu_{20s}$ , al igual que un hombro que surge de la banda fundamental y que pertenece a la vibración  $\nu_{2a}$ .

En los compuestos tipo *Tilted Sandwich* se observó que muchas de las vibraciones son producidas por la combinación de distintos modos para cada anillo, debido a la unión de dos vibraciones para formar una sola señal compuesta. Asimismo, es posible apreciar fuertes efectos de resonancia en ciertas regiones del espectro, como en el anión MnBz<sub>2</sub><sup>-</sup>. La interacción no equivalente entre el metal y los bencenos ocasiona que las vibraciones de estiramiento C–H se localicen en dos rangos, el menor para el anillo que posee mayor número de enlaces M–C, y el mayor para el benceno que muestra menos enlaces. Como ocurre en los complejos HS, también se observaron vibraciones de estiramiento C–H que se activan para las estructuras TS de los aniones MnBz<sub>2</sub><sup>-</sup>, FeBz<sub>2</sub><sup>-</sup> y CoBz<sub>2</sub><sup>-</sup>, en los cuales existe cierta transferencia de carga. Toda la información relacionada con las propiedades vibracionales de los compuestos metal–benceno podría servir tanto para su utilización en modelos cinéticos, como para explicar los espectros IR que resultan de la caracterización de nuevos materiales en los que está presente la interacción M–Bz, dado que el creciente interés en el desarrollo de aplicaciones para el grafeno y los nanotubos de carbono,<sup>[98,99]</sup> o en los que directamente se usan como MOF's (*Metal–Organic Frameworks*) soportados en varias superficies y polímeros, mostrando efectos de TC y activación de enlaces C–H.

## 7. CONCLUSIONES

A partir del análisis y la comparación de los resultados obtenidos para las especies HS/SC se han podido establecer ciertas conclusiones generales, algunas de ellas se han discutido previamente y resumen las propiedades generales de los complejos de estudio. Primeramente, en lo que se refiere al desempeño de los funcionales utilizados se puede decir que ambos métodos generalmente ofrecen resultados parecidos en lo que respecta a la estructura y multiplicidad del estado GS; sin embargo, la precisión en los valores de los parámetros energéticos, en comparación con los datos experimentales disponibles, decrece con el tamaño del sistema, obteniendo mejores resultados empleando alguno de los funcionales. Los cálculos teóricos hallaron mínimos estables para todos los complejos metal mono- y bis-benceno, encontrando que las especies MBz presentan en su mayoría una estructura tipo  $C_{6v}$  o  $C_{2v}$ , con la excepción de  $CuBz^0$ ,  $ZnBz^+$  y  $CuBz^-$ , para los cuales, el átomo de metal no se ubica sobre el centro del anillo de benceno. Las estructuras que muestran una simetría  $C_{6v}$  mantienen plano el anillo de benceno y poseen enlaces C–C y M–C prácticamente equivalentes. Mientras que, las estructuras  $C_{2v}$  exhiben pequeñas distorsiones en el anillo que conducen a una forma de bote en la que cuatro de los enlaces C–C son más largos que el resto; del mismo modo, dos de los enlaces M–C resultan ser más cortos que los otros. Muchas de las variaciones en la distancia M–R en las especies *half-sandwich*, cuando se extrae o adiciona un electrón al compuesto neutro, al igual que los cambios de simetría asociados a estos procesos, se pueden explicar con el esquema de enlace y la correspondiente configuración electrónica que se le atribuye al complejo.

En los complejos metal bis-benceno se encontraron unas estructuras análogas a las descritas para los compuestos MBz, las cuales han sido designadas como: Sándwich Perfecto (SP, de simetría  $D_{6h}$ ) y Sándwich Distorsionado (SD, con una simetría  $D_{2h}$ ). Estos complejos exhiben una interacción equivalente entre los dos ligandos, por lo que poseen anillos planos, en el primer caso, o anillos distorsionados cuando existen cuatro enlaces C–C en cada benceno más largos que otros dos, produciendo distancias M–C desiguales. Además, en algunos complejos se halló una estructura poco simétrica ( $C_1$ ), llamada '*Tilted*

*Sandwich'*, (TS). En dichas estructuras la interacción entre el átomo de metal y los dos bencenos no es equivalente, por lo que las distancias  $M-R_{A/B}$  son diferentes. El benceno más cercano muestra una coordinación  $\eta^6$ , mientras que el anillo que se encuentra a una mayor distancia  $M-R$  exhibe una menor coordinación, ( $\eta^{4,3,2}$ ). Otra de las características de estas complejos TS es que uno de los bencenos que se unen al átomo metálico tiene un ángulo de inclinación, en relación a un plano paralelo al anillo  $\eta^6$  del complejo. Debido a esto también se les conoce como sándwiches inclinados. Algunos compuestos de Ni y Cu tienen estructuras denominadas: sándwich desplazado (SS) y sándwich angular (SA).

En lo que respecta a las propiedades electrónicas de las especies metal-benceno se encontró una estrecha relación entre las estructuras obtenidas y las correspondientes distribuciones de carga NBO. De la misma manera, en algunos casos el momento dipolar eléctrico guarda cierta relación con la estructura encontrada y los efectos de transferencia de carga vistos. Se halló que los complejos HS prefieren estados de alto espín, mientras que los estados basales de los compuestos SC normalmente tienden a ser de bajo espín, salvo algunas excepciones. Muchos de estos resultados se pueden explicar a través del esquema de unión que se discute a lo largo del trabajo, de esta forma las configuraciones electrónicas sirven para establecer la preferencia por una u otra estructura, al igual que, algunos de los cambios vistos en las propiedades estructurales de los complejos neutros cuando se extrae o se les añade un electrón adicional. Los resultados de los parámetros energéticos, los cuales están de acuerdo con los datos reportados en diversos estudios teóricos y experimentales, y las tendencias que muestran, también pueden entenderse a partir de la ocupación de los OM's que se producen debido a la interacción entre el metal y las moléculas de benceno, lo que permite explicar las variaciones que se tienen en las energías de ionización y las energías de unión de los complejos  $MBz/MBz_2$ . Las especies catiónicas  $MBz^+/MBz_2^+$  están más fuertemente enlazado, que los respectivos complejos neutros, ya que existen interacciones electrostáticas que mejoran la interacción  $M-Bz$  en estos complejos. Existen procesos de donación electrónica  $M \leftarrow L$  y retrodonación  $M \rightarrow L$ , que representan las interacciones covalentes en el sistema, por lo que el establecimiento de la cantidad de carga transferida, del átomo metálico al anillo de benceno o viceversa, y su cambios en la serie Ti-Cu reflejan un comportamiento periódico de interacción  $M-Bz$ .

## 8. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Crabtree, R. H.; *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals* (6<sup>a</sup> Ed. **2009**) New York; John Wiley & Sons.
- 2.- Duncan, M. A.; *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, *272*, 99-118.
- 3.- Mulliken, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 811-824.
- 4.- Kealy, T. J.; Pauson, P. L.; *Nature (London)* **1951**, *168*, 1039-1040.
- 5.- Fischer, E. O.; Hafner, W.; *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 665-668.
- 6.- Seyferth, D.; *Organometallics* **2002**, *21*, 2800-2820.
- 7.- Gong, S.; Luo, Q.; Feng, X.; Li, Q.-S.; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer III, H. F.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 20100-20113.
- 8.- Eiland, P. F.; Pepinsky, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4971-4971.
- 9.- Keulen, E.; Jellinek, F.; *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 490-492.
- 10.- Dietz, T. G., Duncan, M. A., Powers, D. E., Smalley, R. E.; *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6511-6512.
- 11.- Sarkar, S.; Niyogi, S.; Bekyarova, E.; Haddon, R. C.; *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1326-1333.
- 12.- Kalinina, I.; Bekyarova, E.; Sarkar, S.; Wang, F.; Itkis, M. E.; Tian, X.; Niyogi, S.; Jha, N.; Haddon, R. C.; *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1001-1019.
- 13.- Ouhlal, A.; Selmani, A.; Yelon, A.; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 269-274.
- 14.- LaiHing, K.; Cheng, P. Y.; Taylor, T. G.; Willey, K. F.; Peschke, M.; Duncan, M. A.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1458-1460.
- 15.- Willey, K. F.; Cheng, P. Y.; Bishop, M. B.; Duncan, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4721-4728.
- 16.- Cornett, D. S.; Peschke, M.; LaiHing, K.; Cheng, P. Y.; Willey, K. F.; Duncan, M. A.; *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 2177-2186.
- 17.- Nakajima, A.; Nagao, S.; Takeda, H.; Kurikawa, T.; Kaya, K.; *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6491-6494.
- 18.- Nagao, S.; Kurikawa, T.; Miyajima, K.; Nakajima, A.; Kaya, K.; *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4495-4500.
- 19.- Nakajima, A.; Kaya, K.; *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 176-191.
- 20.- Willey, K. F.; Yeh, C. S.; Robbins, D. L.; Duncan, M. A.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9106-9111.
- 21.- Jaeger, T. D.; Duncan, M. A.; *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *241*, 165-171.
- 22.- Meyer, F.; Khan, F. A.; Armentrout, P. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9740-9748.
- 23.- Rogers, M. T.; Armentrout, P. B.; *Mass Spectrom. Rev.* **2000**, *19*, 215-247.



- 24.- Kurikawa, T.; Takeda, H.; Hirano, M.; Judai, K.; Tadashi, A.; Nagao, S.; Nakajima, A.; Kaya, K.; *Organometallics* **1999**, *18*, 1430-1438.
- 25.- Duncan, M. A.; *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 041101-19.
- 26.- Hoshino, K.; Kurikawa, T.; Takeda, H.; Nakajima, A.; Kaya, K.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3053-3055.
- 27.- Kurikawa, T.; Hirano, M.; Hoshino, K.; Nakajima, A.; Kaya, K.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16248-16252.
- 28.- Judai, K.; Hirano, M.; Kawamata, H.; Nakajima, A.; Kaya, K.; *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *270*, 23-30.
- 29.- Yasuike, T.; Nakajima, A.; Yabushito, S.; Kaya, K.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5360-5367.
- 30.- Gerhards, M.; Thomas, O. C.; Nilles, J. M.; Zheng, W. J.; Bowen, K. H.; *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10247-10252.
- 31.- Zheng, W.-J.; Nilles, J. M.; Thomas, O. C.; Bowen, K. H.; *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044306-5.
- 32.- Zheng, W.-J.; Nilles, J. M.; Thomas, O. C.; Bowen, K. H.; *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 266-270.
- 33.- Zheng, W.-J.; Eustis, S. N.; Li, X.; Nilles, J. M.; Thomas, O. C.; Bowen, K. H.; Kandalam, A. K.; *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *462*, 35-39.
- 34.- Heijnsbergen, D. V.; Helden, G. V.; Meijer, G.; Maitre, P.; Duncan, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1562-1563.
- 35.- Jaeger, T. D.; Heijnsbergen, D. V.; Klippenstein, S. J.; Helden, G. V.; Meijer, G.; Duncan, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10981-10991.
- 36.- Jaeger, T. D.; Duncan, M. A.; *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3311-3317.
- 37.- Imura, K.; Ohoyama, H.; Kasai, T.; *Chem. Phys.* **2004**, *301*, 183-187.
- 38.- Rayane, D.; Broyer, M.; Compagnon, I.; Dugourd, P.; *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 506-510.
- 39.- Rabilloud, F.; Rayane, D.; Compagnon, I.; Dugourd, P.; *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11347-11353.
- 40.- Miyajima, K.; Nakajima, A.; Yabushita, S.; Knickelbein, M. B.; Kaya, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13202-13203.
- 41.- Miyajima, K.; Knickelbein, M. B.; Nakajima, A.; *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 177-182.
- 42.- Miyajima, K.; Yabushita, S.; Knickelbein, M. B.; Nakajima, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8473-8480.
- 43.- Bauschlicher, C. W.; Partridge, H.; Langhoff, S. R.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3273-3278.
- 44.- Yang, C. N.; Klippenstein, S. J.; *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1094-1103.
- 45.- Klippenstein, S. J.; Yang, C. N.; *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *201*, 253-267.
- 46.- Chaquin, P.; Costa, D.; Lepetit, C.; Che, M.; *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4541-4545.
- 47.- Molina, J. M.; Dobado, J. A.; Melchor, S.; *J. Mol. Struct.* **2002**, *589-590*, 337-347.
- 48.- Sohnlein, B. R.; Li, S.; Yang, D. S.; *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 214306-7.
- 49.- Sohnlein, B. R.; Yang, D. S.; *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 134305-8.

- 50.- Sohnlein, B. R.; Lei, Y.; Yang, D. S.; *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 114302-10.
- 51.- Li, H.; Li, C.; Fan, H.; Yang, J.; *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2010**, *952*, 67-73.
- 52.- Rojas, M. M.; Castro, M.; *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *15*, 1367-1383.
- 53.- Pandey, R.; Rao, B. K.; Jena, P.; Newsam, J. M.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 142-150.
- 54.- Pandey, R.; Rao, B. K.; Jena, P.; Blanco, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3799-3808.
- 55.- Flores, R.; Castro, M.; *J. Mol. Struct.* **2016**, *1125*, 47-62.
- 56.- Flores, R.; Cortes, H. F.; Castro, M.; *J. Mol. Struct.* **2016**, *1103*, 295-310.
- 57.- Valencia, I.; Castro, M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7545-7554.
- 58.- Rao, B. K.; Jena, P.; *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5234-5239.
- 59.- Kandalam, A. K.; Rao, B. K.; Jena, P.; Pandey, R.; *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10414-10422.
- 60.- Li, H. F.; Kuang, X. Y.; Wang, H. Q.; *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4578-4589.
- 61.- Masubuchi, T.; Ohi, K.; Iwasa, T.; Nakajima, A.; *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 224305-9.
- 62.- Zhang, X.; Wang, J.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 296-304.
- 63.- Yasuike, T.; Yabushita, S.; *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4533-4542.
- 64.- Dargel, T. K.; Hertwig, R. H.; Koch, W.; *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 583-591.
- 65.- Dolg, M.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, *41*, 18-21.
- 66.- Kambalapalli, S.; Ortiz, J. V.; *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2988-2992.
- 67.- Rabilloud, F.; *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 134303-6.
- 68.- Polestshuk, P. M.; Dem'yanov, P. I.; Ryabinkin, I. G.; *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 054307-13.
- 69.- Masubuchi, T.; Iwasa, T.; Nakajima, A.; *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 214304-8.
- 70.- Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974-12980.
- 71.- Parr, R. G., Yang, W.; *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (1<sup>a</sup> Ed. rev. **1994**); New York; Oxford University Press.
- 72.- Kohn, W.; *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1253-1266.
- 73.- Koch, W.; Holthausen, M. C.; *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (2<sup>a</sup> Ed. **2001**); Federal Republic of Germany; John Wiley & Sons.
- 74.- Savin, A.; Colonna, F.; Pollet, R.; *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *93*, 166-190.
- 75.- Slater, J. C.; *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385-390.
- 76.- Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864-871.
- 77.- Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133-1138.
- 78.- Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5662.
- 79.- Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.

- 80.- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- 81.- Becke, A. D.; *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- 82.- Perdew, J. P.; Wang, Y.; *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.
- 83.- Grimme, S.; *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
- 84.- Castro, M.; Flores, R.; Duncan, M. A.; *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12546-12559.
- 85.- Frisch, M. J., G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox; Gaussian 09, Revisión D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- 86.- Moore, C. E.; *Atomic Energy Levels as Derived from the Analyses of Optical Spectra* (Reimp. **1971**); Washington, DC; U. S. National Bureau of Standards; Volumen 1-2.
- 87.- Russo, T. V.; Martin, R. L.; Hay, P. J.; *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7729-7737.
- 88.- Kiracofe, J. C. R.; Tschumper, G. S.; Schaefer III, H. F.; Nandi, S.; Ellison, G. B.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 231-282.
- 89.- Kutzler, F. W.; Painter, G. S.; *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 6865-6872.
- 90.- Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735-746.
- 91.- Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F.; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- 92.- Muetterties, E. L.; Bleeke, J. R.; Wucherer, E. J.; Albright, T.; *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 499-525.
- 93.- Rayón, V. M.; Frenking, G.; *Organometallics* **2003**, *22*, 3304-3308.
- 94.- Palafox, M. A.; *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *77*, 661-684.
- 95.- Jensen, J.O.; *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2004**, *680*, 227-236.
- 96.- Freiser, B. S.; *Organometallic Ion Chemistry* (1ª Ed. **1996**); Dordrecht, The Netherlands; Understanding Chemical Reactivity Series, Volumen 15; Kluwer Academic Publishers.
- 97.- Ketolainen, T.; Havu, V.; Puska, M. J.; *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 054705-9.
- 98.- Avdoshenko, S. M.; Cuniberti, G.; Dunsch, L.; Popov, A. A.; *ACS Nano* **2011**, *5*, 12, 9939-994.
- 99.- Tanaka, K.; S. Iijima; *Carbon Nanotubes and Graphene* (2ª Ed. **2014**); Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

## 9. ANEXOS

### Anexo I: Frecuencias Vibratorias de la Molécula de Benceno

| #<br>Modo | Índice                | Simetría        | B3LYP             | BPW91             | Experimental        |                     | Asignación <sup>[95]</sup> |
|-----------|-----------------------|-----------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|
|           | Fig AI                |                 | 6-311++G(2d,2p)   | 6-311++G(2d,2p)   | Liq <sup>[94]</sup> | Gas <sup>[94]</sup> |                            |
| 1         | 16 <sub>A</sub>       | e <sub>2u</sub> | 411               | 394               | 398                 | 398                 | γ(CCC) oop RD              |
| 2         | 16 <sub>B</sub>       | e <sub>2u</sub> | 411               | 394               | 398                 | 398                 | γ(CCC) oop RD              |
| 3         | 6 <sub>A</sub>        | e <sub>2g</sub> | 624               | 603               | 606                 | 608                 | δ(CCC) ip RD               |
| 4         | 6 <sub>B</sub>        | e <sub>2g</sub> | 624               | 603               | 606                 | 608                 | δ(CCC) ip RD               |
| <b>5</b>  | <b>11</b>             | a <sub>2u</sub> | <b>685(114.8)</b> | <b>661(108.7)</b> | <b>673</b>          | <b>674</b>          | γ(C-H) oop BN              |
| 6         | 4                     | b <sub>2g</sub> | 719               | 699               | 707                 | 707                 | γ(CCC) oop RD              |
| 7         | 10 <sub>B</sub>       | e <sub>1g</sub> | 861               | 831               | 846                 | 847                 | γ(C-H) oop BN              |
| 8         | 10 <sub>A</sub>       | e <sub>1g</sub> | 861               | 831               | 846                 | 847                 | γ(C-H) oop BN              |
| 9         | 17 <sub>B</sub>       | e <sub>2u</sub> | 985               | 947               | 967                 | 967                 | γ(C-H) oop BN              |
| 10        | 17 <sub>A</sub>       | e <sub>2u</sub> | 985               | 947               | 967                 | 967                 | γ(C-H) oop BN              |
| 11        | 5                     | b <sub>2g</sub> | 1016              | 976               | 990                 | 990                 | γ(C-H) oop BN              |
| 12        | 1                     | a <sub>1g</sub> | 1011              | 990               | 993                 | 993                 | δ(CCC) ip BT, iph          |
| 13        | 12                    | b <sub>1u</sub> | 1031              | 998               | 1010                | 1010                | δ(CCC) ip BT, oph          |
| <b>14</b> | <b>18<sub>A</sub></b> | e <sub>1u</sub> | <b>1059(5.5)</b>  | <b>1034(5.8)</b>  | <b>1037</b>         | <b>1038</b>         | δ(C-H) ip BN               |
| <b>15</b> | <b>18<sub>B</sub></b> | e <sub>1u</sub> | <b>1059(5.5)</b>  | <b>1034(5.8)</b>  | <b>1037</b>         | <b>1038</b>         | δ(C-H) ip BN               |
| 16        | 15                    | b <sub>2u</sub> | 1176              | 1147              | 1146                | 1150                | δ(C-H) ip BN               |
| 17        | 9 <sub>B</sub>        | e <sub>2g</sub> | 1199              | 1167              | 1178                | 1178                | δ(C-H) ip BN               |
| 18        | 9 <sub>A</sub>        | e <sub>2g</sub> | 1199              | 1167              | 1178                | 1178                | δ(C-H) ip BN               |
| 19        | 14                    | b <sub>2u</sub> | 1330              | 1331              | 1309                | 1309                | ν(C=C) ip ST               |
| 20        | 3                     | a <sub>2g</sub> | 1391              | 1343              | 1350                | 1350                | δ(C-H) ip BN               |
| <b>21</b> | <b>19<sub>A</sub></b> | e <sub>1u</sub> | <b>1518(6.8)</b>  | <b>1472(6.1)</b>  | <b>1482</b>         | <b>1484</b>         | ν'(C=C)* ip ST             |
| <b>22</b> | <b>19<sub>B</sub></b> | e <sub>1u</sub> | <b>1518(6.8)</b>  | <b>1472(6.1)</b>  | <b>1482</b>         | <b>1484</b>         | ν'(C=C)* ip ST             |
| 23        | 8 <sub>B</sub>        | e <sub>2g</sub> | 1632              | 1588              | 1599                | 1601                | ν(C=C)* ip ST              |
| 24        | 8 <sub>A</sub>        | e <sub>2g</sub> | 1632              | 1588              | 1599                | 1601                | ν(C=C)* ip ST              |
| 25        | 13                    | b <sub>1u</sub> | 3161              | 3096              | 3056                | 3056                | ν(C-H) ip ST               |
| 26        | 7 <sub>A</sub>        | e <sub>2g</sub> | 3171              | 3106              | 3057                | 3057                | ν(C-H) ip ST               |
| 27        | 7 <sub>B</sub>        | e <sub>2g</sub> | 3171              | 3106              | 3057                | 3057                | ν(C-H) ip ST               |
| <b>28</b> | <b>20<sub>A</sub></b> | e <sub>1u</sub> | <b>3186(34.6)</b> | <b>3121(36.8)</b> | <b>3064</b>         | <b>3064</b>         | ν'(C-H) ip ST              |
| <b>29</b> | <b>20<sub>B</sub></b> | e <sub>1u</sub> | <b>3186(34.6)</b> | <b>3121(36.8)</b> | <b>3064</b>         | <b>3064</b>         | ν'(C-H) ip ST              |
| 30        | 2                     | a <sub>1g</sub> | 3196              | 3132              | 3073                | 3074                | ν(C-H) ip ST               |

Tabla AI. Frecuencias vibratorias del benceno, resultados teóricos y experimentales

Todas las frecuencias están en cm<sup>-1</sup>. Asignaciones: Flexión en el plano ( $\delta$ ) y fuera del plano ( $\gamma$ ); Estiramiento simétrico ( $\nu$ ) y asimétrico ( $\nu'$ ). Se dan en negritas las vibraciones que son activas en el infrarrojo (con su respectiva intensidad). (\*) Los movimientos aparecen como (CCC + CH). **RD**: 'Ring Deformation', deformación del anillo. **BN**: 'Bend', flexión. **BT**: 'Breathing', respiración. **ST**: 'Stretch', estiramiento. **oop**: 'out of plane'; **ip**: 'in plane'; **iph**: 'in phase'; **oph**: 'out of phase'.

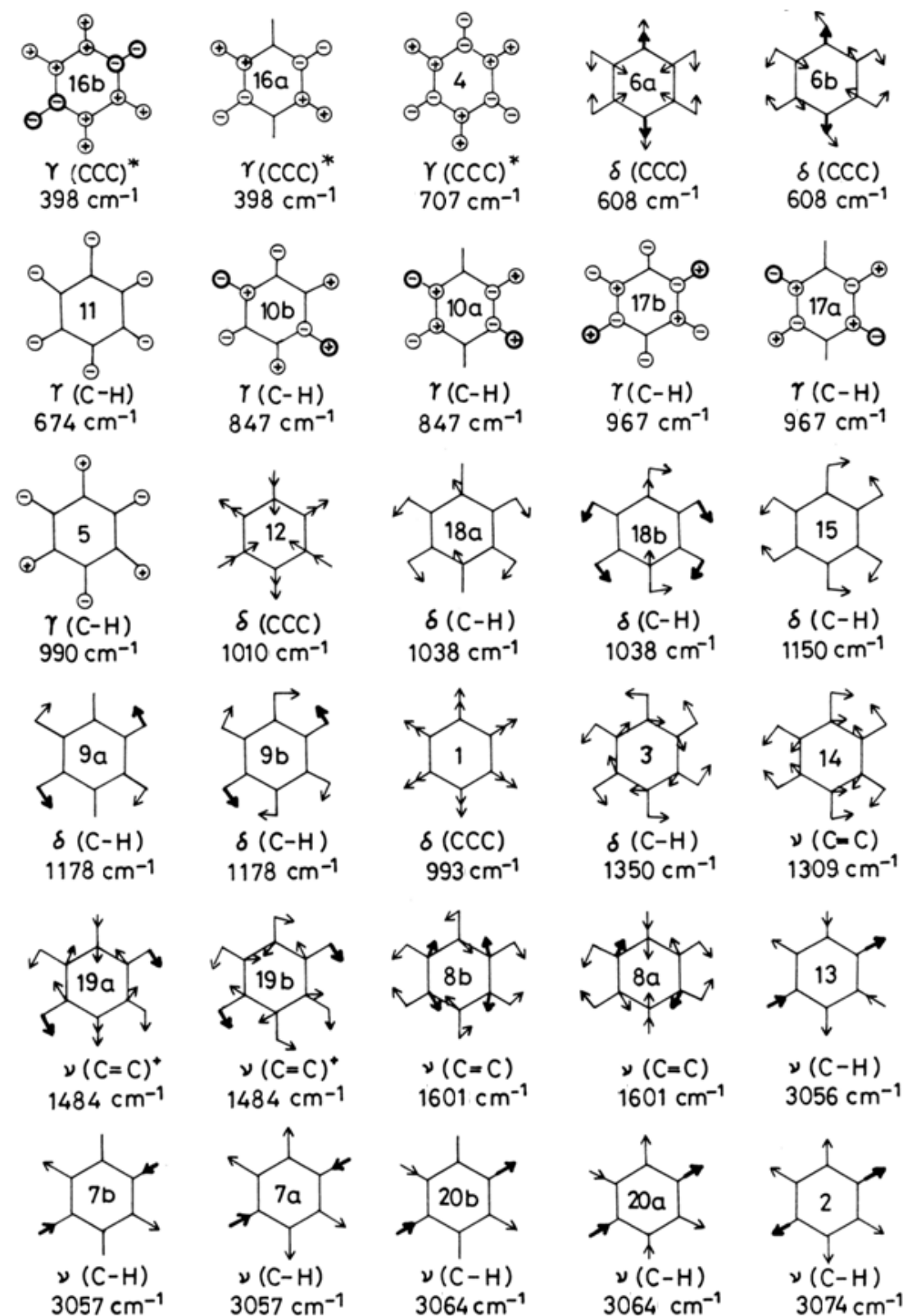


Figura A1. Caracterización de los modos vibratorios normales del benceno <sup>[94]</sup>

Anexo II: Orbitales Moleculares de Frontera HOMO y LUMO

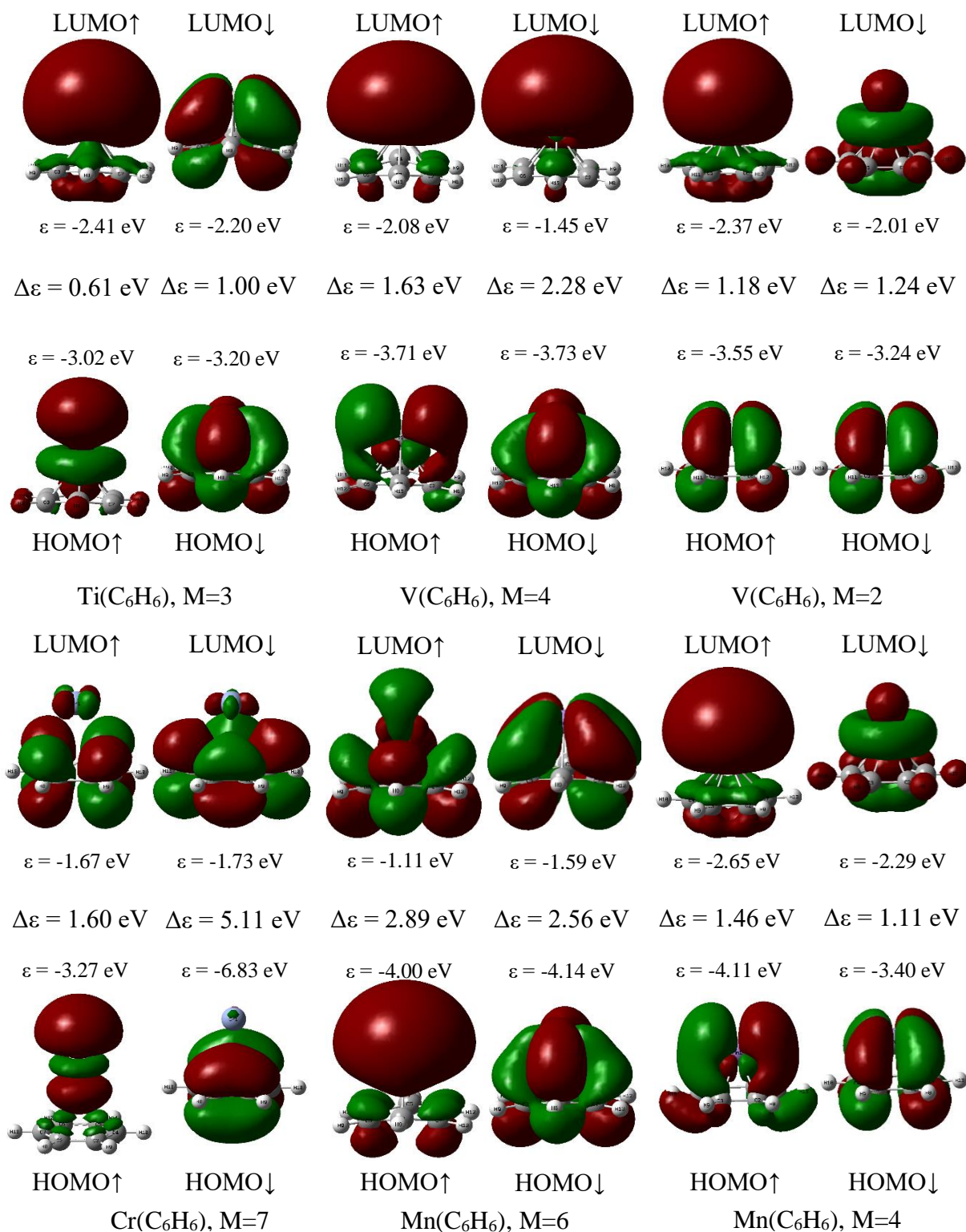


Figura AII-1a. Orbitales de frontera de los complejos MBz, M = Ti–Mn

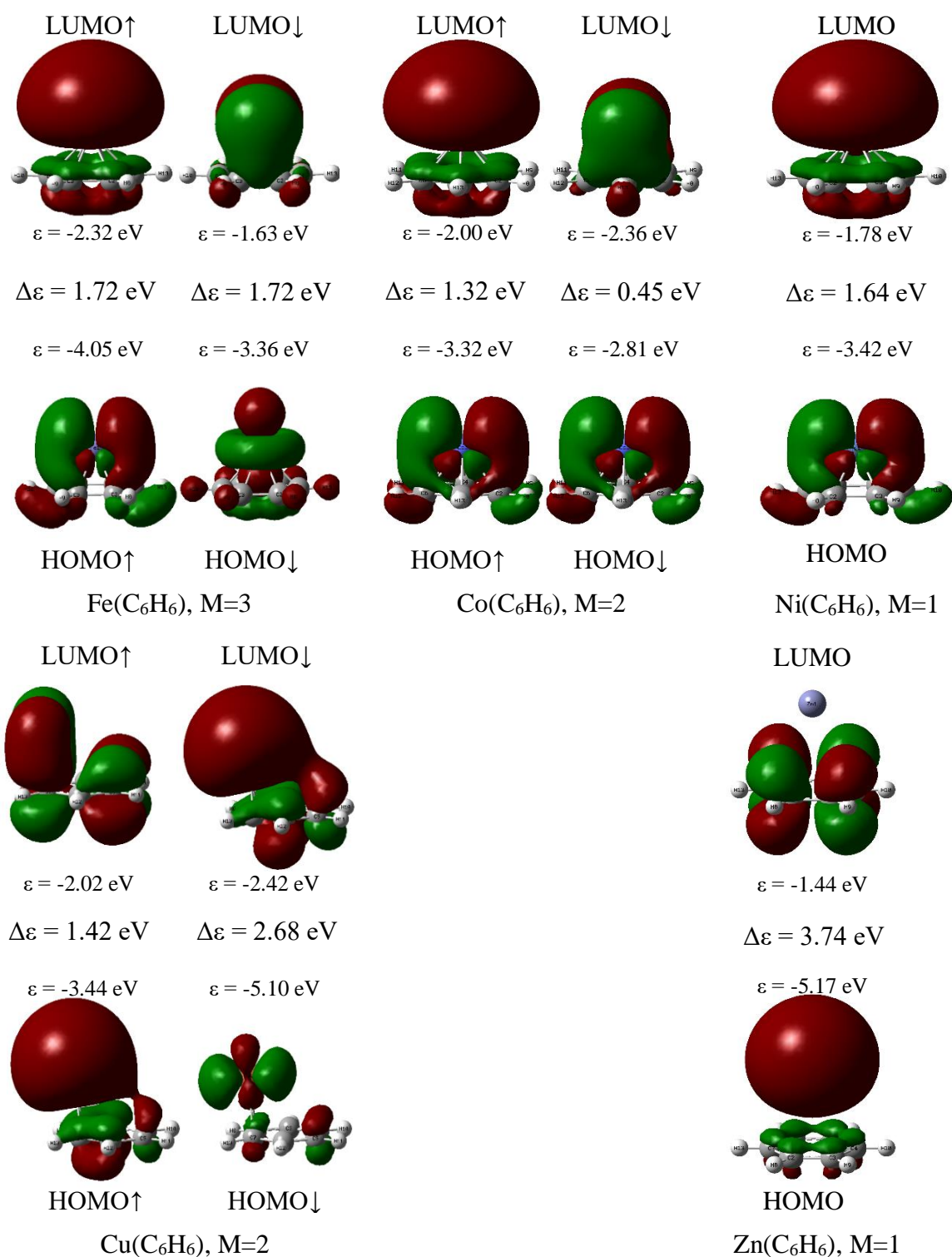


Figura All-1b. Orbitales de frontera de los complejos MBz, M = Fe–Zn



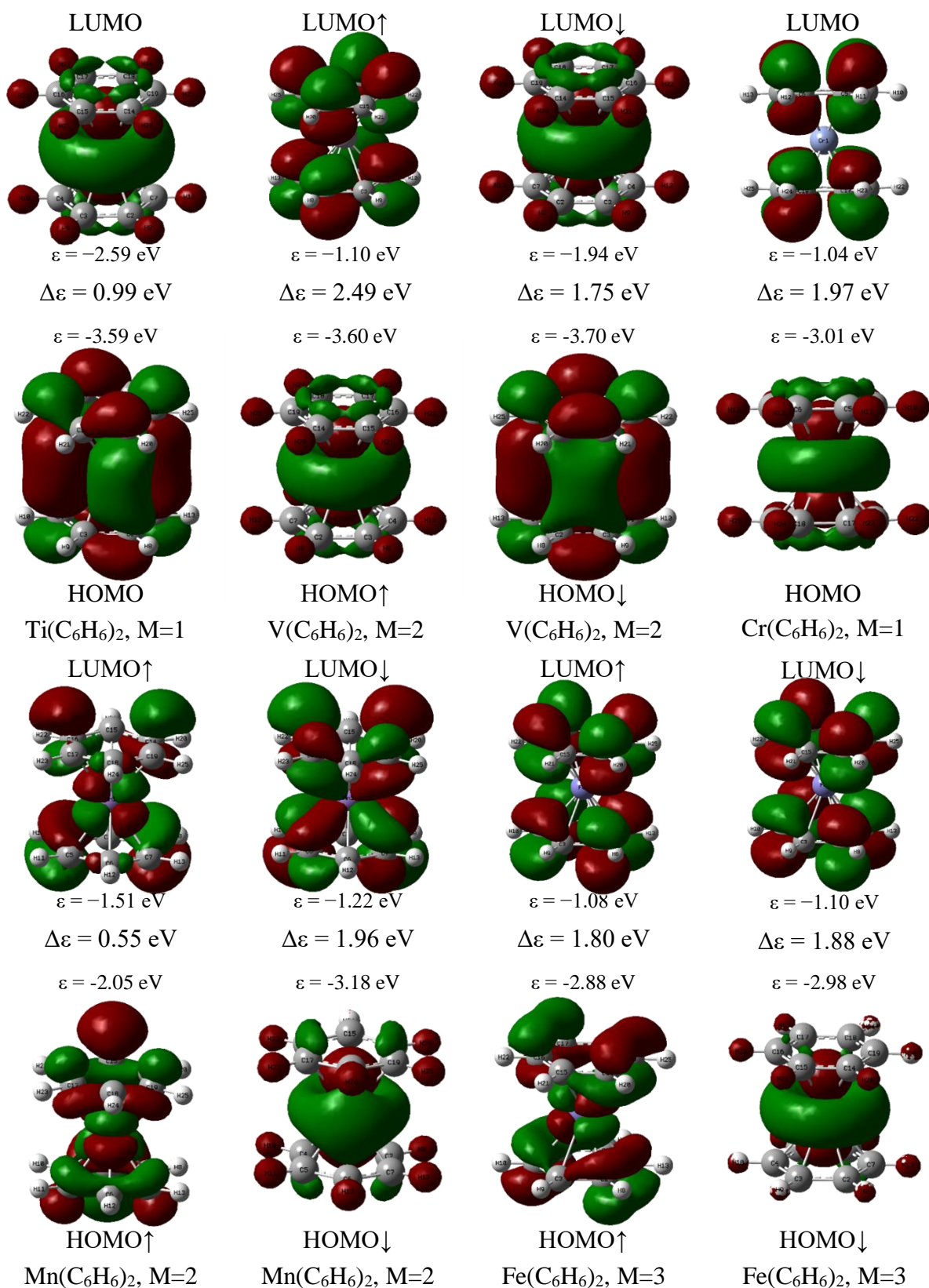


Figura A11-2a. Orbitales de frontera de los complejos MBz<sub>2</sub>, M = Ti-Fe



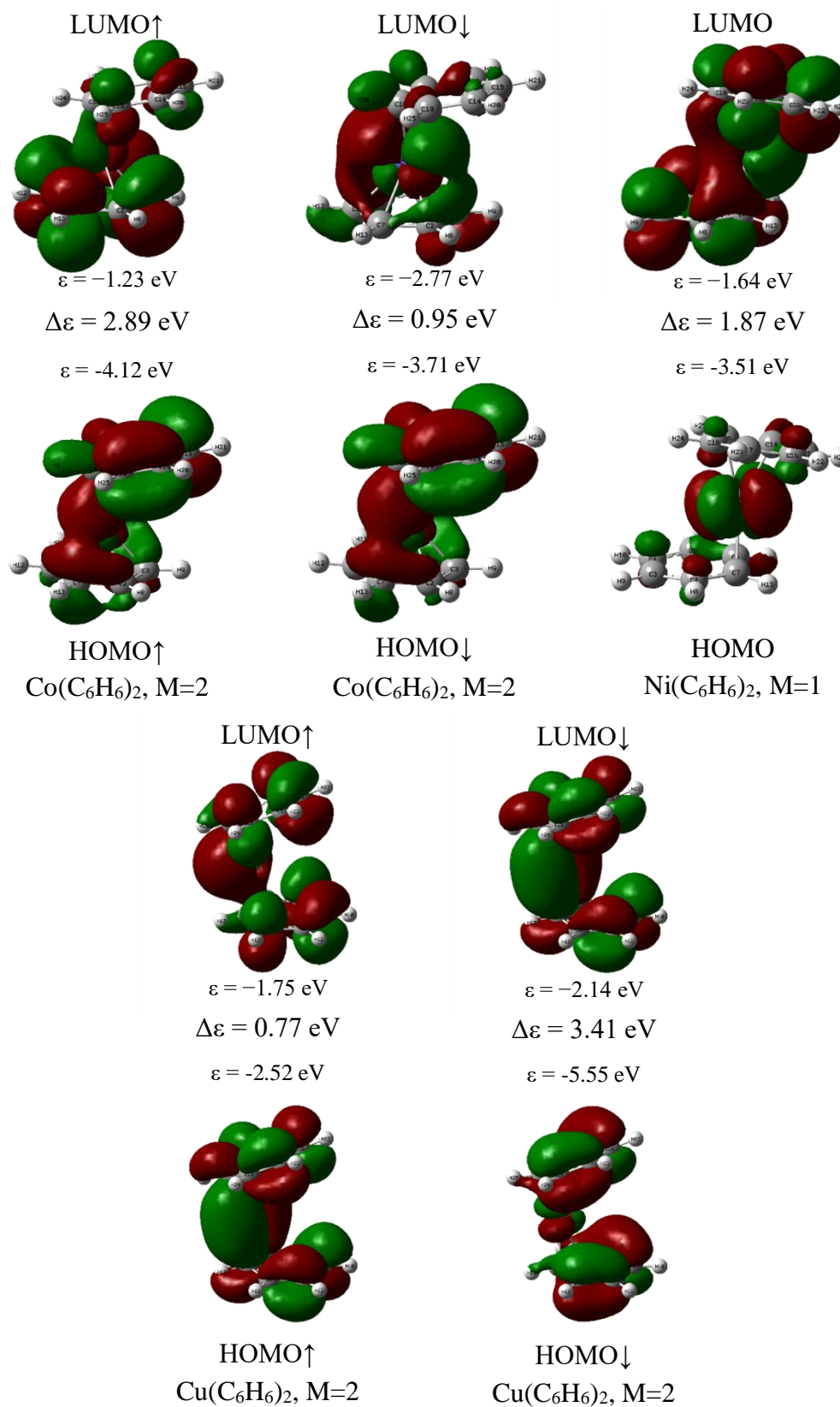


Figura AII-2b. Orbitales de frontera de los complejos MBz<sub>2</sub>, M = Co–Cu

Anexo III: Espectros IR de los Complejos MBz y MBz<sub>2</sub>

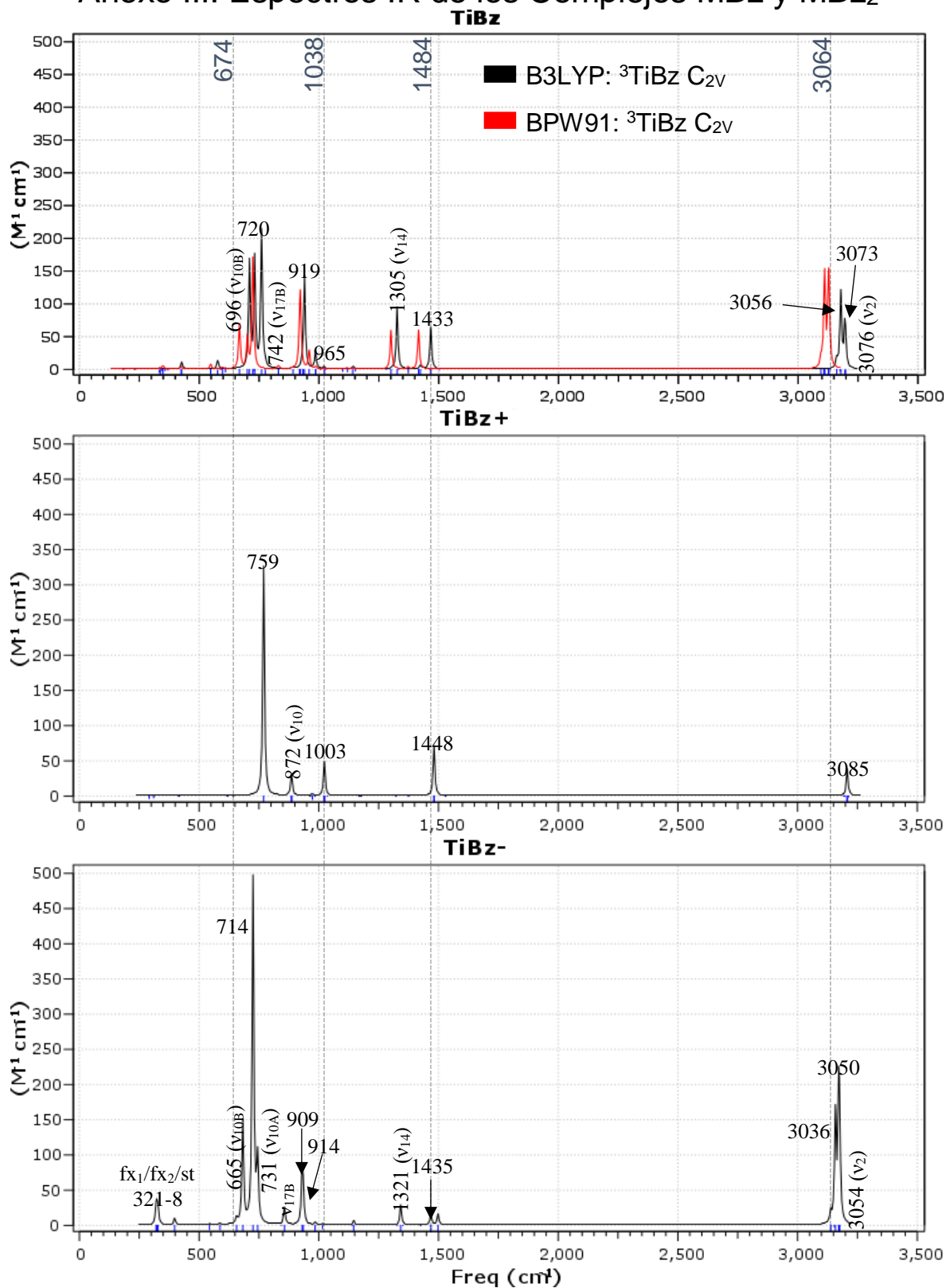


Figura AIII-1. Espectros IR para los complejos TiBz (Neutro, Cation y Anion)

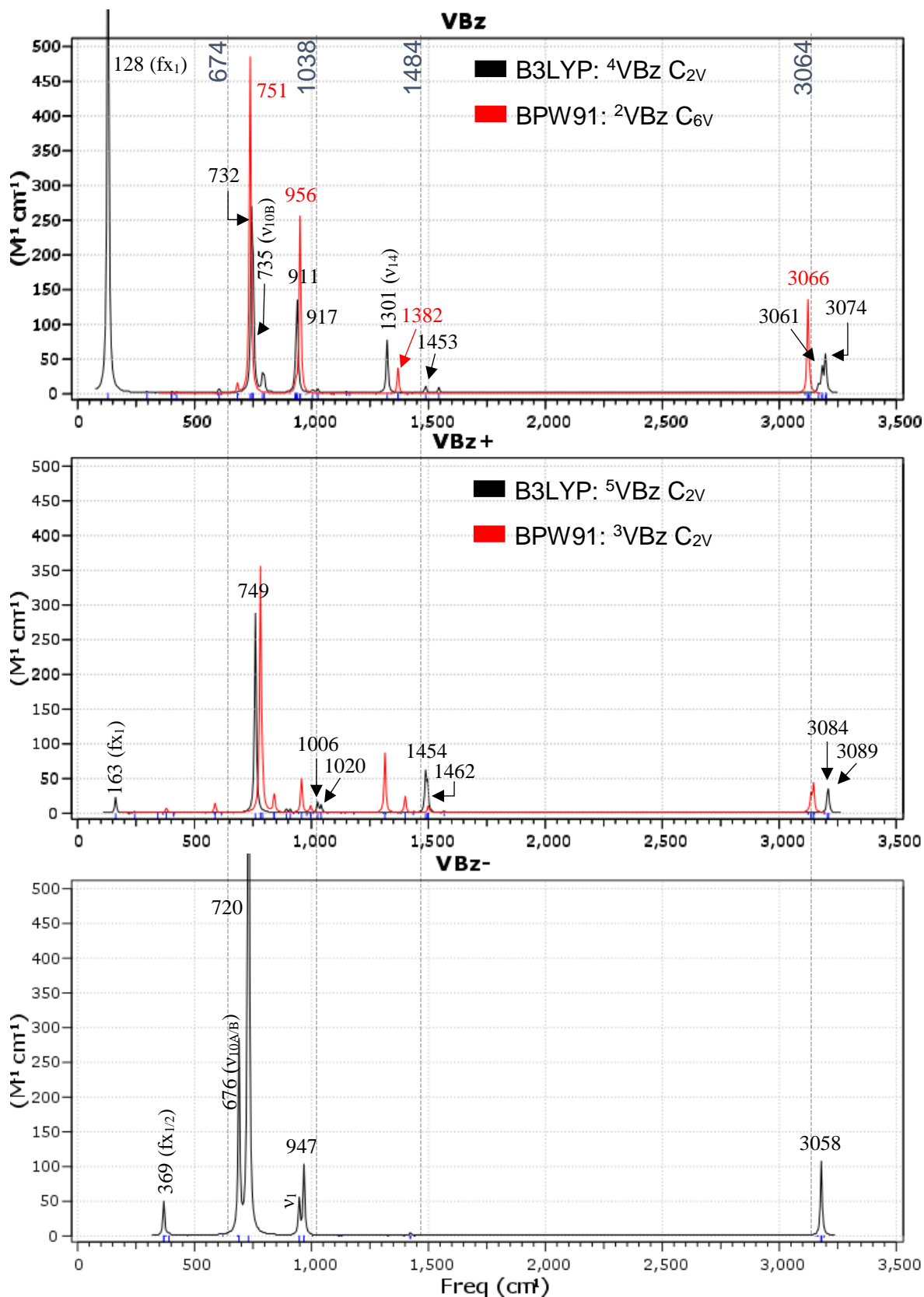


Figura AIII-2. Espectros IR para los complejos VBz (Neutro, Cation y Anion)

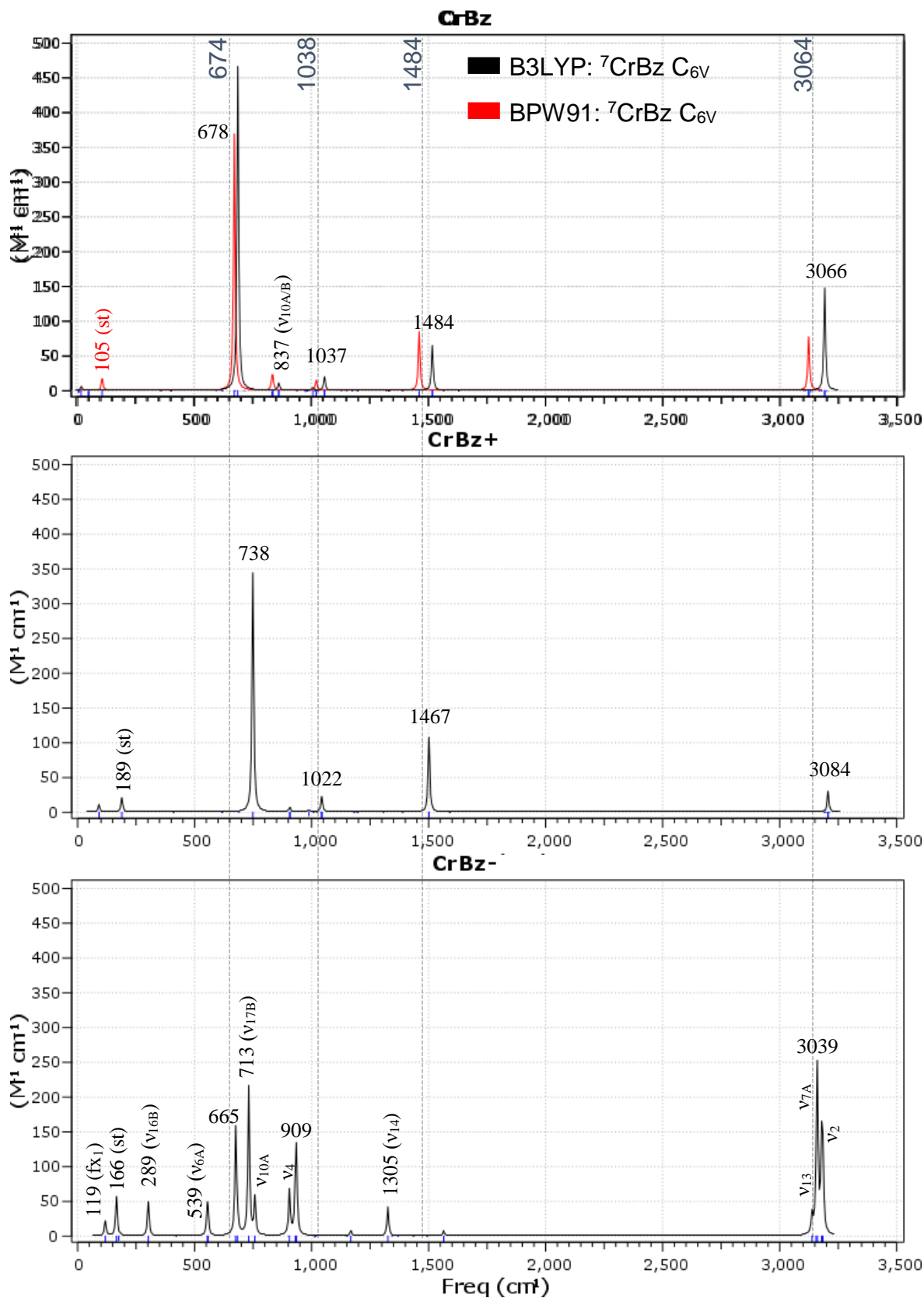


Figura AIII-3. Espectros IR para los complejos CrBz (Neutro, Cation y Anion)

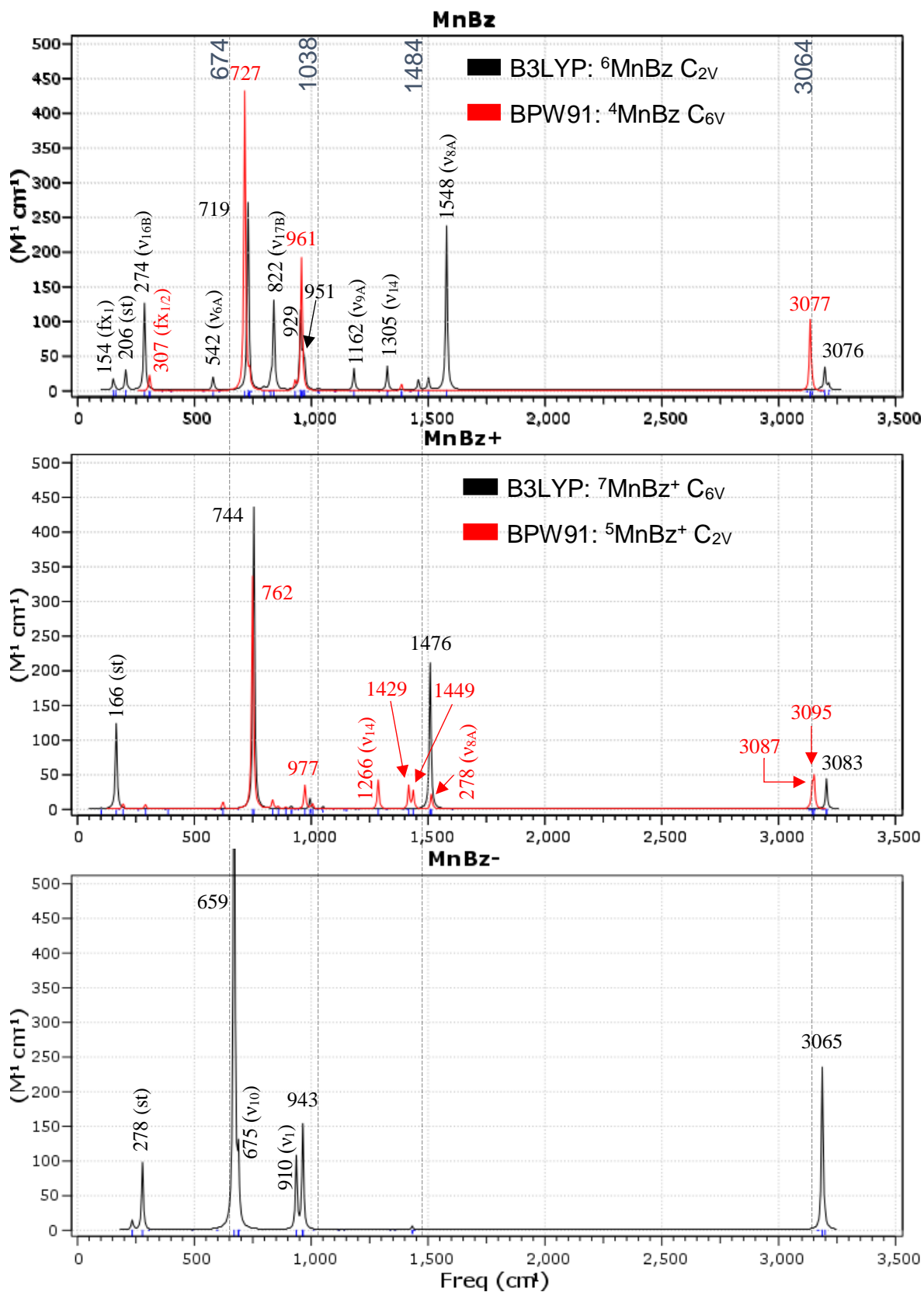


Figura AIII-4. Espectros IR para los complejos MnBz (Neutro, Cation y Anion)

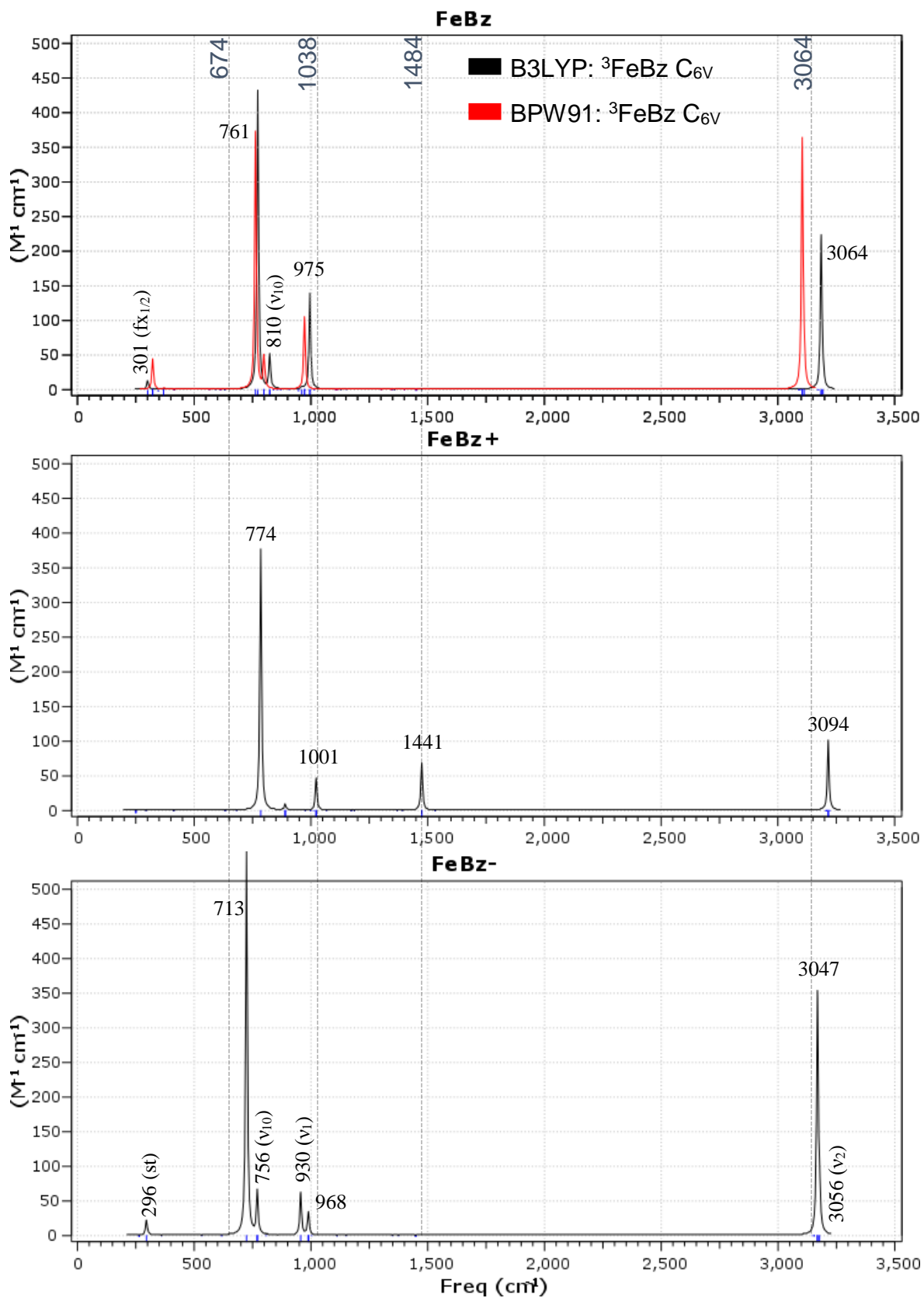


Figura AIII-5. Espectros IR para los complejos FeBz (Neutro, Cation y Anion)



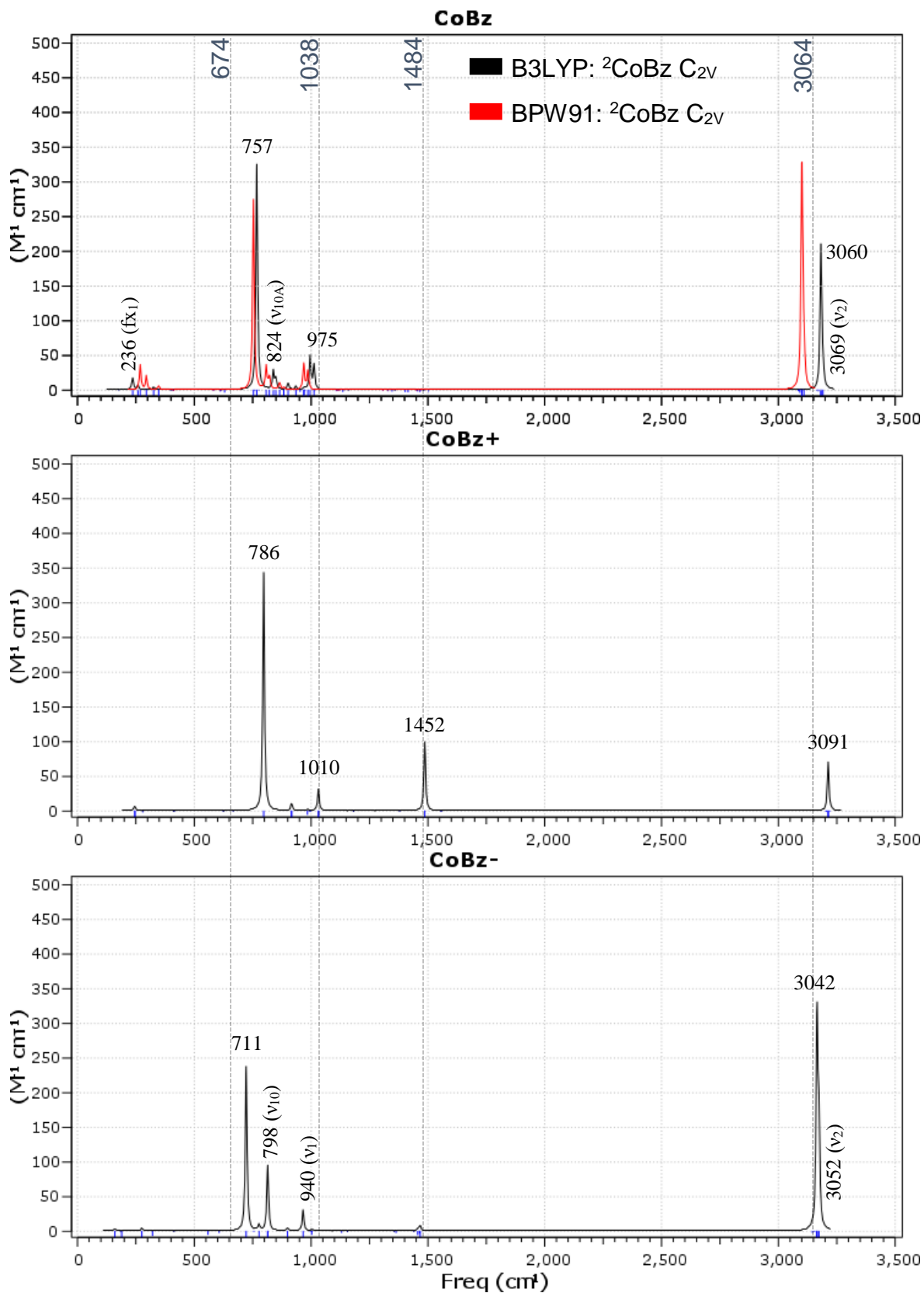


Figura AIII-6. Espectros IR para los complejos CoBz (Neutro, Cation y Anion)

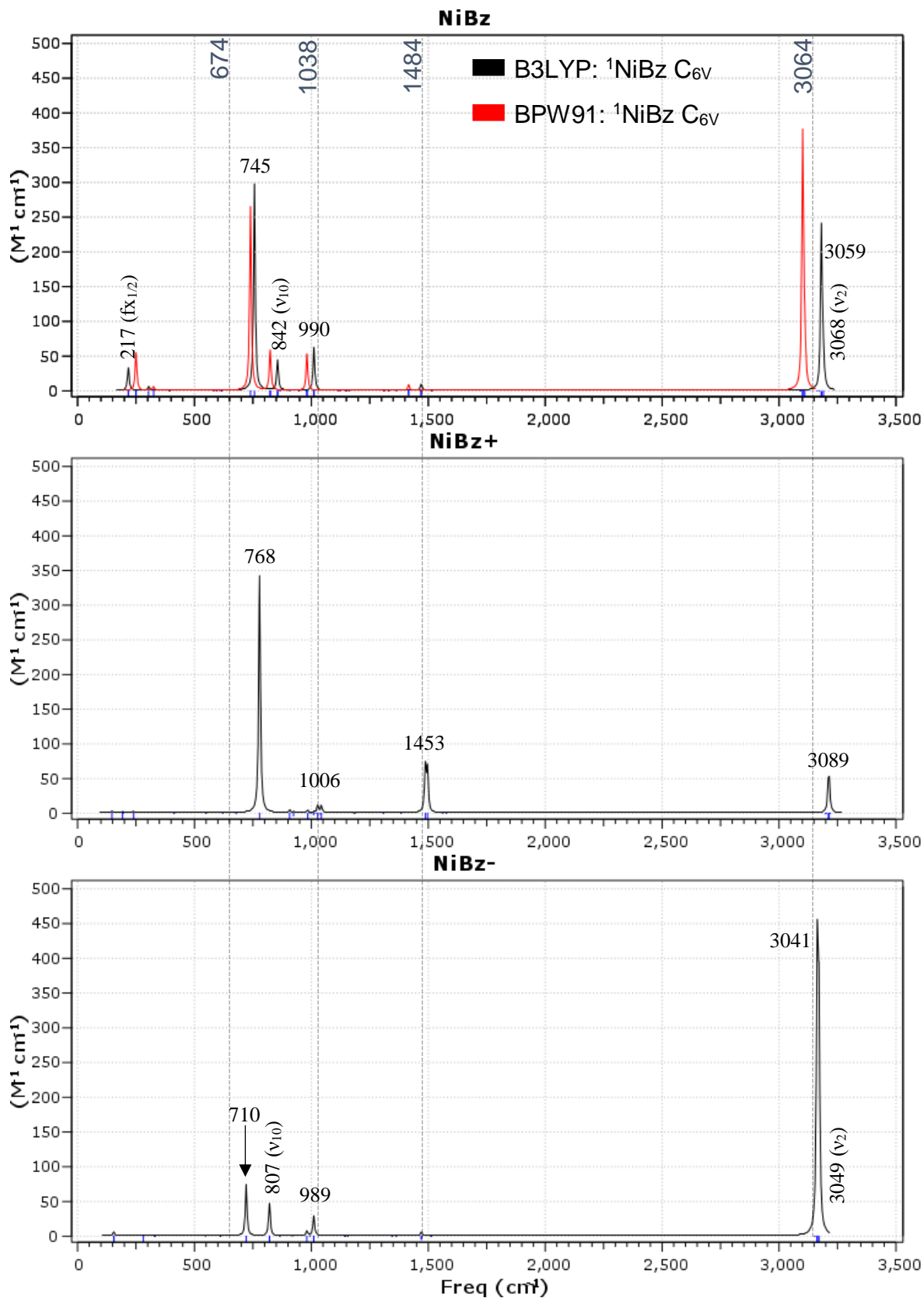


Figura AIII-7. Espectros IR para los complejos NiBz (Neutro, Cation y Anion)



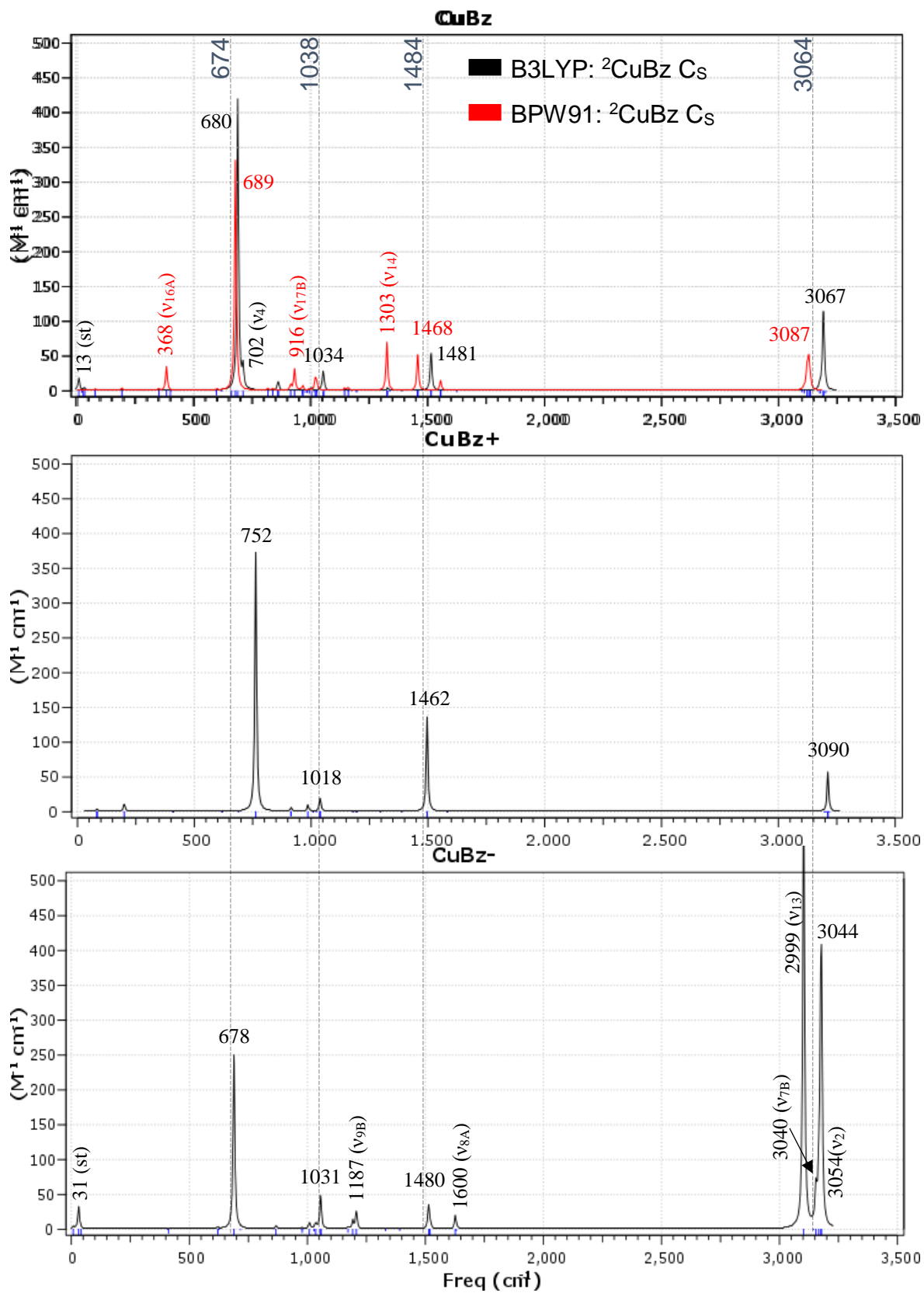


Figura AIII-8. Espectros IR para los complejos CuBz (Neutro, Cation y Anion)

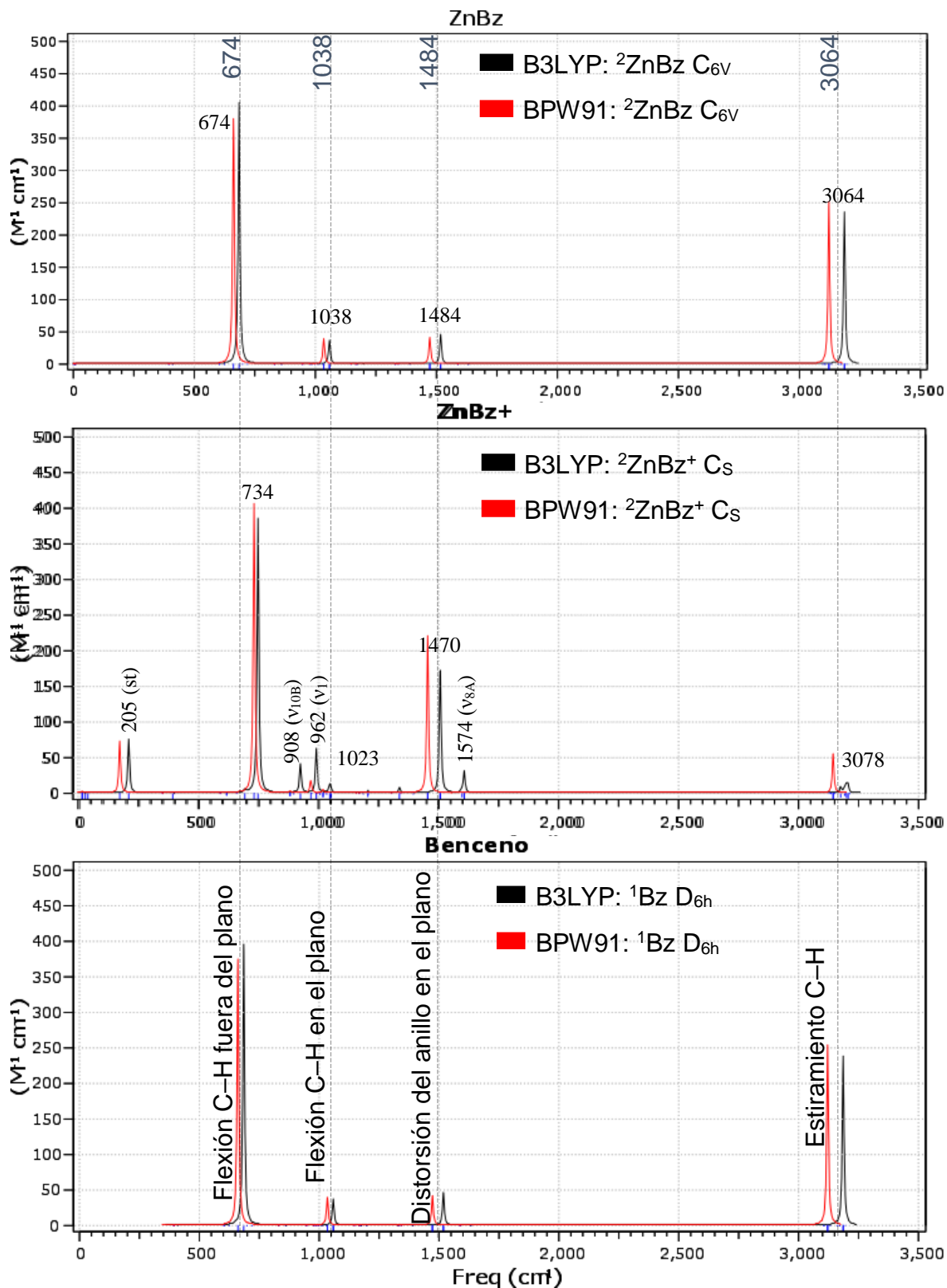


Figura AIII-9. Espectros IR para los complejos ZnBz (Neutro y Cation) Espectro de infrarrojo para la molécula de benceno.

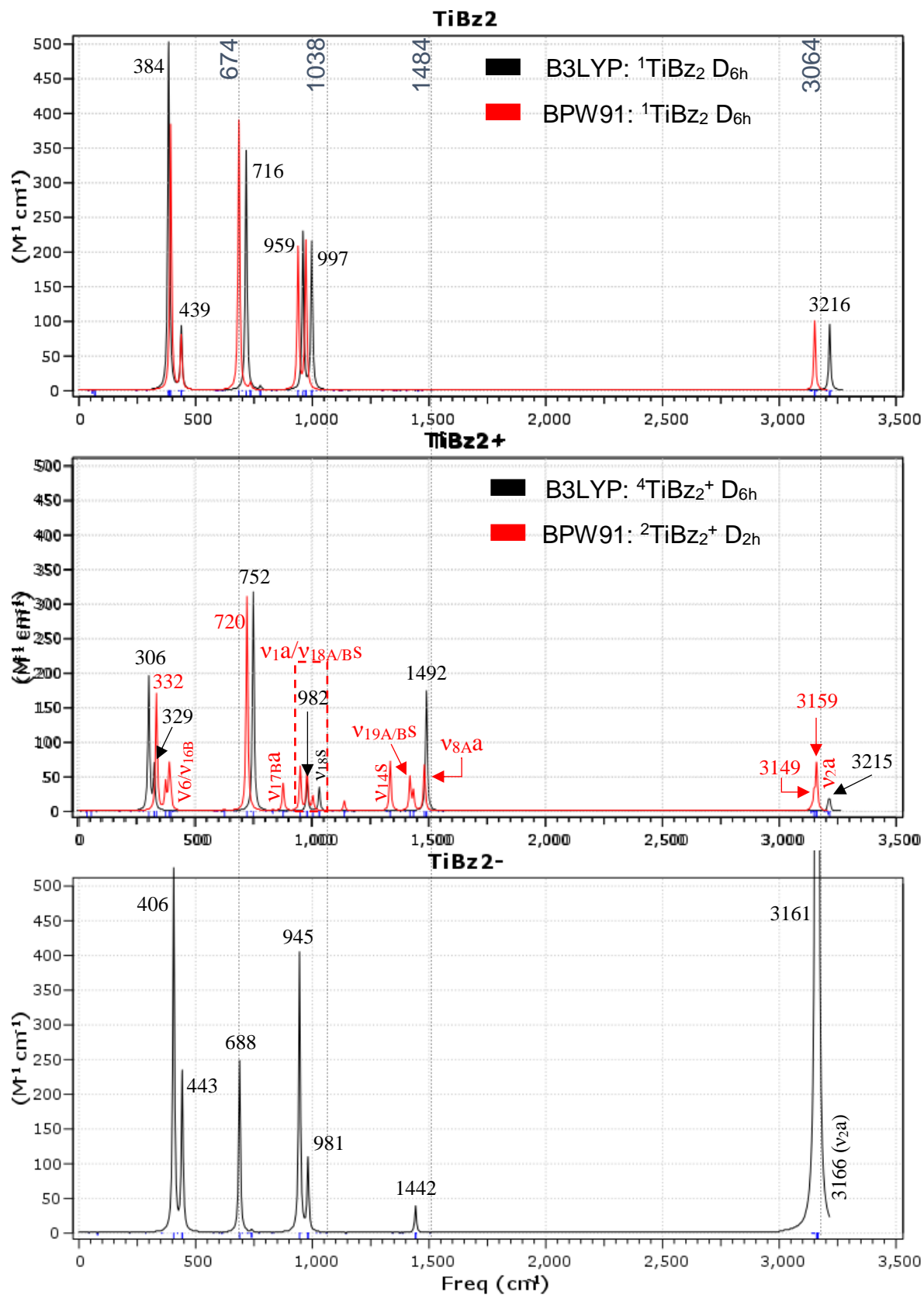


Figura AIII-10. Espectros IR para los complejos TiBz<sub>2</sub> (Neutro, Cation y Anión)

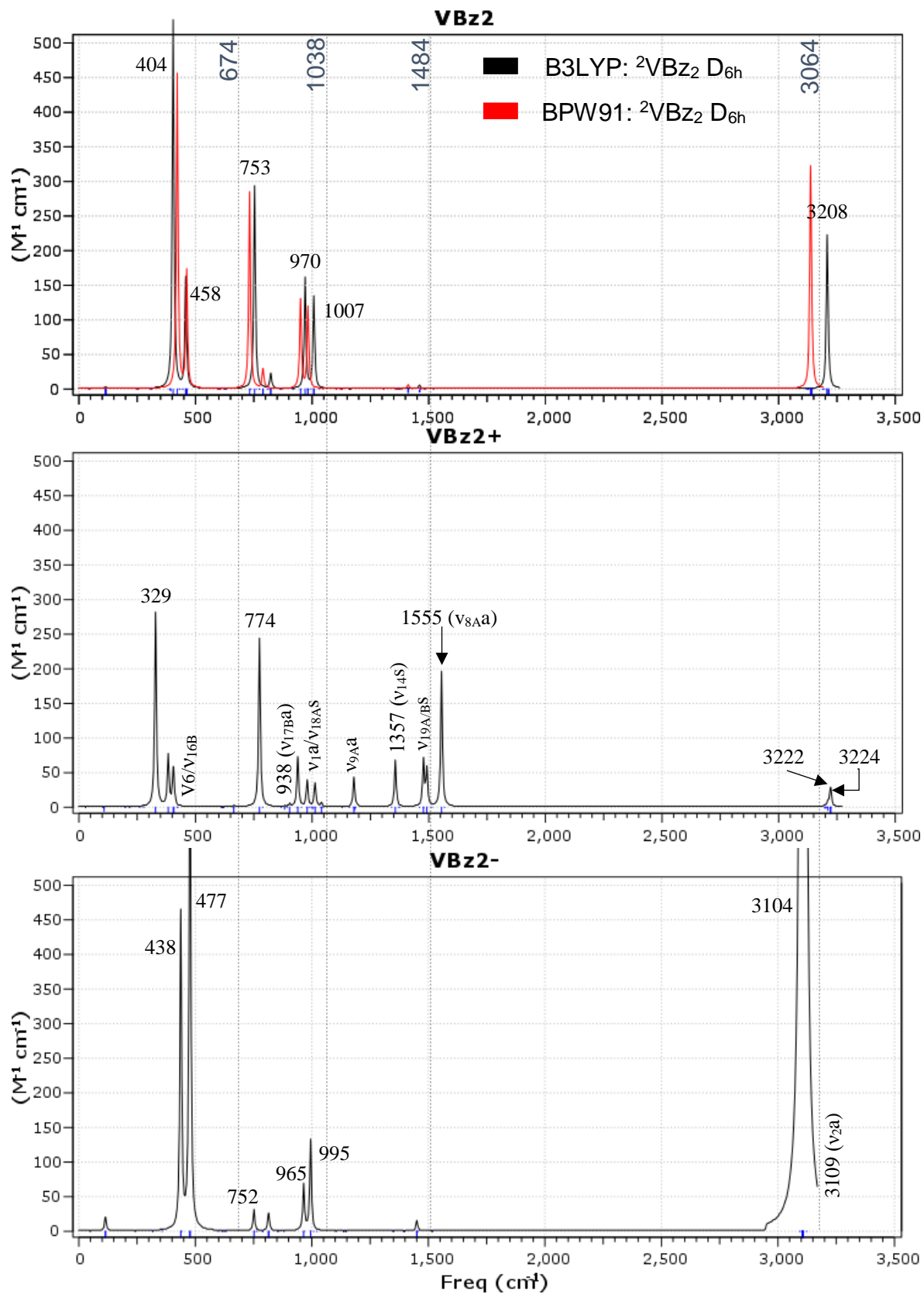


Figura AIII-11. Espectros IR para los complejos VBz<sub>2</sub> (Neutro, Cation y Anión)

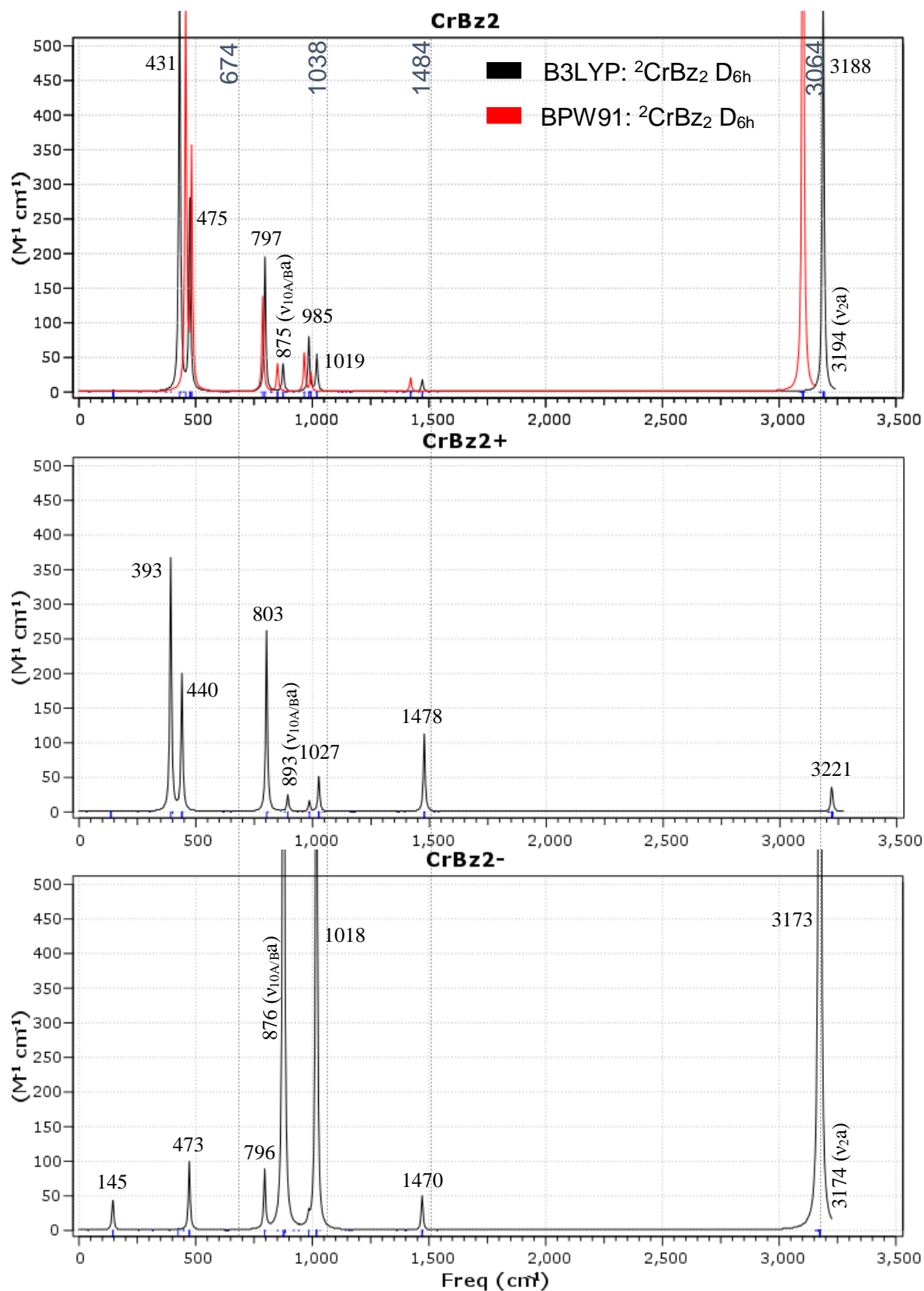


Figura AIII-12. Espectros IR para los complejos  $\text{CrBz}_2$  (Neutro, Cation y Anion)

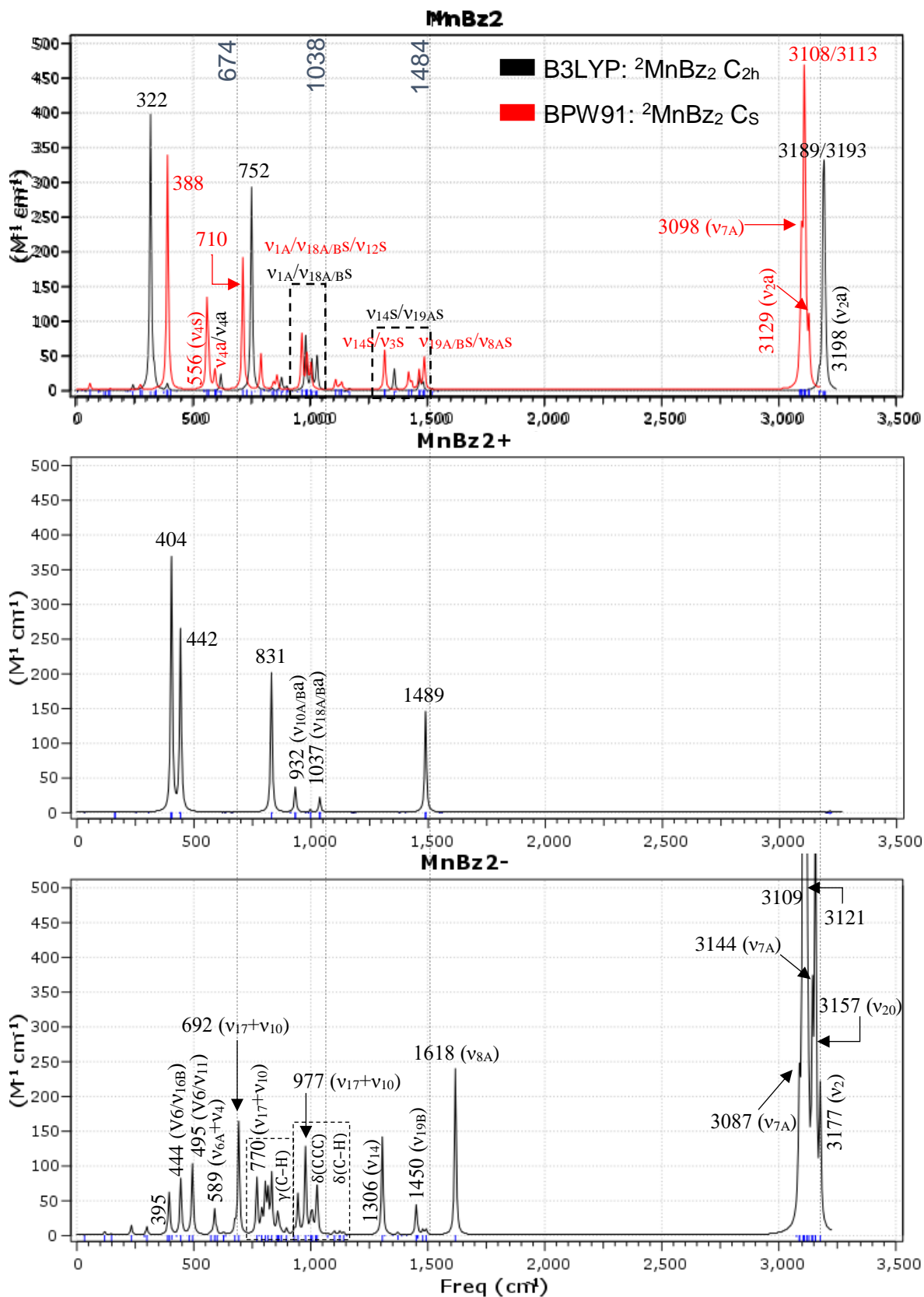


Figura AIII-13. Espectros IR para los complejos MnBz<sub>2</sub> (Neutro, Cation y Anion)



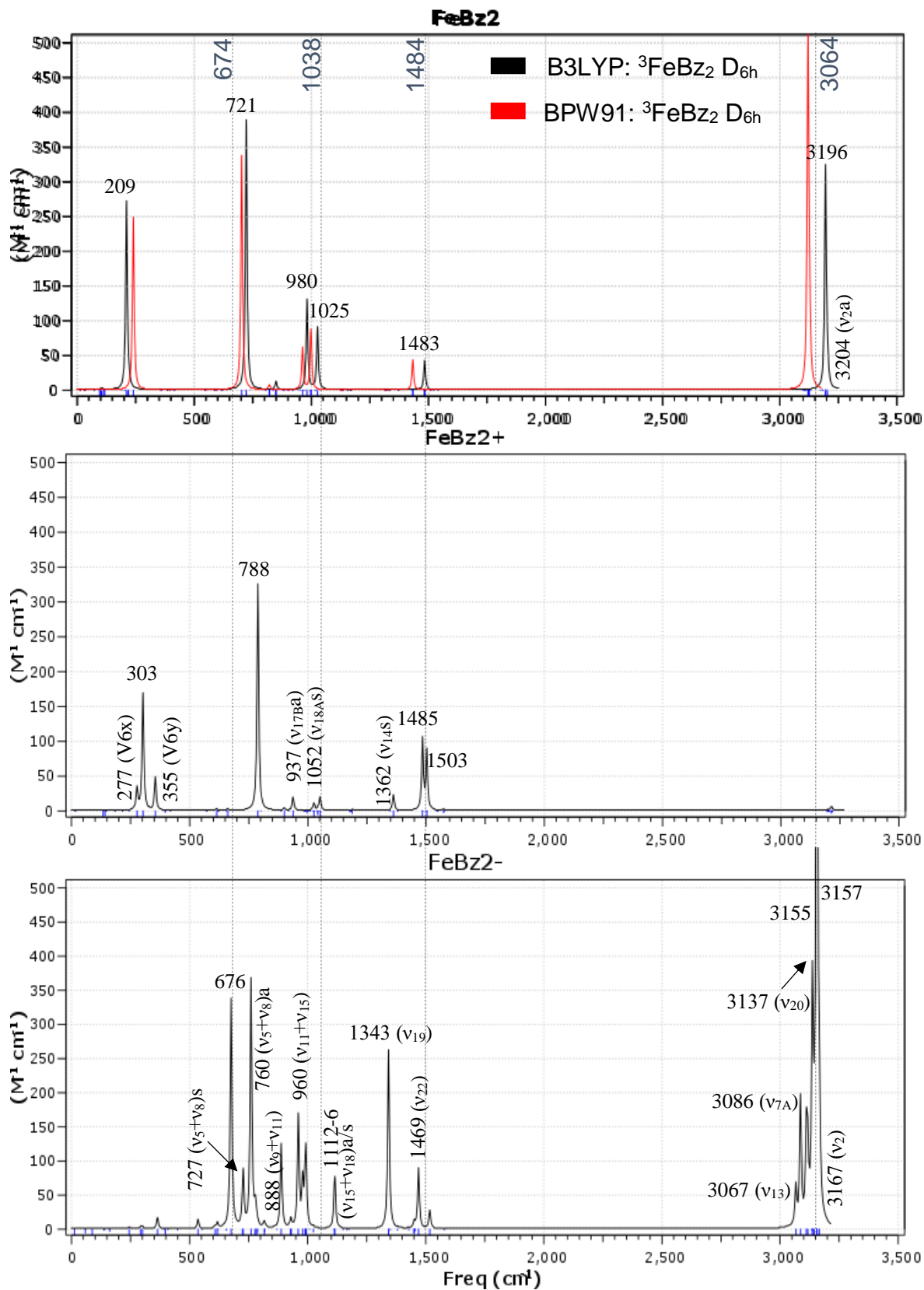


Figura AIII-14. Espectros IR para los complejos FeBz<sub>2</sub> (Neutro, Cation y Anion)

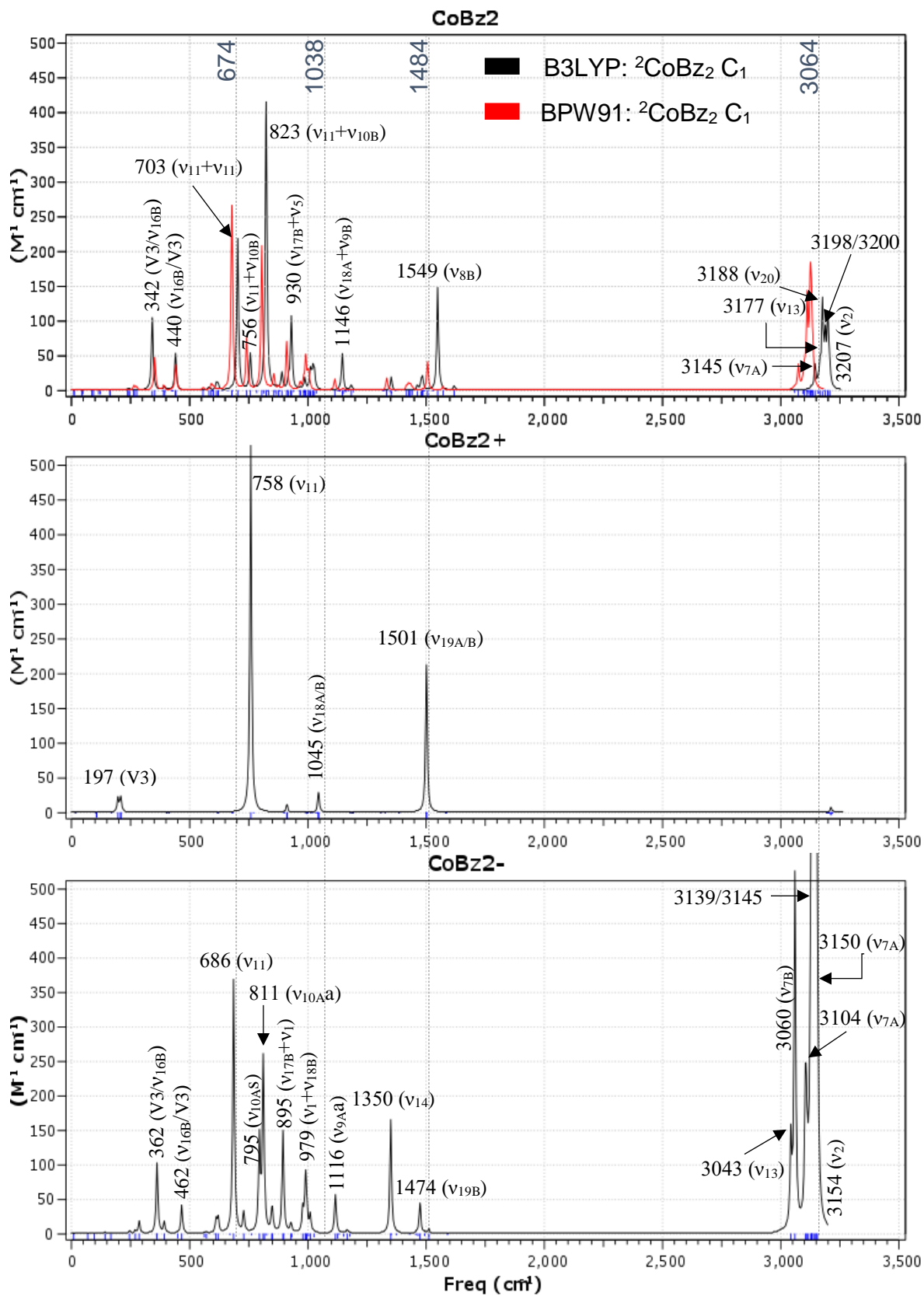


Figura AIII-15. Espectros IR para los complejos  $\text{CoBz}_2$  (Neutro, Cation y Anion)



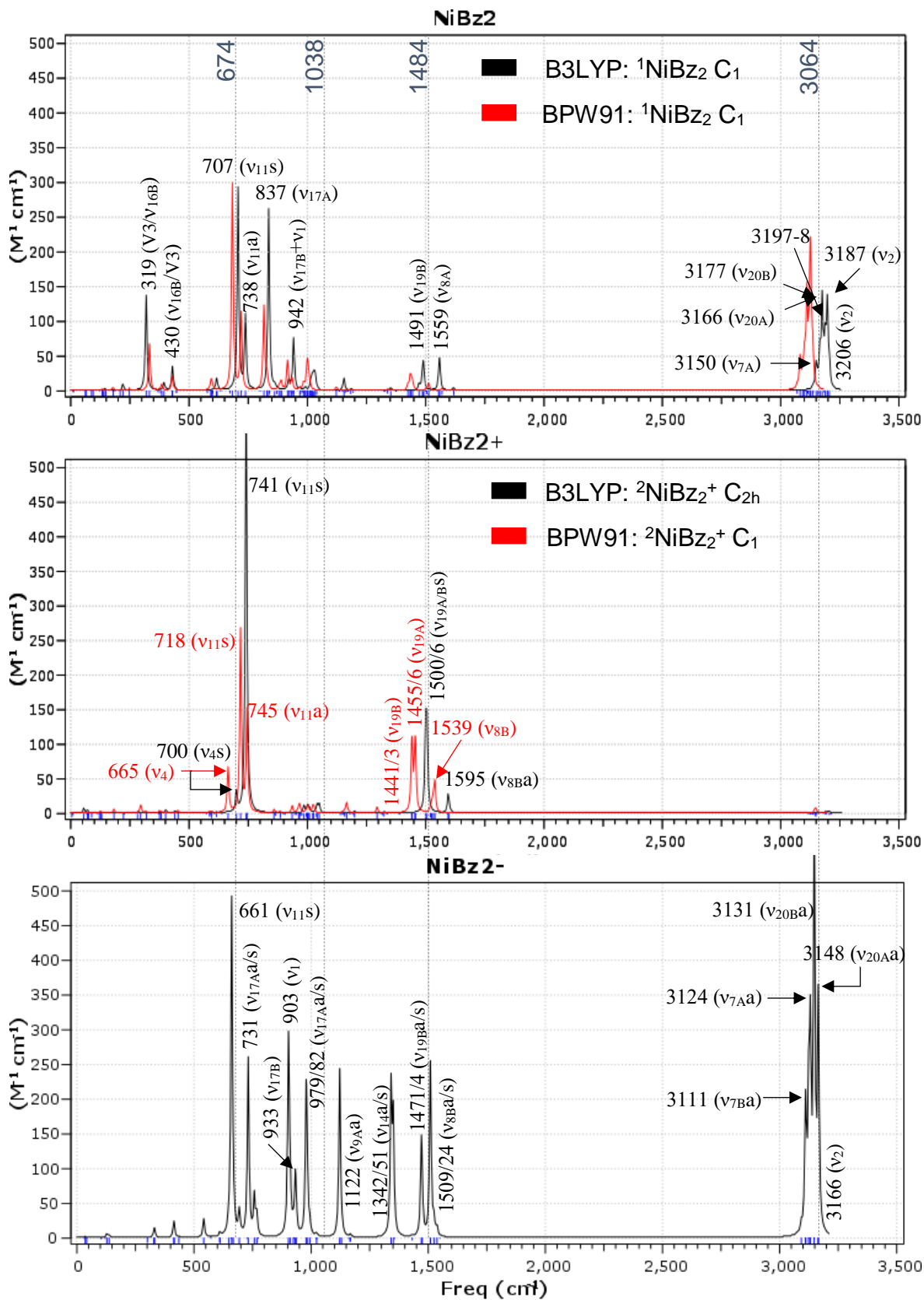


Figura AIII-16. Espectros IR para los complejos NiBz<sub>2</sub> (Neutro, Cation y Anion)

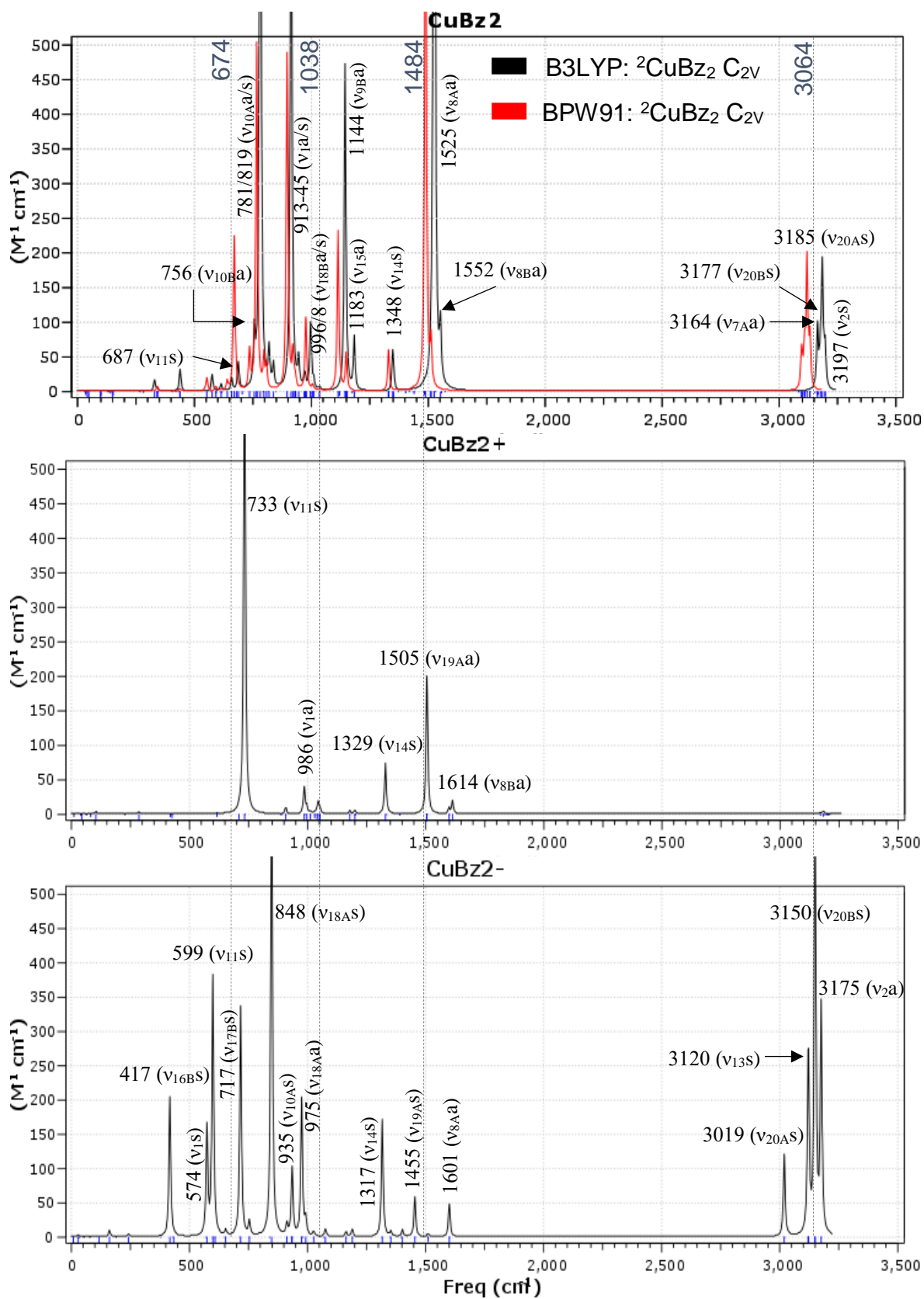


Figura AIII-17. Espectros IR para los complejos CuBz<sub>2</sub> (Neutro, Cation y Anion)