



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**Efecto de los sustituyentes sobre la estructura electrónica de los  
metalocenos de V (II), Cr (II), Mn (II), Fe (II), Co (II) y Ni (II)**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**QUÍMICA**

**P R E S E N T A:**

**Ana Eugenia Hernández Hernández**

**ASESORES**

**M.C. Didier Nivón Ramírez**

**Dr. Rodolfo Gómez Balderas**

**Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 2024**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN**



**ASUNTO: VOTO APROBATORIO**

**DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE**

**ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO**  
Jefa del Departamento de Titulación  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis y Examen Profesional**

**Efecto de los sustituyentes sobre la estructura electrónica de metalocenos de V(II), Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II) y Ni(II).**

Que presenta la pasante: **Ana Eugenia Hernández Hernández**  
Con número de cuenta: **311095362** para obtener el título de: **Química.**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

**ATENTAMENTE**

**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 26 de febrero de 2024.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	<u>Dr. José Manuel Martínez Magadán</u>	
<b>VOCAL</b>	<u>Dra. Sandy María Pacheco Ortín</u>	
<b>SECRETARIO</b>	<u>M. en C. Didier Nivón Ramírez</u>	
<b>1er. SUPLENTE</b>	<u>Dr. Fernando Ortega Jiménez</u>	
<b>2do. SUPLENTE</b>	<u>Dra. Edna Berenice Zuñiga Zarza</u>	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional

MCVB/cga\*

## AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Se agradece el apoyo al proyecto “Complementos digitales para el área de la química teórica”, PAPIME PE213223 por la beca otorgada para la realización de este trabajo. Así como a la Dirección de Cómputo y de Tecnologías de la Información y Comunicación de la UNAM vía el proyecto LANCAD UNAM-DGTIC-058, por el apoyo con recursos computacionales.

Agradezco al Dr. Fernando Ortega Jiménez (FES Cuautitlán, UNAM) por brindarme la muestra de ferroceno para la determinación del espectro infrarrojo.

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Físicoquímica Analítica de la FES Cuautitlán, UNAM.

## AGRADECIMIENTOS PERSONALES

Gracias a mi mamá y a mi hermana, quienes a lo largo de este camino me han apoyado de una manera incondicional y siempre han estado a mi lado. Agradezco sus consejos y las herramientas que me han proporcionado para alcanzar mis metas. Las admiro y las amo profundamente. A mi güerita, que a pesar de no estar presente, me enseñó que no hay dificultad que no se pueda superar.

Agradezco a todo el equipo del Laboratorio de Química Cuántica y Computacional en donde he conocido a grandes compañeros y amigos. Gracias por el apoyo que me han brindado para la realización de esta tesis. Todos me han ayudado de una manera única, pero agradezco en especial a mis asesores, al Dr. Rodolfo Gómez Balderas a quien le tengo profundo respeto. Gracias por todo el apoyo y comprensión que me ha brindado, durante este proceso. Al M.C. Didier Nivón Ramírez, el cuál siempre ha tenido un momento para escuchar mis dudas e inquietudes. ¡Mi más sincero agradecimiento por todo!

Finalmente, quiero agradecer a Ricardo por estar a mi lado y nunca haber dejado de apoyarme. No solo has sido mi amigo, sino también mi consejero y mi apoyo durante los momentos difíciles. Eres una persona muy importante en mi vida. Gracias por tus consejos, tu compañía y por alentarme a ser mejor cada día. Permíteme seguir siendo parte de tus logros y fracasos, así como tú has sido parte de los míos."

# CONTENIDO

---

<b>1. ANTECEDENTES .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Metalocenos de la primera serie de transición .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Simetría molecular.....</b>	<b>5</b>
1.2.1 Elementos y operaciones de simetría .....	6
1.2.2. Grupos puntuales.....	9
1.2.3 Simetría de los metalocenos.....	12
1.2.4 Relación entre la simetría y la estructura electrónica .....	12
<b>1.3 Química Teórica y Computacional.....</b>	<b>13</b>
1.3.1 Métodos de Química Computacional.....	13
1.3.2 Teoría de los Funcionales de la Densidad.....	15
1.3.3 Clasificación de los funcionales.....	15
1.3.4 Conjuntos base.....	16
<b>1.4 Modelado molecular.....</b>	<b>19</b>
1.4.1 Optimización de la geometría molecular .....	19
1.4.2 Cálculo de frecuencias vibracionales.....	20
<b>2.OBJETIVOS.....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Objetivo General.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>22</b>
<b>3.METODOLOGÍA .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Calibración del método.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2 Metalocenos de V (II), Cr (II), Mn (II), Fe (II) Co (II) y Ni (II).....</b>	<b>24</b>
<b>3.3 Efecto de los sustituyentes –NH<sub>2</sub> y –NO<sub>2</sub>.....</b>	<b>25</b>
<b>4.RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>26</b>
<b>4.1 Calibración del método con ferroceno.....</b>	<b>26</b>
4.1.1 Barreras rotacionales .....	26
4.1.2 Distancias de enlace.....	27
4.1.3 Frecuencias vibracionales.....	28
4.1.4 Potencial de ionización .....	29
<b>4.2 Vanadoceno .....</b>	<b>30</b>
4.2.1 Energía.....	30
4.2.2 Distancias de enlace.....	32
4.2.3 Frecuencias vibracionales.....	33
4.2.4 Reactividad.....	35
<b>4.3 Cromoceno.....</b>	<b>37</b>
4.3.1 Energía.....	37
4.3.2 Distancias de enlace.....	39
4.3.3 Frecuencias vibracionales.....	40
4.3.4 Reactividad.....	42
<b>4.4 Manganoceno.....</b>	<b>44</b>
4.4.1 Energía.....	44

4.4.2 Distancias de enlace.....	46
4.4.3 Frecuencias vibracionales.....	47
4.4.4 Reactividad.....	48
<b>4.5 Ferroceno.....</b>	<b>50</b>
4.5.1 Energía.....	50
4.5.2 Distancias de enlace.....	51
4.5.3 Frecuencias vibracionales.....	52
4.5.4 Reactividad.....	53
<b>4.6 Cobaltoceno.....</b>	<b>55</b>
4.6.1 Energía.....	55
4.6.2 Distancias de enlace.....	56
4.6.3 Frecuencias vibracionales.....	58
4.6.4 Reactividad.....	59
<b>4.7 Níqueloceno.....</b>	<b>61</b>
4.7.1 Energía.....	61
4.7.2 Distancias de enlace.....	62
4.7.3 Frecuencias vibracionales.....	63
4.7.4 Reactividad.....	65
<b>4.8 Comparación de propiedades de los metalocenos.....</b>	<b>67</b>
<b>5.CONCLUSIONES.....</b>	<b>69</b>
<b>6.REFERENCIAS.....</b>	<b>70</b>
<b>7.ANEXOS.....</b>	<b>72</b>
<b>7.1 Simetría de los metalocenos.....</b>	<b>72</b>
7.1.1 Elementos y operaciones de simetría del grupo puntual $D_{5h}$ .....	72
7.1.2 Elementos y operaciones de simetría del grupo puntual $D_{5d}$ .....	75
7.1.3 Elementos y operaciones de simetría del grupo puntual $C_{2v}$ .....	78
7.1.4 Elementos y operaciones de simetría del grupo puntual $C_{2h}$ .....	79
<b>7.2 Construcción de la matriz <math>Z</math>.....</b>	<b>80</b>
7.2.1 Matriz $Z$ para la simetría $D_{5h}$ para ferroceno.....	80
7.2.2 Matriz $Z$ para la simetría $D_{5d}$ para ferroceno.....	81
7.2.3 Matriz $Z$ para la simetría $C_{2v}$ para cobaltoceno.....	82
7.2.4 Matriz $Z$ para la simetría $C_{2h}$ para cobaltoceno.....	83
<b>7.3. Participación en congresos.....</b>	<b>84</b>

## 1. ANTECEDENTES

En 1951, Kealy y Pauson sintetizan, un nuevo compuesto organometálico (Figura 1), obteniendo el primer compuesto tipo sándwich, el Bis-ciclopentadienil hierro (II); un sólido anaranjado, con un punto de fusión de 173-174 °C; soluble en éter, benceno y metanol el cuál es estable al aire, a la humedad y soporta hasta 470 °C; puede ser hervido en ácido clorhídrico o en hidróxido de sodio al 10 %, sin descomponerse [1-3]. Posteriormente Miller, Tebboth y Tremaine encuentran una nueva forma de síntesis del ferroceno incorporando una atmósfera de nitrógeno a 300 °C y utilizando hierro metálico en lugar de la sal de  $\text{FeCl}_3$  [4].

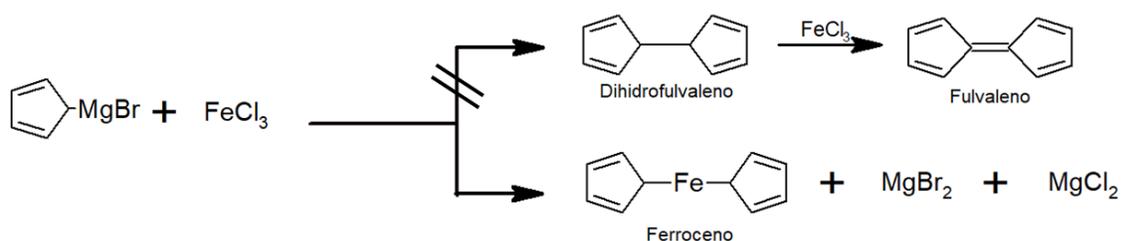
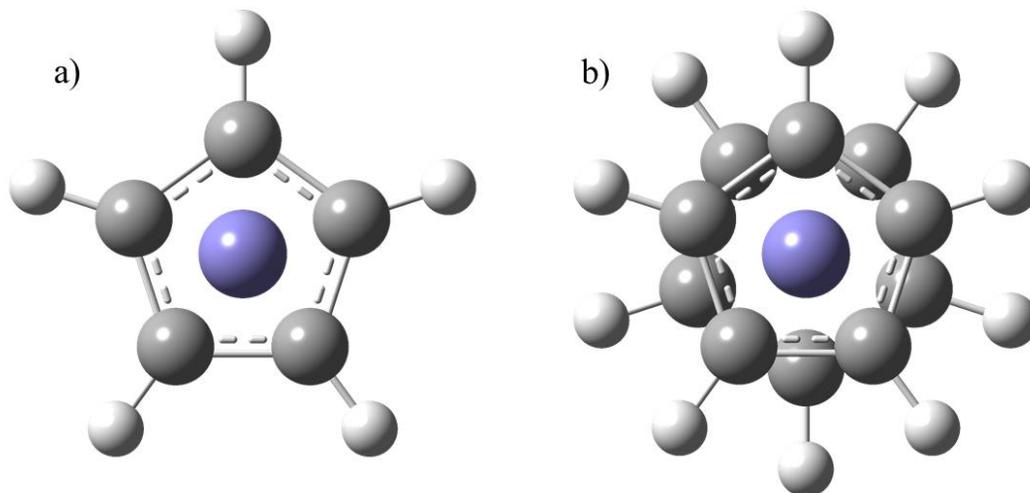


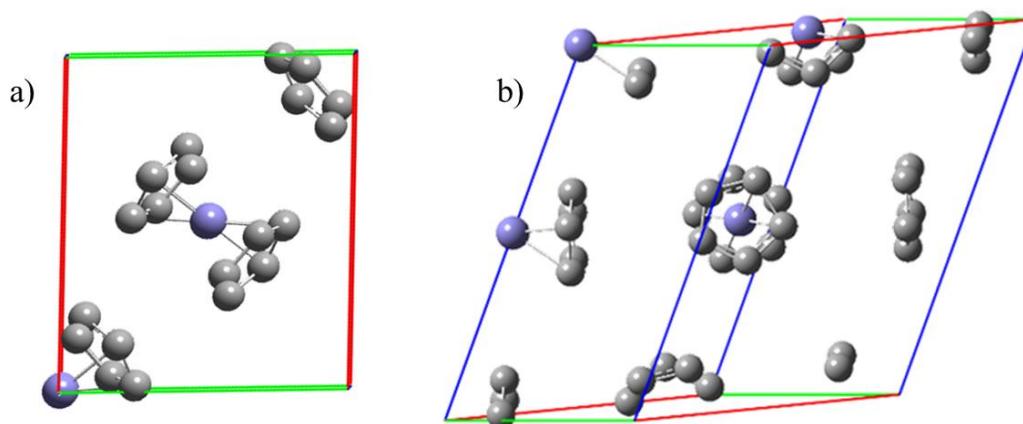
Figura 1. Síntesis original del ferroceno por Kealy y Pauson (1951).

En 1952, dicho compuesto fue estudiado de manera simultánea por Fischer y Phab en Alemania, y por Wilkinson, Rosenblum, Whiting y Woodward en Estados Unidos. Este último grupo nombra al compuesto como ferroceno (por sus propiedades aromáticas) e incorpora a su estudio propiedades como: susceptibilidad magnética, espectroscopía de absorción infrarroja, momento dipolar, así como la identificación de su estructura mediante estudios de difracción de rayos X [5]. Encuentran que la molécula de ferroceno contiene al metal entre dos anillos ciclopentadienilo (Cp.), donde, dependiendo la orientación de estos, las conformaciones serán, eclipsada o alternada (Figura 2). Estas investigaciones le otorgaron a Fischer y Wilkinson el premio nobel en 1973 [5-7].



**Figura 2.** Conformeros del ferroceno. a) Eclipsado. b) Alternado. El átomo central es Fe (II).

En 1956 Dunitz y colaboradores, mediante difracción de rayos X, confirman la estructura propuesta por Wilkinson, aportando información de la estructura cristalina del ferroceno, reportando la geometría, con un arreglo cristalino monoclinico a temperatura ambiente (Figura 3), en su conformero alternado. En 1995, Dunitz realizó un estudio encontrando que el ferroceno experimenta una transición de fase orden-desorden a 165 K por lo que es polimórfico, al enfriarse por debajo de 164 K, los cristales se vuelven triclinicos [8, 9]. En 1966, Bohn y Haaland demuestran que la molécula de ferroceno en fase gas presenta un equilibrio eclipsado, esta investigación facilitó el estudio de la energía de la barrera rotacional que presenta el ferroceno [6, 10].



**Figura 3.** Estructura cristalina de ferroceno monoclinico. a) Vista frontal. b) Vista lateral. Imagen obtenida de CCDC [8].

El descubrimiento del ferroceno abrió un área completamente nueva de investigación, y desde entonces se han reportado numerosos ciclopentadienil derivados de varios metales y metaloides. Tales compuestos no sólo han contribuido a nuestro conocimiento teórico de enlace químico, sino también han encontrado aplicaciones industriales que van desde antidetonantes en gasolina hasta aditivos para catalizadores en procesos de polimerización [2].

## 1.1 Metalocenos de la primera serie de transición

Los metalocenos de vanadio, cromo, manganeso, cobalto y níquel poseen similitudes en sus propiedades fisicoquímicas y estructurales con el ferroceno [11]. En la Tabla 1, y de acuerdo con lo reportado por Fischer [12], se encuentran algunas características fisicoquímicas de los metalocenos de V(II), Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II) y Ni(II).

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de algunos de los metalocenos de la primera serie de transición.

<b>Metaloceno</b>	<b>Apariencia</b>	<b>Punto de fusión (°C)</b>	<b>Solubilidad</b>
Vanadio	Cristales violetas	167-168 °	Benceno y éter
Cromo	Cristales rojos-rubí	173 °	Benceno y éter
Manganeso	Cristales cafés	172-173 °	Benceno y éter
Ferroceno	Cristales anaranjados	173-174 °	Benceno, éter y metanol
Cobalto	Cristales violetas oscuro	173-174 °	Benceno, éter y alcohol
Níquel	Cristales verdes	173-174 °	Solventes orgánicos

## 1.2 Simetría molecular

Una característica muy relevante de los metalocenos es la posibilidad de presentar estructuras con alta simetría. A continuación, se realiza una breve descripción de algunos conceptos de simetría molecular que ayudarán a comprender mejor el presente estudio.

Cuando se habla de simetría química, se hace referencia a una o más operaciones realizadas sobre una molécula que la deja en una configuración superponible e indistinguible a la original [13]. La simetría molecular permite realizar una clasificación de las especies químicas, proporcionando información cualitativa sobre la función de onda molecular y las

propiedades moleculares, lo cual permite el estudio y comprensión de sus características espectroscópicas [14, 15].

### 1.2.1 Elementos y operaciones de simetría

Los elementos y operaciones de simetría están muy relacionados, ya que las operaciones de simetría se definen con respecto al elemento de simetría, (Tabla 2) [16]. Se dice que una molécula es simétrica, cuando al considerar los elementos de simetría (entidades geométricas como: punto, línea o plano) originan una o más operaciones de simetría.

**Tabla 2.** Elementos y operaciones de simetría molecular.

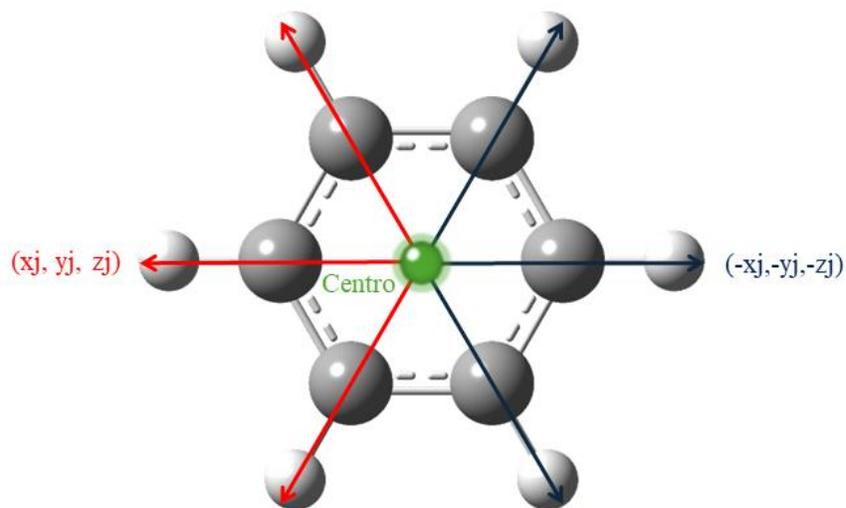
Elementos de simetría	Operaciones de simetría
Centro de inversión	Inversión de todos los átomos a través del centro
Eje propio	Una o más rotaciones a través del eje
Eje impropio	Una o más repeticiones de la secuencia: rotación seguida de reflexión en un plano perpendicular al eje de rotación
Plano	Reflexión en el plano

#### *Operación identidad*

Esta operación se expresa con la letra  $E$ , es la operación de simetría más sencilla. Todas las moléculas pueden ser sometidas a esta operación, ya que representa cualquier combinación de operaciones que deja a la molécula en una configuración idéntica a la original [15].

#### *Centro de inversión y operación de inversión*

La operación de inversión, denotada por el símbolo  $i$ , se produce a través de un punto en el centro de la molécula, el cuál puede o no coincidir con un átomo central. Cada átomo de la molécula se desplaza a lo largo de una línea recta que atraviesa el centro de inversión hasta alcanzar un punto equidistante del centro. Esta operación transforma las coordenadas de un punto  $(x_j, y_j, z_j)$  en  $(-x_j, -y_j, -z_j)$ , generando una configuración que resulta indistinguible de la original (Figura 4) [14, 15].

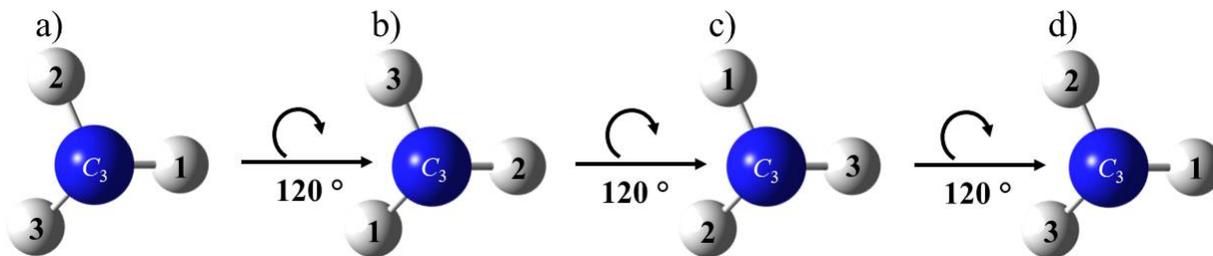


**Figura 4.** Molécula de  $C_6H_6$  donde se indica en verde el centro de inversión ( $i$ ), en rojo se muestran los vectores del sistema coordinado  $(x_j, y_j, z_j)$  y en azul marino el sistema coordinado  $(-x_j, -y_j, -z_j)$ .

*Ejes propios y operación de rotación propia*

El símbolo general para un eje propio de rotación es  $C_n$ , donde  $n$  representa el orden del eje (Figura 5), que nos dice el número de veces que debe repetirse la rotación más pequeña (Ec. 1), con la finalidad de obtener una configuración idéntica a la original [16].

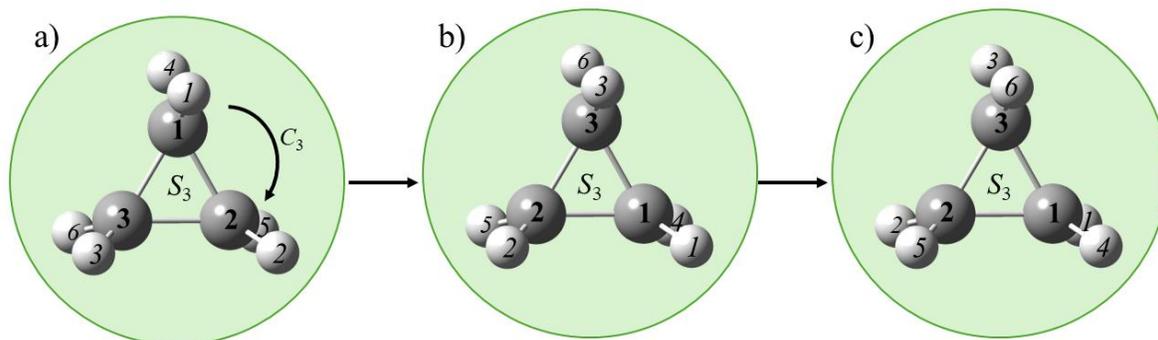
$$\text{Ángulo de rotación} = \frac{2\pi}{n} = \frac{360^\circ}{n} \quad \text{Ec. 1}$$



**Figura 5.** Eje de rotación propio ( $C_3$ ) de la molécula de  $NH_3$ . a) Configuración inicial. b) Primera rotación. c) Segunda rotación. d) Configuración final.

### Ejes impropios y operación de y rotación

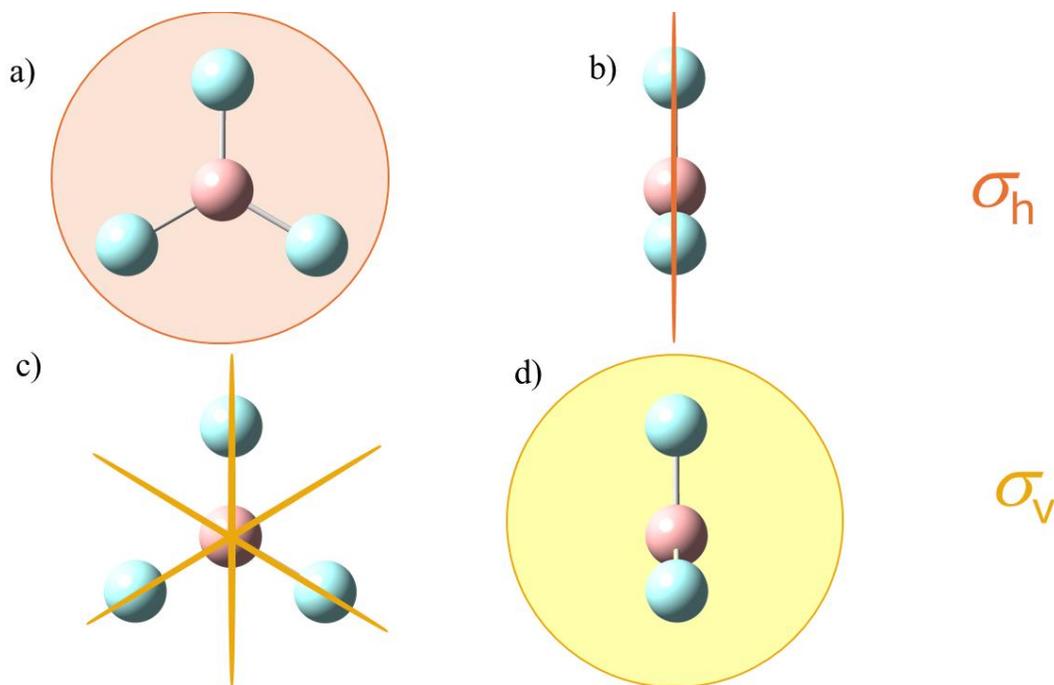
Una rotación impropia ocurre en dos etapas: primero, una rotación propia (donde  $360^\circ/n$ ) y luego una reflexión a través del plano perpendicular al eje de rotación (Figura 6), a este eje se le denota con el símbolo  $S_n$ . [16].



**Figura 6.** Eje de rotación impropio ( $S_3$ ) vista frontal de la molécula  $C_3H_6$ . a) Configuración inicial. b) Configuración posterior a la rotación. c) Configuración final, donde  $S_3$  es equivalente a  $C_3$  y un plano de reflexión ( $\sigma_h$ ) perpendicular al eje.

### Planos de simetría y reflexiones

El símbolo para designar un plano de simetría es  $\sigma$ , el cual se utiliza para denominar la operación de reflexión a través de un plano. El plano  $\sigma$  debe atravesar la molécula, es decir, no puede estar situado fuera ella. Esta operación consiste en reflejar la molécula (Figura 7).



**Figura 7.** Planos de reflexión ( $\sigma_h$  y  $\sigma_v$ ) de la molécula  $\text{BF}_3$ . a) Vista frontal del plano  $\sigma_h$ . b) Vista lateral del plano  $\sigma_h$ . c) Vista frontal de los 3 planos  $\sigma_v$ . d) Vista lateral del plano  $\sigma_v$ .

La existencia de un plano de simetría produce una configuración equivalente a la original, el aplicar 2 veces la misma operación  $\sigma$ , lleva a todos los átomos a sus posiciones originales, es decir,  $\sigma^2 = E$ . También podemos escribir  $\sigma^n$  para indicar que la operación se aplicó  $n$  veces [16].

### 1.2.2. Grupos puntuales

Un grupo puntual es el conjunto de una o más operaciones de simetría aplicadas a una molécula [16]. Dependiendo de la serie de operaciones aplicadas se denominará el grupo puntual, estos grupos deben cumplir las siguientes condiciones:

1. El producto de dos elementos cualesquiera de un grupo y el cuadrado de cada elemento es otro elemento del grupo, esto es llamando propiedad de cierre. Es importante mencionar que la combinación de uno o más elementos no necesariamente son

conmutativa, sin embargo, existen grupos donde se posee esta propiedad, y son denominados grupos abelianos.

2. Uno de los elementos del grupo debe ser conmutativo con los restantes y dejarlos invariables, es decir, la operación identidad, definida como  $EX=XE=X$ .
3. Se mantiene la ley asociativa de la multiplicación, donde, el orden de la multiplicación no afectara al producto por ejemplo  $A(BC)=(AB)C$ .
4. Cada elemento tiene un recíproco que también es un elemento del grupo, es decir, el producto de dos o más elementos es igual al producto de los recíprocos de dichos elementos, en orden inverso.

Conociendo las condiciones generales que explican el comportamiento matemático de un grupo, podemos clasificarlos en baja simetría, rotacionales y diédricos, que se detallan a continuación.

#### *Grupo puntual de baja simetría*

Estos grupos puntuales se caracterizan por poseer un solo elemento de simetría; el cuál puede ser un eje propio ( $C_n$ ), un centro inversión ( $i$ ) o un plano de reflexión ( $\sigma$ ) [13]. Si consideramos el ejemplo de una molécula que tiene solo la operación de identidad ( $E$ ), se dice que pertenece al grupo puntual de primer orden ( $C_1$ ) [16]. Un segundo ejemplo, al conjunto formado por  $\sigma$  y  $\sigma^2$ , del elemento de simetría  $\sigma$ , se le denomina  $C_s$  [15, 16].

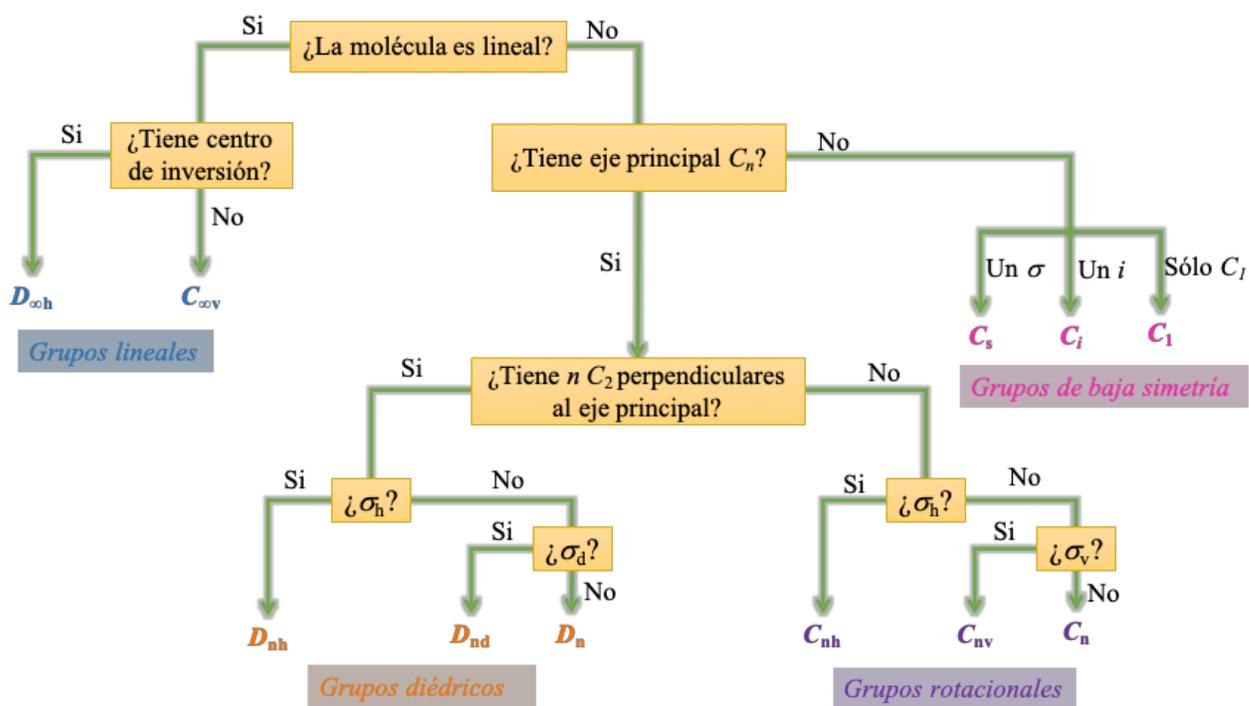
#### *Grupo puntuales rotacionales*

El grupo puntual  $C_n$ , describe el número de rotaciones  $n$  necesarias para regresar a la posición inicial, bajo un eje designado previamente. Para el caso en el que existan un plano de reflexión horizontal en la molécula, se denomina como  $C_{nh}$ . Cuando existen  $n$  planos verticales, el grupo se denomina  $C_{nv}$ . Es importante mencionar que estos grupos solo pueden contener un tipo de plano ya sea horizontal o vertical [14, 16].

*Grupos puntuales diédricos*

Los grupos tipo  $D$  se caracterizan por contener  $n$  cantidad de ejes tipo  $C_2$ , además de contener  $n$  ejes tipo  $C_n$ , los cuales asignan el valor  $n$  al termino  $D_n$ . En caso de que un  $D_n$  tenga plano de reflexión horizontal, se denotará como  $D_{nh}$ . En caso de existir planos verticales que dividan al eje  $C_2$ , se indica la existencia de ángulos diedros y se denota por  $D_{nd}$ . [13, 14].

Existen otros grupos puntuales aplicados a una molécula lineal donde se encuentra un centro de simetría y cuenta con un número infinito de planos horizontales, como  $D_{\infty h}$  o un numero de planos verticales  $C_{\infty v}$ , [14], [16]. En la Figura 8, se muestra un diagrama de flujo, en donde podemos determinar el grupo puntual al que pertenece una molécula en función de sus elementos de simetría.



**Figura 8.** Asignación de grupos puntuales para moléculas (obtenido de [15, 16]).

### 1.2.3 Simetría de los metallocenos

En 1964 mediante difracción electrónica, se analizaron las distancias de enlace Carbono-Carbono (C–C) y Carbono-Metal (C–M) de diversos metallocenos [7]. En estudios posteriores se analizaron algunos metales en los conformeros  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$  y se observó que estos reducen su simetría a los grupos  $C_{2v}$  y  $C_{2h}$ , respectivamente, por efecto de distorsión Jahn Teller [17].

La Simetría  $D_{5h}$  consta del elemento identidad ( $E$ ), ejes propios ( $C_5, C_5^2, 5C_2'$ ), impropios ( $S_5, S_5^3$ ) y planos de reflexión ( $\sigma_h, 5\sigma_v$ ), para la simetría  $D_{5d}$  este consta del elemento identidad ( $E$ ), centro de inversión ( $i$ ), ejes propios ( $C_5, C_5^2, 5C_2$ ), impropios ( $S_{10}, S_{10}^3$ ) y plano de reflexión ( $5\sigma_d$ ).

En la simetría  $C_{2v}$ , tenemos el elemento identidad ( $E$ ), ejes propios ( $C_2$ ) y plano de reflexión ( $\sigma_v$  ( $xz, yz$ )). Mientras que para la simetría  $C_{2h}$  contiene ejes propios ( $C_2$ ), plano de reflexión ( $\sigma_h$ ), centro de inversión ( $i$ ), ver anexo [Simetría de los metallocenos](#).

### 1.2.4 Relación entre la simetría y la estructura electrónica.

Para sistemas con alta simetría, la solución de la ecuación de Schrödinger produce funciones de onda de estados degenerados; es decir, funciones de onda que representan distintos estados cuánticos del sistema con la misma energía. (Ec. 2) En el caso de algunos metallocenos  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$  se presenta degeneración energética, por lo que es conveniente disminuir la simetría de los sistemas a  $C_{2v}$  y  $C_{2h}$ , respectivamente [14].

$$\hat{H}\Psi_1 = E\Psi_1$$

$$\hat{H}\Psi_2 = E\Psi_2$$

Donde:

Ec.2

$$\Psi_1 = \Psi_2$$

$$E_1 = E_2$$

En 1937 Jahn Teller probó que en los sistemas no lineales los estados electrónicos degenerados serán inestables, por lo que sufrirían algún tipo de distorsión que disminuya la simetría y separe la degeneración de los estados.

Este efecto establece que todo sistema molecular no lineal que se encuentre en un estado degenerado (mismo nivel energético), es inestable y sufrirá alguna clase de distorsión que disminuya su simetría y separe el estado degenerado.

La configuración de menor energía será entonces la que corresponde al estado de equilibrio. Debe observarse que existe una restricción general para la naturaleza de las distorsiones: la configuración no distorsionada posee un centro de simetría, la configuración distorsionada de equilibrio también debe poseerlo [13].

### 1.3 Química Teórica y Computacional

La Química Computacional ayuda a complementar diversas áreas de la ciencia, simulando sistemas moleculares con modelos matemáticos utilizando softwares lo que facilita el manejo de la información obtenida para un análisis. Las bases de la química computacional tienen un trasfondo matemático.

Por otro lado, la Química Teórica se basa en los principios de la química cuántica, la mecánica estadística y otras disciplinas, así como en la computación, para el análisis de diversas propiedades químicas. Estas propiedades incluyen los arreglos geométricos de las moléculas, la energía relativa de una molécula o un conjunto de ellas, y las propiedades espectroscópicas, las cuales pueden ser complejas de determinar experimentalmente [19, 20].

#### 1.3.1 Métodos de Química Computacional

Los métodos de la Química Computacional se clasifican en dos categorías según el principio físico en que se basan:

1. Mecánica molecular: con ayuda de la física clásica tratan los núcleos, y representa a la molécula con esferas (átomos) y tubos (enlaces) sin considerar explícitamente a los electrones, realizando una optimización geométrica de la molécula, es decir, encontrando un mínimo energético.
2. Mecánica cuántica: utiliza la ecuación de Schrödinger (Ec. 3) para describir a la molécula, estudiando el movimiento de los electrones y de los núcleos, es decir, su estructura electrónica [19, 20]. Entre ellos se encuentran los cálculos *ab initio* y los cálculos semiempíricos

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad \text{Ec. 3}$$

Donde  $\hat{H}$  es operador Hamiltoniano definido como la suma de los operadores de energía cinética  $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right)$  y de energía potencial ( $V(x)$ ),  $\Psi$  la función de onda y  $E$  la energía.

La ecuación de Schrödinger solo puede resolver de forma exacta el átomo de hidrógeno. Para resolver sistemas complejos utiliza aproximaciones matemáticas [21]. Asumiendo que los núcleos y los electrones son partículas puntuales con masa y carga, se puede escribir el hamiltoniano molecular de la siguiente manera:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Donde los índices  $\alpha$  y  $\beta$  se refieren a los núcleos, mientras que  $i$  y  $j$  a los electrones y  $m_e$  es la masa del electrón. El primer término en el hamiltoniano es el operador de la energía cinética de los núcleos; el segundo es el operador de la energía cinética de los electrones; el tercero se refiere a la energía potencial debida a la repulsión entre los núcleos, donde  $r_{\alpha\beta}$  es la distancia entre los núcleos  $\alpha$  y  $\beta$  con número atómico de  $Z_{\alpha}$  y  $Z_{\beta}$ , cuyas cargas son  $Z_{\alpha} e$  y  $Z_{\beta} e$ . El cuarto término se debe a la energía potencial de atracción entre los electrones y los núcleos, donde  $r_{i\alpha}$  es la distancia entre el electrón  $i$  y el núcleo  $\alpha$ . Y el último término es la

energía potencial debida a la repulsión entre los electrones con  $r_{ij}$  como la distancia entre los electrones  $i$  y  $j$  [19].

### 1.3.2 Teoría de los Funcionales de la Densidad

La Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT (por sus siglas en inglés) se basa en la ecuación de Schrödinger (cálculos *ab initio* y semiempíricos). Sin embargo, calcula la distribución electrónica, es decir, la función de onda de los electrones. Este tipo de cálculo hace que DFT sea más rápido que los cálculos *ab initio*, pero más lento que los semiempíricos. Este método proporciona un equilibrio entre la precisión y el costo computacional [21].

### 1.3.3 Clasificación de los funcionales

#### *Funcional*

Un modelo químico está definido por el funcional y el conjunto base. Para comparar las propiedades de diferentes moléculas o reacciones, éstas deben predecirse utilizando el mismo modelo químico [18].

En el contexto de la DFT se han desarrollado varias decenas de funcionales, que en una primera clasificación se dividen en empíricos, cuyo propósito es reproducir propiedades fisicoquímicas del sistema; y no empíricos que cuidan que en su formulación matemática la física del sistema se cumpla de forma rigurosa. Otra forma de clasificarlos es por medio de la escalera de Jacob, propuesta por Perdew (Figura 9) [22].

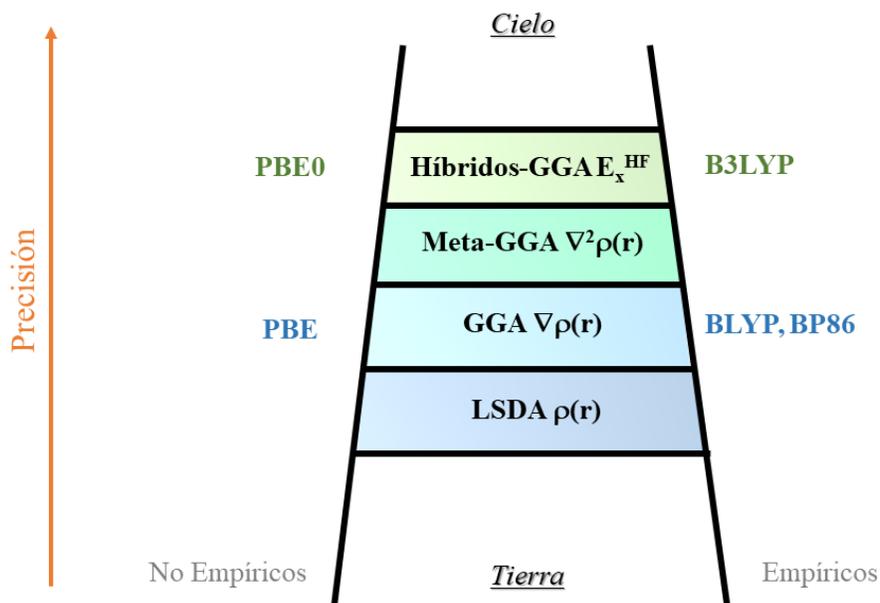


Figura 9. Escalera de Jacob.

En este esquema, los funcionales localizados en los peldaños bajos producen resultados de menor calidad que aquellos localizados en peldaños superiores. Cada peldaño agrupa un conjunto de funcionales cuya formulación matemática es similar. En términos de costo computacional los funcionales de peldaños altos tardan más en producir resultados.

Los distintos métodos teóricos corresponden a diferentes aproximaciones a la ecuación de Schrödinger, cada una con su propia precisión, costo de cálculo y requisitos de recursos [18].

### 1.3.4 Conjuntos base

Un conjunto base es un conjunto de funciones matemáticas, cuyas combinaciones lineales producen orbitales moleculares [21], permitiendo obtener una representación del sistema químico [19]. Especificar un conjunto base puede interpretarse como restringir cada electrón a una determinada región del espacio [18].

La distribución de electrones alrededor de un átomo puede representarse de varias formas, una ellas son las funciones Gaussianas (GTO), que son sencillas desde el punto de vista

matemático, y se utilizan con mayor frecuencia como funciones base en los cálculos moleculares (Figura 10) [21].

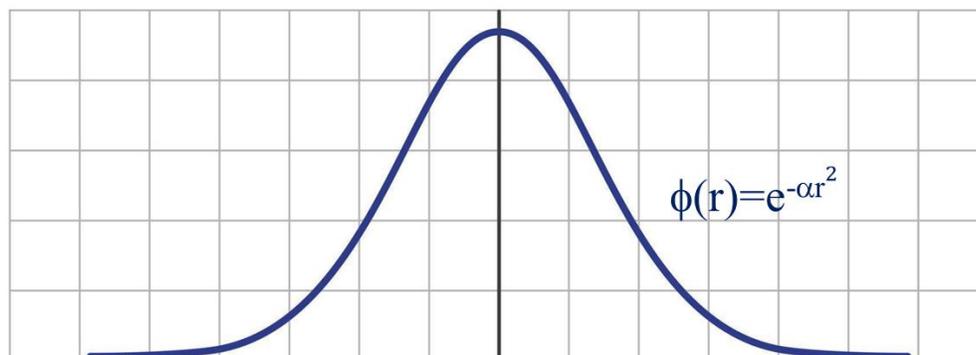


Figura 10. Función Gaussiana del orbital s.

Para una representación precisa de un orbital atómico en general, no es suficiente utilizar una sola gaussiana, por lo que se utiliza una combinación lineal Ec. 4.

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u \quad \text{Ec. 4}$$

Donde, los  $d_{ur}$ , son los coeficientes de la combinación lineal y las  $g_u$  son las funciones gaussianas, conocidas como primitivas.

#### *Base mínima*

Una base mínima incorpora una función para cada orbital atómico que puede ser ocupado hasta por dos electrones de la capa interna y de la capa de valencia. Dicha función puede tener la forma de la Ec. 4 [14].

#### *Base doble Z (DZ) y triple Z (TZ)*

Se obtiene reemplazando cada una de las funciones de una base mínima por dos funciones que difieren en sus exponentes orbitales. Por ejemplo, el H y el He tienen un orbital 1s, en la base doble Z, la única valencia se reemplaza por dos funciones 1s y 1s. Para las bases triple Z, cada una de las funciones de una base mínima se cambia por tres funciones que difieren en sus exponentes orbitales [14].

### *Bases de valencia dividida*

Una base de valencia dividida, usa dos o más funciones para cada orbital atómico de valencia pero solo utilizará una función para cada orbital atómico de capa interna [14, 20].

- 3-21G (H-Xe): En esta base los orbitales se clasifican como orbitales internos y de valencia. Para cada orbital interno la función ( $\chi_r$ ) usa 3 gaussianas primitivas mientras que para cada orbital de la capa de valencia se representa con dos funciones ( $\chi_r$ ), la primera con 2 gaussianas primitivas y la segunda con una gaussiana primitiva [14, 22].
- 6-31G (H-Zn): En la capa interna la función ( $\chi_r$ ) usa 6 primitivas; mientras que en la capa de valencia: se representa cada orbital por una ( $\chi_r$ ) con 3 primitivas y otra ( $\chi_r$ ) con una primitiva [14, 22].

### *Funciones de polarización*

Añaden gaussianas contraídas para la serie DZ, con mayor momento angular ( $l$ ) respecto al requerido para la descripción del estado basal de cada átomo [22]. El añadir funciones de polarización, permitiendo que la forma de los orbitales atómicos cambie y se desplace la carga [14].

Cuando los conjuntos base muestran una función de polarización a los orbitales d (para átomos pesados), suele estar representada por un asterisco (\*) o bien una d (especificando la polarización), es decir, 3-21G\* 3-21G (d), es poco probable encontrarlas bases sin el uso de la polarización.

### *Bases con funciones difusas*

Las bases con funciones difusas permiten que los orbitales ocupen una región mayor del espacio [18], describen mejor la parte final de la función de onda. Los conjuntos de bases con funciones difusas añadidas son vitales para sistemas en los que los electrones están relativamente lejos del núcleo, sirven para representar la densidad electrónica en aniones, complejos débiles y estados excitados de moléculas [19].

Un ejemplo de una base que incorpora funciones difusas es 6-311++G, donde se tiene dos funciones de polarización la primera de ellas para átomos pesados, y la segunda para el átomo de hidrogeno, así como dos funciones difusas para los átomos pesados(+) y para los átomos de hidrógeno (++), así como tres funciones de polarización d y una f en los átomos pesados y tres funciones de polarización p y d en los átomos de hidrogeno [19, 20].

## 1.4 Modelado molecular

### 1.4.1 Optimización de la geometría molecular

Para hablar de optimización en la geometría de las moléculas, es necesario conocer el concepto de la superficie de energía potencial (SEP), esta describe la energía de la molécula en función de su geometría, su representación generalmente en tres dimensiones, se muestra como una malla que contiene crestas y valles (Figura 11), en donde la molécula transita, modificando sus longitudes de enlace y ángulos [19]. Dentro de la SEP se encuentran puntos que pueden ser mínimos locales o mínimos globales, así como estados de transición (que son puntos mínimos en una dirección y máximos en otra) conocidos como puntos de silla.

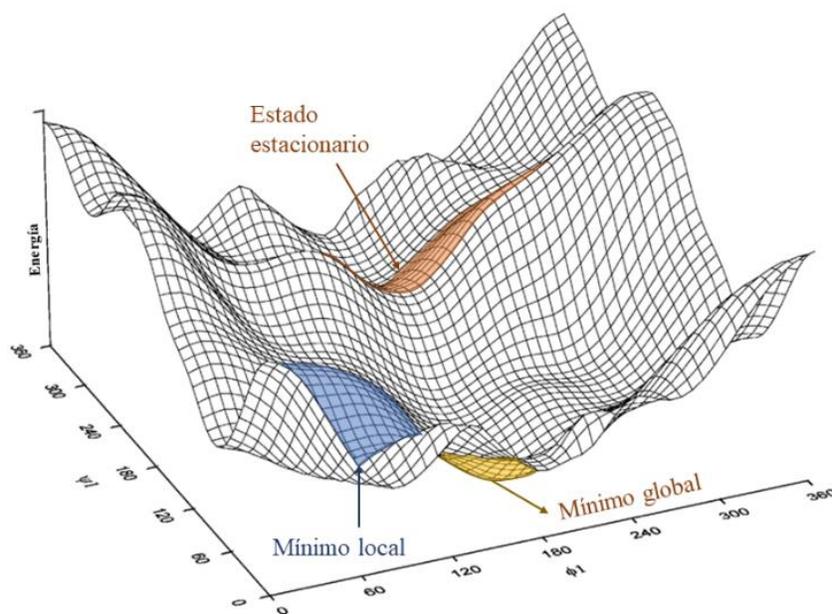


Figura 11. Superficie de Energía Potencial (SEP).

## 1.4.2 Cálculo de frecuencias vibracionales

La optimización de geometría da lugar a una estimación de la energía electrónica molecular (E), evaluada en un mínimo local. Sin embargo, los núcleos de una molécula vibran en torno a sus posiciones de equilibrio, por lo tanto, es esencial incluir la energía vibracional molecular del punto cero (ZPVE) si se busca una estimación mecanocuántica precisa de las diferencias de energía. También el cálculo teórico de las frecuencias vibracionales permite clasificar un punto estacionario encontrando en una SEP por un método de optimización de geometría como un mínimo local (todas las frecuencias vibracionales reales) o como un punto de silla de  $n$ -ésimo orden ( $n$  frecuencias imaginarias). La energía vibracional de una molécula de  $N$ -átomos es la suma de las energías vibracionales de los  $3N-6$  modos normales ( $3N-5$  para una molécula lineal):

$$E_{vib} \approx \sum_{\kappa=1}^{3N-6} (v_{\kappa} + \frac{1}{2}) h \nu_{\kappa} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

$\nu_{\kappa}$ =Frecuencia vibracional armónica o de equilibrio

$v_{\kappa}$ = Número cuántico vibracional

Para el cálculo de las frecuencias armónicas de una molécula:

1. Se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica  $(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = E \psi_{el}$ , para varias geometrías moleculares, a fin de obtener la geometría de equilibrio de la molécula.
2. Se calcula la serie de segundas derivadas de la energía molecular, las cuales se evalúan analíticamente a partir de las funciones de onda, aunque su cálculo *ab initio* consume mucho tiempo.
3. Se forman los elementos de la matriz de la constante de fuerza.

Las frecuencias vibracionales armónicas moleculares se calculan a partir de  $\nu_{\kappa} = \lambda_{\kappa}^{1/2} / 2\pi$  seis de los valores obtenidos serán cero, dando lugar a seis frecuencias que valen cero,

correspondientes a los tres grados de libertad traslacional y a los tres grados de libertad rotacional de la molécula. Las  $3N-6$  son las frecuencias vibracionales armónicas moleculares.

Un cálculo de frecuencias vibracionales debe ir precedido por una optimización de la geometría usando el mismo método y base usada para el cálculo de las frecuencias [14].

## 2.OBJETIVOS

---

### 2.1 Objetivo General

Llevar a cabo un estudio, mediante métodos de la química cuántica, de los metallocenos de V(II), Cr (II), Mn (II), Fe (II), Co (II) y Ni (II); para la evaluación de sus propiedades estructurales y electrónicas. Analizar el metalloceno en sus respectivas simetrías y el efecto del grupo  $-\text{NO}_2$  y  $-\text{NH}_2$  como sustituyentes en el anillo del ciclopentadienilo.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Construir la matriz Z de los metallocenos de V(II), Cr (II), Mn (II), Fe (II), Co (II) y Ni (II), para la restricción de su simetría en el sistema.
- Evaluar diversos modelos químicos para seleccionar el que mejor reproduzca los parámetros estructurales y energéticos.
- Calcular las barreras rotacionales de los metallocenos en sus conformaciones alternada y eclipsada.
- Comparar las distancias de enlace teóricos con los valores experimentales mediante la raíz de la desviación cuadrática media (RMSD).
- Analizar las frecuencias vibracionales teóricas contra las frecuencias vibracionales experimentales por medio del RMSD.
- Discutir la reactividad intrínseca de los metallocenos puros y su variación al agregar uno o dos sustituyentes electrodonadores o electroattractores utilizando la diferencia energética entre los orbitales HOMO y LUMO para determinar la reactividad de cada metalloceno.

## 3. METODOLOGÍA

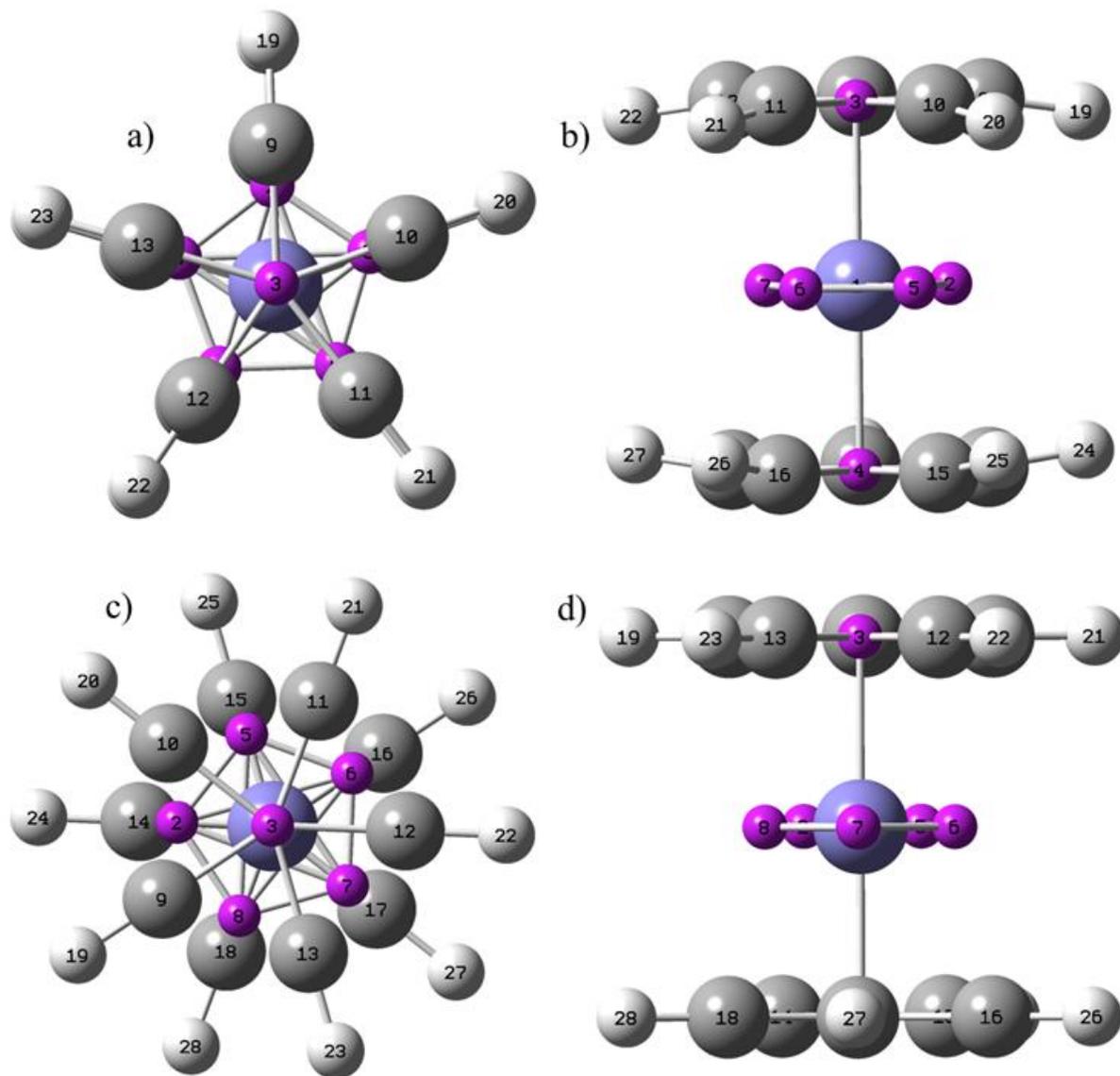
---

### 3.1 Calibración del método

Todos los cálculos se realizaron con el software Gaussian 16 [23]. Se construyeron las matrices  $Z$  de las simetrías  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$  (Figura 12) del ferroceno, ver anexo [Construcción de la matriz  \$Z\$](#) . Las geometrías se optimizaron con los funcionales B3LYP, BLYP, BP86 y PBE0, recomendados en [17], utilizando las bases gaussianas 6-31+G\*\*. Para el funcional PBE0 también se optimizaron las geometrías a partir de las bases 6-311+G\*\* y 6-31++G\*\* que han sido reportadas por M. Swart [24], donde aseguran que producen buenos resultados.

Para seleccionar el método que mejor describe las propiedades estructurales y energéticas del ferroceno se analizaron:

- Las barreras rotacionales calculadas se evaluaron comparando con las determinadas experimentalmente a través del RMSD entre los conformeros eclipsado y alternado en fase sólida.
- Las geometrías: comparando el RMSD de las distancias calculadas de enlace promedio Fe–Cp, Fe–C, C–C, C–H en fase gas.
- Las frecuencias vibracionales del espectro IR teórico se valoraron contra la experimental es a través del RMSD de las frecuencias vibracionales más intensas.
- Las energías de ionización del ferroceno se discutieron comparativamente con el valor experimental en fase gas.



**Figura 12.** Estructura del ferroceno eclipsado ( $D_{5h}$ ). a) Vista frontal. b) Vista lateral. Estructura del ferroceno alternado ( $D_{5d}$ ). c) Vista frontal d) Vista lateral.

### 3.2 Metalocenos de V (II), Cr (II), Mn (II), Fe (II) Co (II) y Ni (II)

A partir de la estructura de geometría óptima de ferroceno al nivel de teoría BLYP/6-31+G\*\* se construyeron las matrices  $Z$  de los metalocenos de vanadio, cromo manganeso cobalto y níquel en las simetrías  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$ . A partir de los de los estudios de Swart, elegimos la multiplicidad de cada metaloceno necesario para el cálculo de mínima energía.

La Tabla 3 muestra la multiplicidad utilizada para cada metaloceno con la multiplicidad más baja reportada [14].

**Tabla 3.** Multiplicidad de espín utilizada para cada metaloceno.

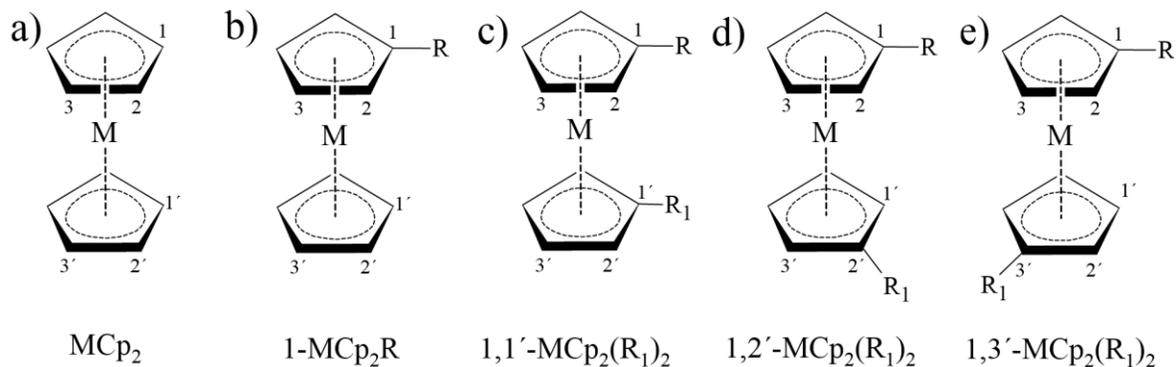
<b>Metal</b>	<b>Electrones d</b>	<b>Multiplicidad</b>	<b>Número de e<sup>-</sup> desapareados</b>
Vanadio	d <sup>3</sup>	Cuartete	↑ ↑ ↑
Cromo	d <sup>4</sup>	Triplete	↑ ↓ ↑ ↑
Manganeso	d <sup>5</sup>	Doblete	↑ ↓ ↑ ↓ ↑
Hierro	d <sup>6</sup>	Singulete	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓
Cobalto	d <sup>7</sup>	Doblete	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑
Níquel	d <sup>8</sup>	Triplete	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑

### 3.3 Efecto de los sustituyentes –NH<sub>2</sub> y –NO<sub>2</sub>

Para cromo y cobalto también se trabajaron estructuras en las simetrías se  $C_{2v}$  y  $C_{2h}$ , porque se ha reportado que estos sistemas presentan distorsión y Jahn Teller [17].

Utilizando los conformeros más estables de cada metaloceno se estudió el efecto de los sustituyentes –NH<sub>2</sub> y –NO<sub>2</sub> que presentan actividad electrodonadora y electroattractora respectivamente aquí se construyeron los metalocenos monosustituídos y disustituídos como se indica en la Figura 13.

Las estructuras se optimizaron utilizando las mismas multiplicidades con el mismo nivel de teoría.



**Figura 13.** Sustitución de los anillos de ciclopentadienilo a) metalloceno sin sustituyentes b) monosustitución c) sustitución 1,1'-MCp<sub>2</sub>(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub> d) sustitución 1,2'-MCp<sub>2</sub>(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub> e) sustitución 1,3'-MCp<sub>2</sub>(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>

Nota: si R= NH<sub>2</sub>, entonces R<sub>1</sub>= NH<sub>2</sub>; si R= NO<sub>2</sub> entonces R<sub>1</sub>= NO<sub>2</sub> y donde M puede ser cualquier metal

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1 Calibración del método con ferroceno

#### 4.1.1 Barreras rotacionales

Para evaluar la capacidad de los métodos DFT en la predicción de la barrera rotacional de ferroceno, se emplearon inicialmente 4 funcionales DFT: B3LYP, BLYP, BP86 previamente utilizados por Xu [17] y PBE0, recomendado por Swart [24]. Estos funcionales se utilizaron con la base 6-31+G\*\* la cual se ha reportado que reproduce valores aceptables de las barreras rotacionales [6]. De acuerdo con los valores de la Tabla 3, PBE0/6-31+G\*\* arrojó el valor más cercano al experimental, con 0.93 kcal/mol frente a un valor experimental de 0.9±0.3 kcal/mol [6]. Con el fin de buscar un mejor ajuste con el valor experimental, se exploraron diferentes bases trabajando con el funcional PBE0. Inicialmente, se cambió de una base DZ a una 6-311+G\*\*, posteriormente se agregaron funciones difusas para el átomo de hidrógeno a la base DZ, obteniendo la base 6-311++G\*\*. Sin embargo, los valores obtenidos con estas bases no mostraron una mejora significativa (Tabla 4). Hasta este punto los resultados

obtenidos muestran que todos los niveles de teoría probados son capaces de reproducir la barrera rotacional dentro del margen de error experimental. Además, las energías relativas sugieren que la simetría de menor energía (más estable) es la  $D_{5h}$ .

**Tabla 4.** Energías electrónicas (+ZPVE) para el ferroceno en sus conformeros  $D_{5d}$  y  $D_{5h}$  y barreras rotacionales. Todos los valores se reportan en kcal/mol.

Método		E( $D_{5h}$ )	E( $D_{5d}$ )	$\Delta E(D_{5d}-D_{5h})$
B3LYP	6-31+G**	-1035753.57	-1035752.88	0.70
BLYP	6-31+G**	-1035677.34	-1035676.53	0.82
BP86	6-31+G**	-1035888.38	-1035887.31	1.07
	6-31+G**	-1035309.92	-1035308.99	0.93
PBE0	6-311+G**	-1035399.91	-1035399.14	0.77
	6-31++G**	-1035310.09	-1035309.15	0.94
Exp [17]				$0.9 \pm 0.3$

#### 4.1.2 Distancias de enlace

Respecto a la capacidad de calcular la geometría evaluamos el RMSD (Ec. 6) para el ferroceno  $D_{5h}$ . El RMSD es la raíz de la desviación cuadrática media de las distancias promedio de enlace R(Fe-Cp), R(Fe-C), R(C-C) y R(C-H) (Figura 14).

Como se sabe, cuanto más bajo sea el valor de RMSD mejor se ajusta el modelo a los datos experimentales. La Tabla 5 compila los resultados obtenidos de los cálculos y los valores experimentales correspondientes; como se indicó en la metodología, los cálculos se realizaron en fase gas y los valores experimentales son de difracción de rayos X en estado sólido.

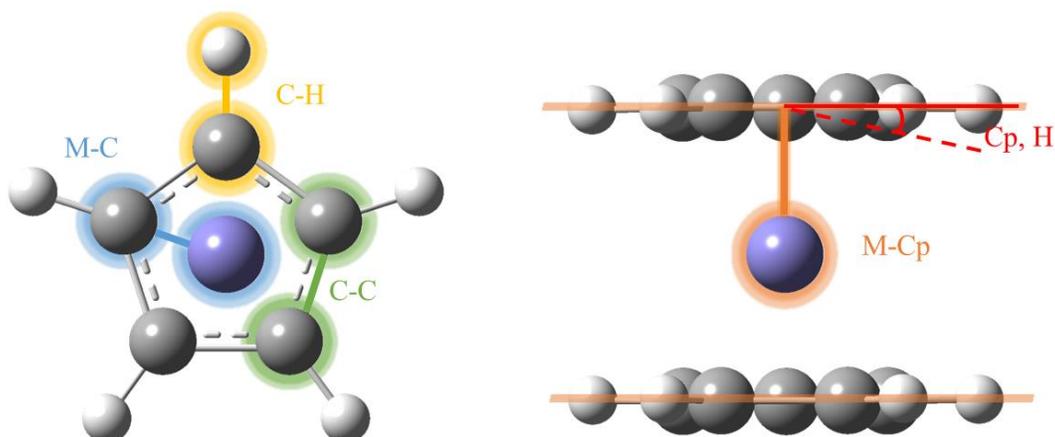
$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \hat{x}_i)^2} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

N= Número de datos

$x_i$ =Valor experimental

$\hat{x}_i$ =Valor calculado



**Figura 14.** Distancias de enlace y ángulo  $\angle$  Cp, H calculadas para los metalocenos en su simetría  $D_{5h}$ .

En la Tabla 5. es posible observar que el menor RMSD (0.012 Å) lo presenta el método BLYP/6-31+G\*\*. El funcional PBE0 subestima las distancias de enlace independientemente de la base. Hasta la segunda cifra significativa, todos los métodos predicen igualmente bien las distancias de enlace del ferroceno.

**Tabla 5.** Raíz de la desviación cuadrática media (RMSD) de las distancias de enlace (Å) para el ferroceno  $D_{5h}$ .

Método		R(Fe-Cp)	R(Fe-C)	R(C-C)	R(C-H)	RMSD	
B3LYP	6-31+G**	1.675	2.070	1.429	1.081	0.015	
BLYP	6-31+G**	1.675	2.076	1.442	1.089	0.012	
BP86	6-31+G**	1.639	2.047	1.441	1.091	0.015	
PBE0	6-31+G**	1.639	2.039	1.426	1.082	0.021	
	6-311+G**	1.646	2.043	1.423	1.081	0.019	
	6-31++G**	1.639	2.039	1.426	1.082	0.021	
Exp [6]		1.660	2.064±0.003	1.440±0.002	1.104±0.006	-----	

#### 4.1.3 Frecuencias vibracionales

Las frecuencias vibracionales calculadas se escalaron siguiendo la recomendación de Merrick y colaboradores [25] para los métodos B3LYP (0.9648), BLYP (0.9969), BP86 (0.9939), PBE0/6-31+G\*\* (0.9547) y PBE0/6-311+G\*\* (0.9594); para PBE0/6-31++G\*\* se

utilizó también el factor 0.9547. En la Tabla 6 se muestran los valores obtenidos y los valores experimentalmente reportados por Lippincot [26]. Para el cálculo del RMSD solo se consideraron las 7 frecuencias vibracionales, las más intensas.

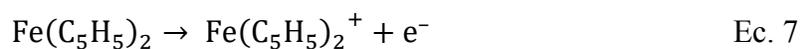
**Tabla 6.** Frecuencias vibracionales escaladas ( $\text{cm}^{-1}$ ) del espectro IR ferroceno singulete  $D_{5h}$ .

<b>B3LYP</b>	<b>BLYP</b>	<b>BP86</b>	<b>PBE0</b>			<b>Exp [26]</b>
<b>6-31+G**</b>	<b>6-31+G**</b>	<b>6-31+G**</b>	<b>6-31+G**</b>	<b>6-311+G**</b>	<b>6-31++G**</b>	
464	469	481	472	492	495	480
803	798	800	803	805	803	816
830	824	824	828	829	828	840
992	990	989	991	991	991	1012
1093	1084	1093	1100	1107	1101	1112
1407	1398	1392	1401	1401	1401	1416
3136	3153	3147	3128	3124	3129	3106
<b>RMSD</b>						
18	25	23	15	14	16	

Es posible observar que el funcional PBE0 produce los valores de RMSD menores, el mejor ajuste se logra con la base 6-311+G\*\*. El resto de los funcionales dan resultados muy similares entre ellos.

#### 4.1.4 Potencial de ionización

Finalmente, se calculó el potencial de ionización ( $PI$ ) del ferroceno en su simetría  $D_{5h}$ . El  $PI$  corresponde a la energía necesaria para retirar un electrón de la especie neutra de acuerdo con la Ec. 7;  $PI = E [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+] - E [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ . Para el cálculo del  $PI$  utilizamos los métodos vertical y adiabático, los cuales fueron comparados con los valores experimentales reportados (Tabla. 7) [27].



**Tabla 7.** Potenciales de ionización (eV) por el método vertical y adiabático para ferroceno singulete  $D_{5h}$ 

Método		<i>PI</i> (vertical)	<i>PI</i> (adiabático)	<i>PI</i> +ZPVE (adiabático)
<b>B3LYP</b>	<b>6-31+G**</b>	7.09	7.07	7.09
<b>BLYP</b>	<b>6-31+G**</b>	6.62	6.49	6.66
<b>BP86</b>	<b>6-31+G**</b>	7.00	6.87	7.06
	<b>6-31+G**</b>	7.06	7.05	7.06
<b>PBE0</b>	<b>6-311+G**</b>	7.07	7.06	7.07
	<b>6-31++G**</b>	7.06	7.04	7.06
<b>Exp [27]</b>		$6.88 \pm 0.02$	$6.82 \pm 0.08$	

El valor más aproximado al experimental se obtiene con el funcional BP86 y la base 6-31+G\*\*, tanto en la aproximación vertical como en la adiabática. El resto de los métodos predicen valores fuera del error experimental.

El análisis de los resultados de la calibración del método, nos indica que cualquier funcional es adecuado para predecir la barrera rotacional. Para predecir las distancias de enlace el funcional BLYP produce buenos resultados. El funcional PBE0 es capaz de reproducir las frecuencias vibracionales experimentales. Finalmente, el funcional BP86 es el mejor para calcular los potenciales de ionización. Como se observa, no hay resultado concluyente sobre un mejor funcional. En contraste, los resultados señalan que la base 6-31+G\*\* es la que mejor funciona para predecir los cuatro parámetros investigados.

## 4.2 Vanadoceno

### 4.2.1 Energía

El vanadoceno posee una configuración electrónica con 15 electrones de valencia. Puede presentar dos multiplicidades, doblete o cuartete, se ha estudiado que el estado cuartete es más estable que el doblete [24]. El cálculo de energía del estado cuartete para la simetría  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$  mostró que el conformero  $D_{5h}$  es más estable por apenas 0.06 kcal/mol, es decir, ambas simetrías son prácticamente isoenergéticas, Tabla 8.

**Tabla 8.** Energías electrónicas (+ZPVE) reportadas en kcal/mol para vanadoceno en sus simetrías  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$ .

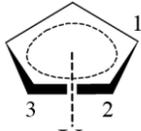
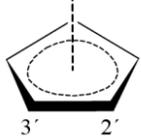
Vanadoceno	$D_{5h}$	$D_{5d}$
<b>E Relativa</b>	0.00	0.06
<b>N Imag</b>	0	1

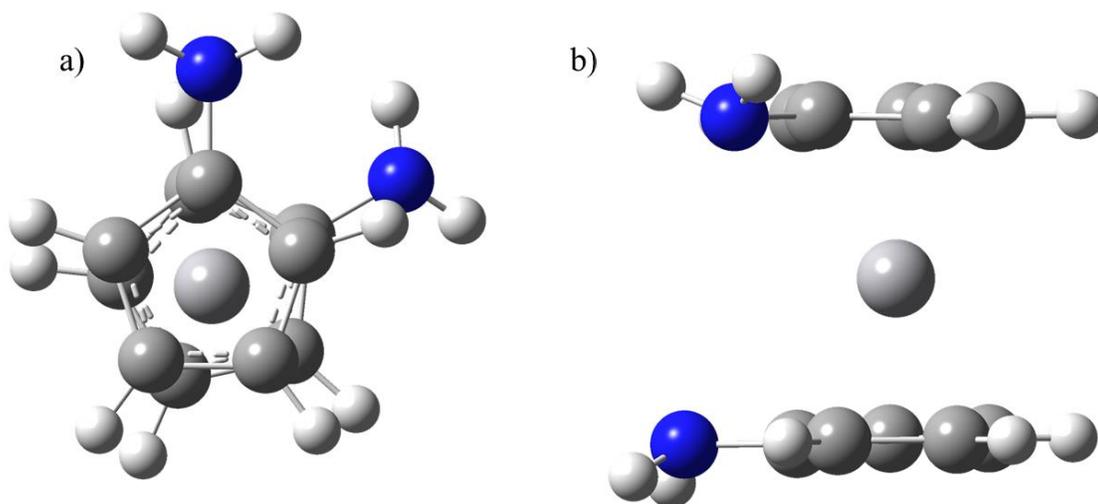
Además de la comparación entre la estructura  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$ , podemos obtener la estructura más estable para los vanadocenos disustituídos.

La Tabla 9 muestran las energías totales y relativas de los vanadocenos disustituídos. Como se puede observar en el caso del  $-\text{NH}_2$  el sistema más estable es el  $1,2'$ -VCp<sub>2</sub> y el cual comparte el mismo valor energético con el  $1,1'$ -VCp<sub>2</sub>, es decir, partiendo de diferente geometría llegamos al mismo punto estacionario de la Superficie de Energía Potencial (SEP), donde los sustituyentes electrodonadores toman la posición más cercana (Figura 15).

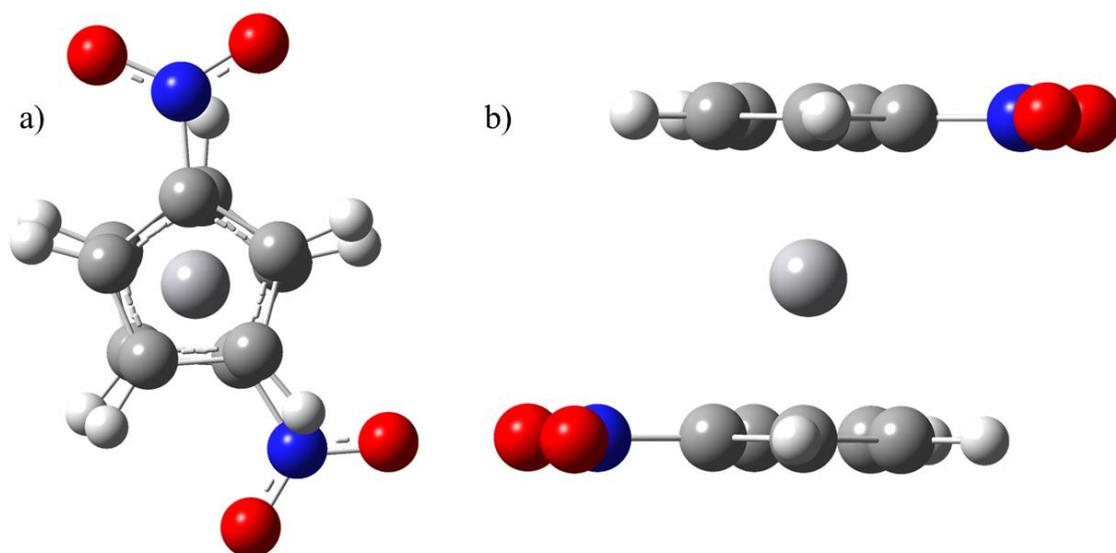
En contraste, para el  $-\text{NO}_2$ , los sistemas más estables son  $1,3'$  y el  $1,2'$ , los cuales comparten el mismo mínimo energético y donde los sustituyentes electroattractores se posicionan en lugares más distantes (Figura 16).

**Tabla 9.** Energías electrónicas (+ZPVE) en kcal/mol del vanadoceno con los sustituyentes  $-\text{NH}_2$  y  $-\text{NO}_2$ .

Posición del sustituyente	E <sub>Relativa</sub>		
	$-\text{NH}_2$	$-\text{NO}_2$	
$1,1'$ -VCp <sub>2</sub>	0.004	2.33	
$1,2'$ -VCp <sub>2</sub>	0.00	0.00	
$1,3'$ -VCp <sub>2</sub>	0.142	0.00	



**Figura 15.** Estructuras sustituidas más estables del vanadoceno para 1,2'-VCp<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. a) Vista frontal y b) Vista lateral.



**Figura 16.** Estructuras sustituidas más estables del vanadoceno 1,3'-VCp<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. a) Vista frontal y b) Vista lateral.

#### 4.2.2 Distancias de enlace

La molécula de vanadoceno sin sustituyentes, arrojó valores de distancias de enlace optimizadas que fueron comparables con los valores experimentales reportados [17], para el estado sólido. El RMSD calculado es de 0.31 Å (Tabla. 10).

**Tabla 10.** Distancias promedio de enlace y ángulos (Å y grados) vanadoceno.

	<b>R(V-Cp)</b>	<b>R(V-C)</b>	<b>R(C-C)</b>	<b>R(C-H)</b>	<b>∠(Cp, H)</b>	<b>RMSD</b>
VCp <sub>2</sub> D <sub>5h</sub>	1.959	2.309	1.436	1.089	0.09	0.31
Exp [17] (Edo. sólido)	1.928	2.280	1.434	1.133	-1.5	--
Sustituyente -NH <sub>2</sub>						
1-VCp <sub>2</sub>	1.962	2.312	1.437	1.089	0.63	
1,1'-VCp <sub>2</sub>	1.966	2.315	1.438	1.089	0.80	
1,2'-VCp <sub>2</sub>	1.965	2.315	1.438	1.089	0.79	
1,3'-VCp <sub>2</sub>	1.965	2.134	1.438	1.089	0.90	
Sustituyente -NO <sub>2</sub>						
1-VCp <sub>2</sub>	1.958	2.307	1.435	1.089	0.69	
1,1'-VCp <sub>2</sub>	1.962	2.311	1.434	1.088	1.26	
1,2'-VCp <sub>2</sub>	1.959	2.308	1.435	1.089	1.20	
1,3'-VCp <sub>2</sub>	1.959	2.308	1.435	1.088	1.21	

Para los vanadocenos sustituidos, observamos que el agregar un sustituyente, las distancias promedio de enlace en general se aumentan para el -NH<sub>2</sub>, pero disminuyen para el -NO<sub>2</sub>.

Es importante notar que ambos sustituyentes modifican en mayor grado el ángulo de hidrogeno (∠ Cp, H) que mide cuanto se desvían los átomos de hidrógeno del plano Cp (Figura 14, pág.27).

En los sistemas monosustituidos las distancias de enlace se ven poco afectadas, en comparación con las distancias del vanadoceno sin sustituir. Por otro lado, al agregar un segundo sustituyente, para -NH<sub>2</sub>, las distancias promedio son mayores. En el caso de -NO<sub>2</sub> las distancias se conservan porque este segundo sustituyente se encuentra más distante.

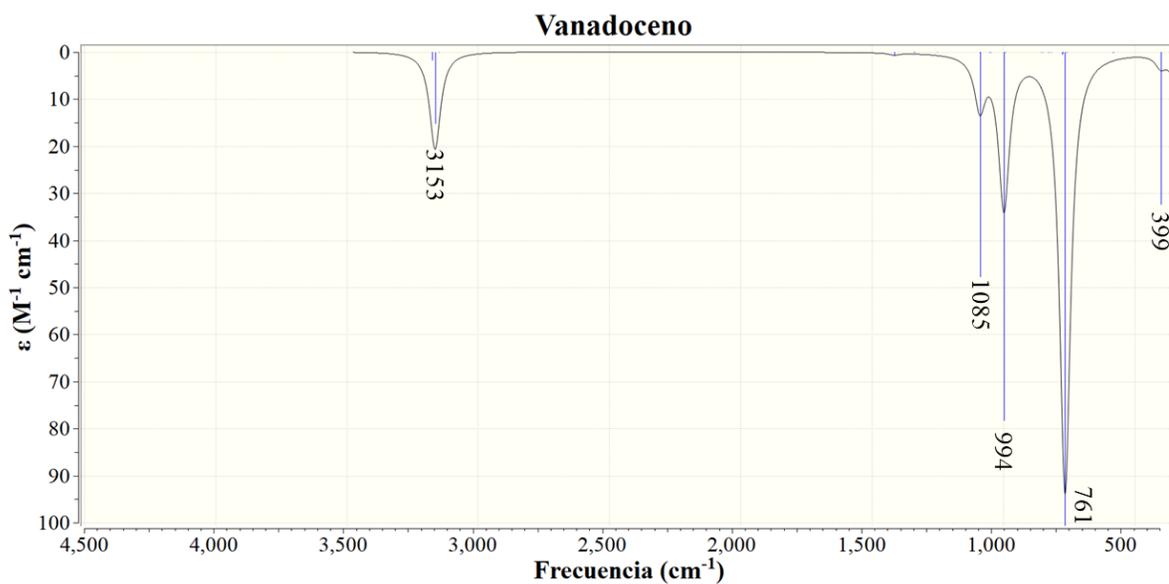
#### 4.2.3 Frecuencias vibracionales

En la Tabla 11 se encuentran los valores teóricos y experimentales del espectro infrarrojo del vanadoceno escalados por 0.9969 [25]. También se reporta el valor de RMSD de 33cm<sup>-1</sup>, observando que el valor que más se ajusta es para la simetría D<sub>5h</sub>.

**Tabla 11.** Frecuencias vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ) para vanadoceno en sus simetrías  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$ .

	$D_{5h}$	$D_{5d}$	Exp (sólido) [17]
	3153	3152	3090
	1410	1409	1425
	1085	1085	1047
	994	992	1005
	761	760	780
	399	397	426
	351	339	380
<b>RMSD</b>	33	35	—

En la Figura 17 es posible observar las bandas del IR de este metaloceno, encontrando en la banda de  $3153 \text{ cm}^{-1}$  se localiza un estiramiento simétrico del enlace carbono-hidrogeno de ambos anillos de forma simétrica, en la banda de  $1410 \text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a un estiramiento simétrico en ambos anillos del enlace C–C. En la banda de  $1085 \text{ cm}^{-1}$  hayamos un estiramiento simétrico (dentro del plano) entre el enlace carbono-carbono del anillo Cp, dicho estiramiento es denominado breathing [28], en este movimiento ambos anillos vibran en direcciones contrarias (asimétricamente). En la banda de  $994 \text{ cm}^{-1}$ , se muestra una vibración de balanceo de los hidrógenos del anillo (de forma simétrica), en la banda de  $761 \text{ cm}^{-1}$ , la vibración es un aleteo que pertenece a el enlace de los hidrógenos, esta vibración mueve a los H fuera del plano de los anillos Cp de forma simétrica. Finalmente se observa dos bandas una  $399$  y la otra en  $351 \text{ cm}^{-1}$  estas vibraciones corresponden a la interacción entre los anillos y el vanadio.



**Figura 17.** Espectro infrarrojo del vanadoceno  $D_{5h}$ .

#### 4.2.4 Reactividad

En la Figura 18 se muestran las energías (eV) del orbital de más alta energía ocupado y el orbital de más baja energía desocupado (HOMO y LUMO por sus siglas en inglés respectivamente), así como la brecha energética (GAP) de la molécula de vanadoceno monosustituida y disustituida con  $-NH_2$  y  $-NO_2$ .

Para el  $1,2'$ - $VCp_2(NH_2)_2$  el valor energético de los orbitales HOMO y LUMO disminuye, lo que nos indica un aumento en la reactividad de la molécula. debido a la adición de la amina sus propiedades electrodonadoras. En el caso de  $VCp_2NO_2$  la brecha energética es menor, haciendo más reactiva a la molécula de vanadoceno, esto se debe que el sustituyente nitro retira densidad electrónica de los anillos.

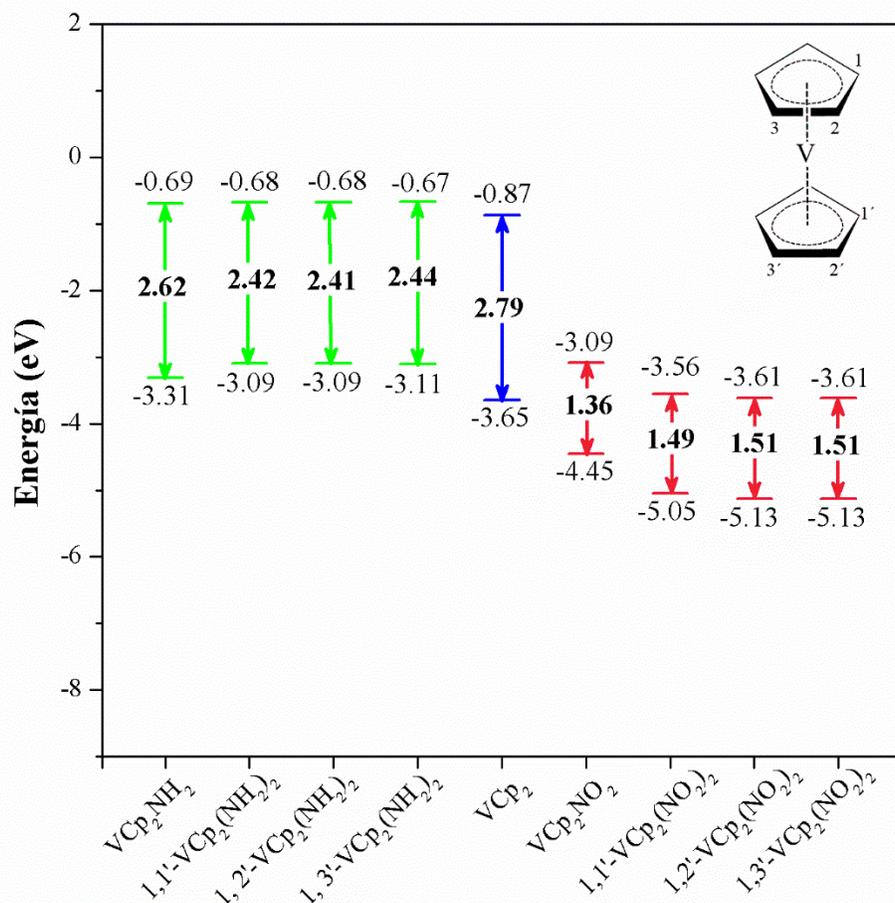


Figura 18. Brecha energética de vanadoceno.

Analizando la brecha energética de los vanadocenos disustituídos se encontró que varían ligeramente dependiendo la posición de los sustituyentes. Para el sustituyente  $-\text{NH}_2$ , que muestra un menor valor de Gap, es la posición  $1,2'\text{-VCp}_2(\text{NH}_2)_2$ , siendo la molécula más reactiva. En el caso del sustituyente  $-\text{NO}_2$  la posición más favorecida para la reactividad es la monosustituída ya que muestra el valor más bajo de Gap.

## 4.3 Cromoceno

### 4.3.1 Energía

El cromoceno cuenta con 16 electrones de valencia y tres posibles multiplicidades, singlete, triplete y quintete; siendo el triplete el de menor energía de acuerdo con M. Swart [24], por lo que los resultados corresponde a este estado de mínima energía.

En la Tabla 12 se muestran los resultados de los cálculos para las simetrías  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$ , encontramos un valor de  $E_{\text{Relativa}}$  mayor al esperado, debido a la presencia de orbitales isoenergéticos que se puede separar reduciendo la simetría (efecto de Jahn–Teller). Siguiendo la metodología de Xu [17], se calcularon dos simetrías adicionales la  $C_{2v}$  y  $C_{2h}$  para buscar la estructura de mínima energía. El nivel de teoría BLYP/6–31+G\*\* no permite localizar un mínimo de energía para ninguna de las cuatro simetrías, por lo que para la simetría  $C_{2v}$  se realizó un cálculo de optimización con el método BLYP/6-31G\*, encontrando una estructura de energía mínima Posteriormente, con la geometría  $C_{2v}$  optimizada, se realizó un *single point* (cálculo de energía) con el método BLYP/6-31+G\*\*, obteniendo las energías relativas reportadas en la Tabla 12.

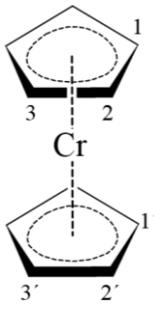
**Tabla 12.** Energías electrónicas (+ZPVE) reportadas en kcal/mol para cromoceno en sus simetrías  $D_{5h}$ ,  $D_{5d}$ ,  $C_{2v}$  y  $C_{2h}$ .

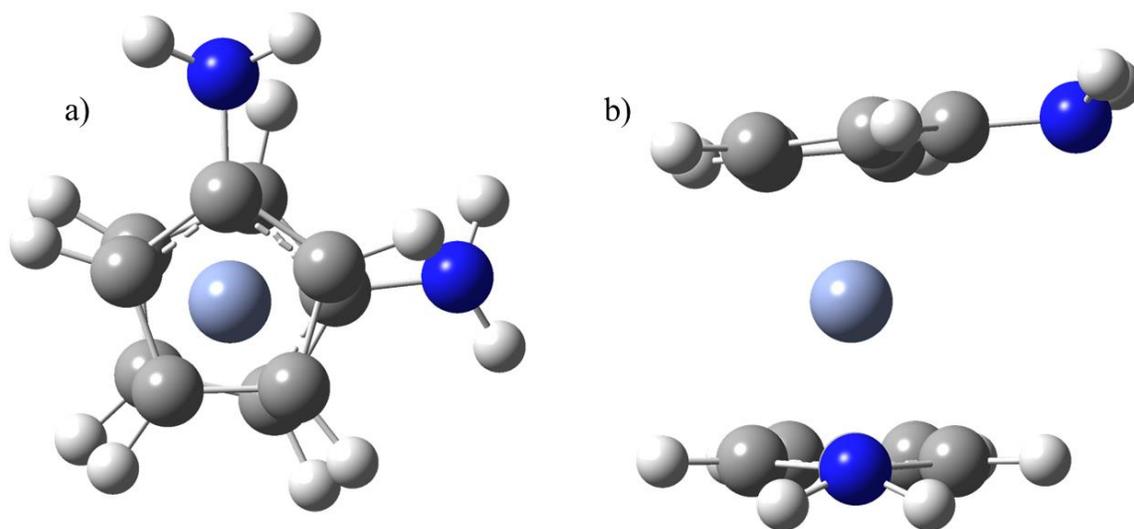
<b>Cromoceno</b>	$D_{5h}$	$D_{5d}$	$C_{2v}^a$	$C_{2h}$
<b><math>E_{\text{Relativa}}</math></b>	15.70	5.82	0.0	-0.03
<b>N Imag</b>	1	1	0	1

<sup>a</sup>Geometría y ZPVE BLYP/6–31G\*.

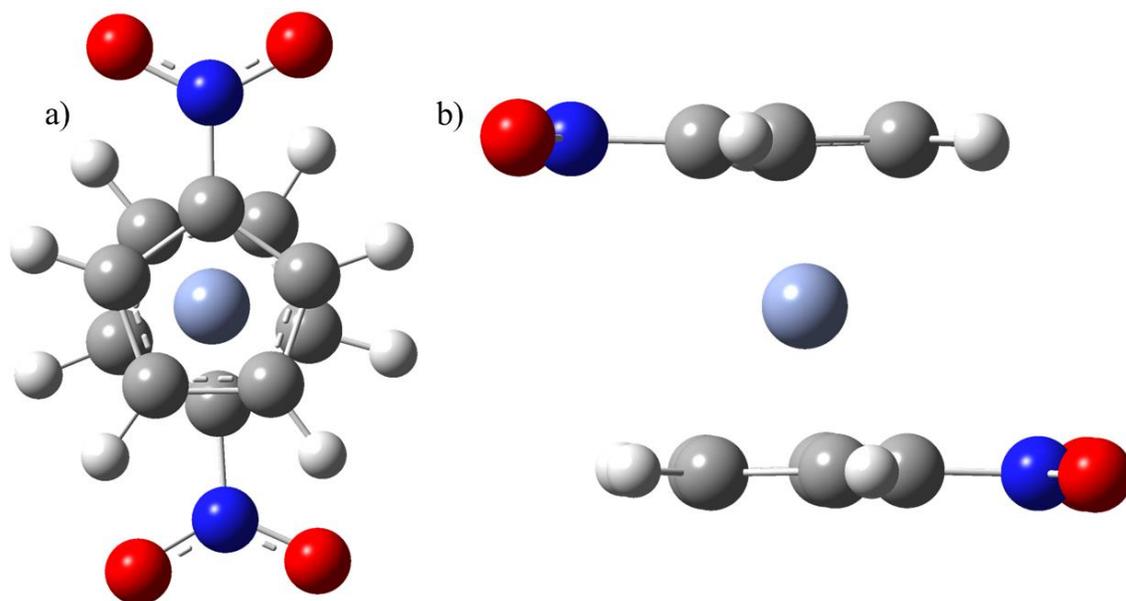
En la Tabla 13 se muestran las energías relativas de los cromocenos disustituídos con los grupos amina y nitro. Analizando el cromoceno con el grupo amino, observamos que la posición favorecida es la 1,2'–CrCp<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, donde ambos sustituyentes se encuentran más cercanos entre sí (Figura 19) mientras que, para el sustituyente nitro, se obtuvo un mínimo energético en la posición 1,3'–CrCp<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> observando que ambos sustituyentes se encuentran más distantes alternando la molécula (Figura 20).

**Tabla 13.** Energías electrónicas (+ZPVE) en kcal/mol del cromoceno con los sustituyentes  $-\text{NH}_2$  y  $-\text{NO}_2$ .

Posición del sustituyente	$E_{\text{Relativa}}$		
	$-\text{NH}_2$	$-\text{NO}_2$	
1,1'-CrCp <sub>2</sub>	0.21	2.77	
1,2'-CrCp <sub>2</sub>	0.00	0.92	
1,3'-CrCp <sub>2</sub>	0.54	0.00	



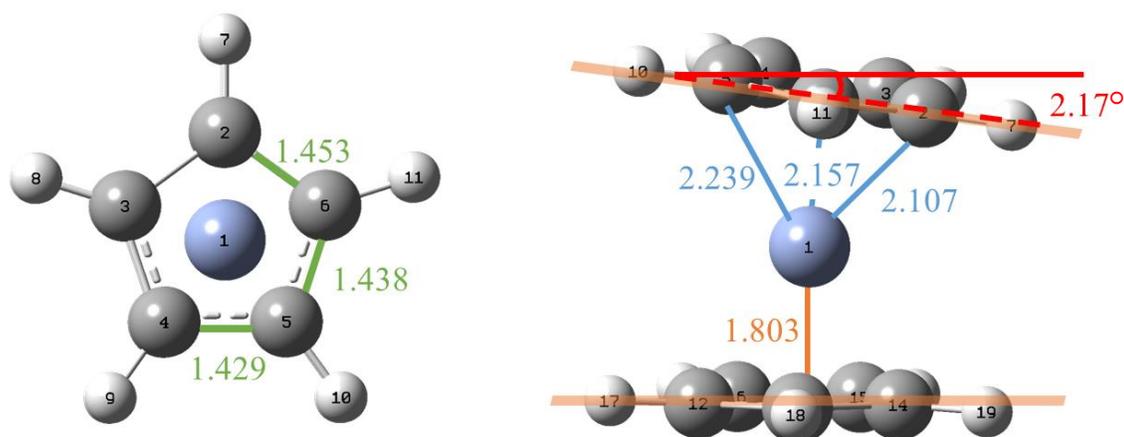
**Figura 19.** Estructuras para 1,2'-CrCp<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a) Vista frontal y b) Vista lateral.



**Figura 20.** Estructuras para 1,3'-CrCp<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a) Vista frontal y b) Vista lateral.

### 4.3.2 Distancias de enlace

Para el cálculo de las distancias de enlace, fueron obtenidas del cálculo de optimización con la base 6-31G\*. En la Figura 21, se observan algunas de las distancias de enlace obtenidas, encontrando que el cromoceno en la simetría  $C_{2v}$  muestra una desviación de  $2.17^\circ$  de los ángulos de hidrógeno con respecto al Cp. En esta simetría se realizó la sustitución del grupo  $-NH_2$  y  $-NO_2$ .



**Figura 21.** Distancias de enlace y ángulo  $\angle$  Cp, H calculadas para los metalocenos en su simetría  $C_{2v}$ .

En la Tabla 14 se muestran los valores de las distancias promedio de enlace optimizadas, las cuales fueron comparadas con los valores experimentales [17]. Para la simetría  $C_{2v}$  se obtuvo un valor de RMSD de  $0.35 \text{ \AA}$ .

**Tabla 14.** Distancias promedio de enlace y ángulos (Å y grados) cromoceno.

	<b>R(Cr–Cp)</b>	<b>R(Cr–C)</b>	<b>R(C–C)</b>	<b>R(C–H)</b>	<b>∠(Cp, H)</b>	<b>RMSD</b>
CrCp <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> <sup>a</sup>	1.803	2.180	1.442	1.090	2.17	0.35
Exp [17] (Edo. sólido)	1.798	2.169	1.431	1.108	2.9	
Sustituyente –NH <sub>2</sub>						
1–CrCp <sub>2</sub>	1.830	2.201	1.443	1.089	1.52	
1,1'–CrCp <sub>2</sub>	1.833	2.204	1.445	1.089	1.52	
1,2'–CrCp <sub>2</sub>	1.833	2.205	1.444	1.089	1.52	
1,3'–CrCp <sub>2</sub>	1.835	2.207	1.444	1.089	1.45	
Sustituyente –NO <sub>2</sub>						
1–CrCp <sub>2</sub>	1.828	2.200	1.441	1.088	1.49	
1,1'–CrCp <sub>2</sub>	1.830	2.268	1.441	1.088	1.88	
1,2'–CrCp <sub>2</sub>	1.829	2.201	1.440	1.088	1.94	
1,3'–CrCp <sub>2</sub>	1.831	2.202	1.440	1.088	1.95	

<sup>a</sup>Geometría BLYP/6–31G\*.

Sin importar la naturaleza del sustituyente, encontramos que las distancias promedio de enlace aumentan ligeramente, en comparación con cromoceno sin sustituyentes. Se observa que en el grupo amino, el ángulo ∠ Cp, H solo disminuye en la posición 1,3'–CrCp<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> caso contrario en el grupo nitro, en donde el ángulo ∠ Cp, H solo disminuye en el sistema monosustituido.

#### 4.3.3 Frecuencias vibracionales

En la Tabla 15, se muestran los valores teóricos los cuales fueron escalados con el factor de 0.9940 reportado por Merrick [25] y comparados con los valores experimentales de las frecuencias vibracionales reportados por Xu [17] obteniendo un valor de RMSD de 16 cm<sup>-1</sup> para la simetría C<sub>2v</sub>.

**Tabla 15.** Frecuencias vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ) para cromoceno en sus simetrías  $C_{2v}$  y  $C_h$ .

	$C_{2v}^a$	$C_h$	Exp (sólido) [17]
	3126	3155	3097
	1349	1400	1340
	1076	1075	1055
	984	980	992
	798	781	800
	776	743	765
	422	413	408
<b>RMSD</b>	16	35	—

<sup>a</sup>Geometría y frecuencias BLYP/6-31G\*.

En la Figura 22 se observan las frecuencias del espectro infrarrojo teórico, encontrando una banda en  $3160 \text{ cm}^{-1}$ , la cual denota un estiramiento asimétrico del enlace C–H dentro del plano de los anillos Cp, en la banda de  $1349 \text{ cm}^{-1}$  el movimiento es un estiramiento simétrico entre los enlaces C–C de los anillos, esta vibración es simétrica para ambos anillos. En la banda de  $1076 \text{ cm}^{-1}$ , se observa la vibración conocida como breathing, para la banda de  $984 \text{ cm}^{-1}$  la vibración corresponde a un balanceo del enlace C–H, donde los H se mueven simétricamente dentro del plano de los anillos, en la banda de  $798$  la vibración corresponde a una torsión del enlace C–H, donde los H salen del plano de los anillos de forma asimétrica. Otra banda con una alta intensidad es en  $776 \text{ cm}^{-1}$  la vibración corresponde a un aleteo de forma simétrica del enlace C–H, en donde los H salen del plano de los anillos. Finalmente, en la banda situada en  $422 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra una vibración entre los anillos y el cromo.

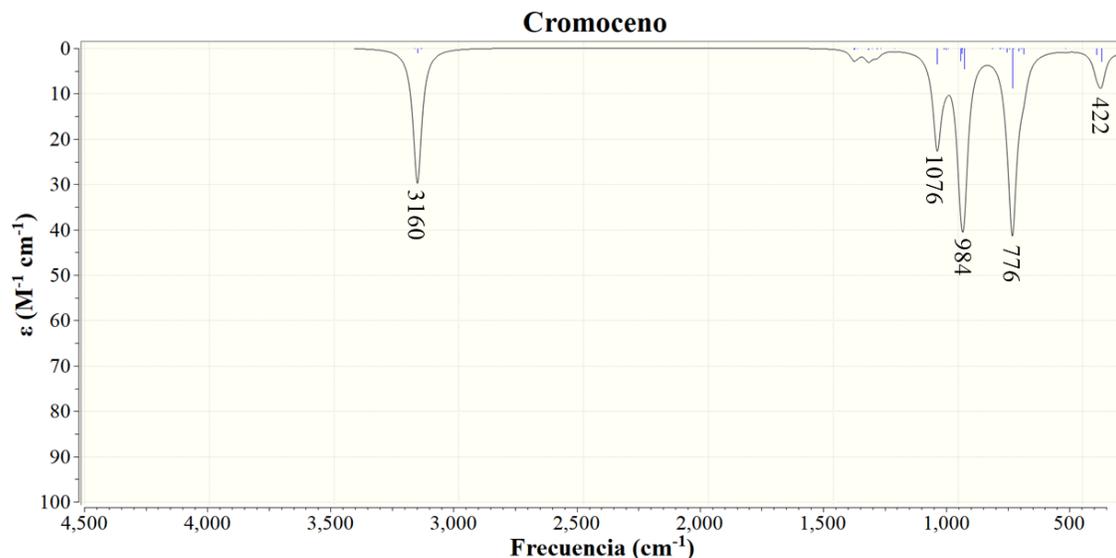


Figura 22. Espectro infrarrojo del cromoceno en su simetría  $C_{2v}$ .

#### 4.3.4 Reactividad

En la Figura 23, se muestran las brechas energéticas de los cromocenos mono y disustituídos, obtenidas del cálculo de *single point* con la base 6-31+G\*\*. Es posible observar que para la simetría  $C_{2v}$  el valor de Gap calculado fue de 2.71 eV siendo el sistema más estable. Por otra parte, al adicionar un sustituyente electrodonador a este sistema, la reactividad aumenta, de igual manera al agregar un sustituyente electrodonador, sin embargo, este último aumentara en mayor medida la reactividad de la molécula.

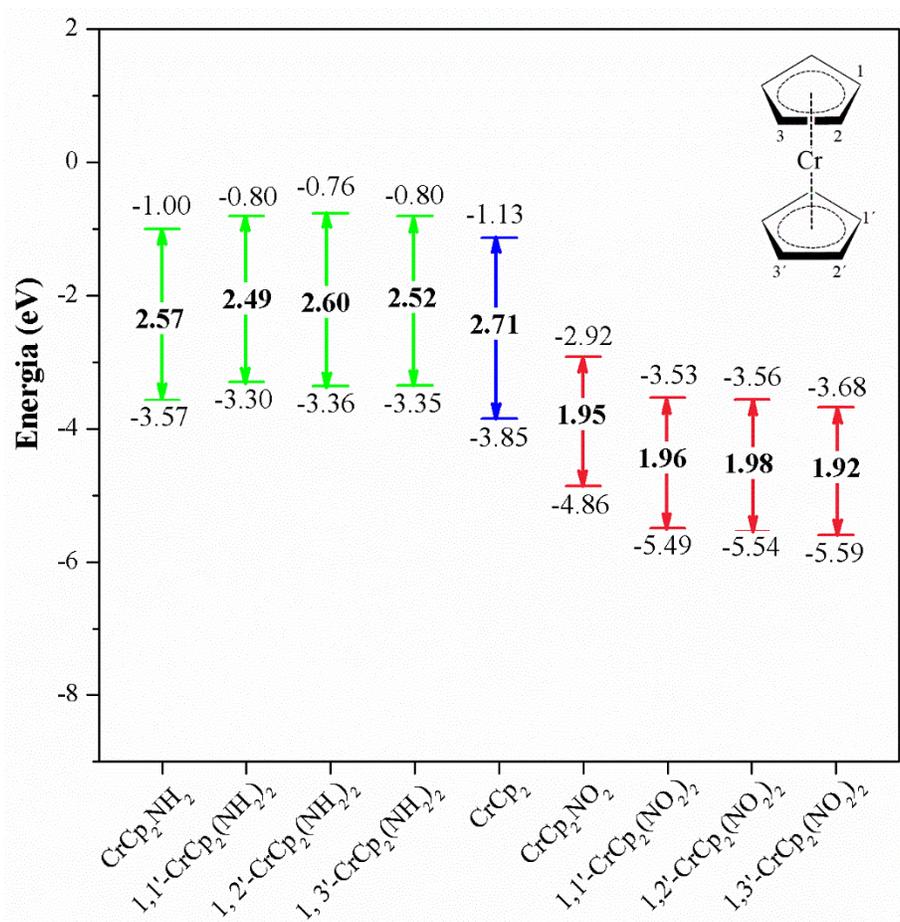


Figura 23. Brecha energética de cromoceno.

En los sistemas disustituídos, se observa que con el sustituyente  $\text{-NH}_2$  el sistema más reactivo corresponde a la posición  $1,1'\text{-CrCp}_2(\text{NH}_2)_2$ , mientras que con el sustituyente  $\text{-NO}_2$  la posición más reactiva será la  $1,3'\text{-CrCp}_2(\text{NO}_2)_2$ .

## 4.4 Manganoceno

### 4.4.1 Energía

El Manganoceno cuenta con una configuración electrónica donde 17 electrones son de valencia, esta molécula puede presentar multiplicidades de doblete, cuartete y sextete, estas multiplicidades fueron reportadas por M. Swart [24]. Utilizando la multiplicidad de sextete, recomendada por Xu [17] se realizaron los cálculos con el método BLYP/6-31+G\*\*.

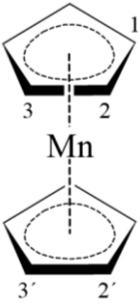
**Tabla 16.** Energías electrónicas (+ZPVE) reportadas en kcal/mol para manganoceno  $D_{5h}$ ,  $D_{5d}$ .

Método	BLYP/6-31+G**		PBE0/6-31+G**	
	$D_{5h}$	$D_{5d}$	$D_{5h}$	$D_{5d}$
<b>Manganoceno</b>				
$E_{Relativa}$	0.00	0.30	0.00	0.07
<b>N Imag</b>	2	3	0	0

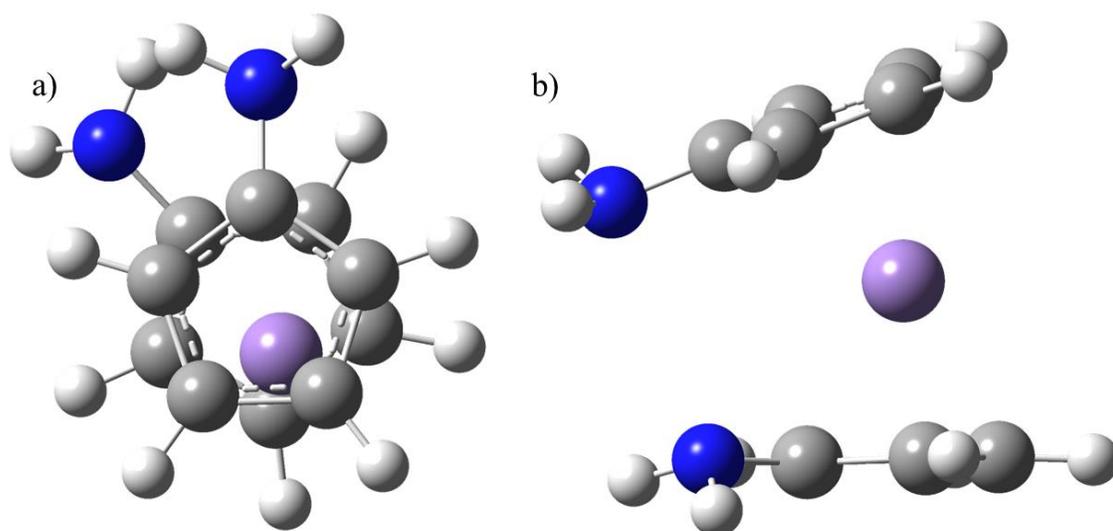
Como se apunta en la Tabla 16, ambas estructuras la  $D_{5h}$  y la  $D_{5d}$  tienen más de una frecuencia imaginaria. Para encontrar el mínimo energía resolver, se optimizaron las estructuras con el funcional PBE0 y la base 6-311+G\*\*. Los resultados del cálculo se representan también en la misma Tabla 16, donde notamos que el manganoceno  $D_{5h}$  es el conformero más estable debido a que presenta una  $E_{Relativa}$  menor lo que concuerda con lo reportado por Haaland [6].

A partir del conformero  $D_{5h}$ , se calcularon las energías relativas de los metalocenos monosustituídos y disustituídos con los grupos  $-NH_2$  y  $-NO_2$  (Tabla. 17), utilizando el método PBE0/6-31+G\*\*.

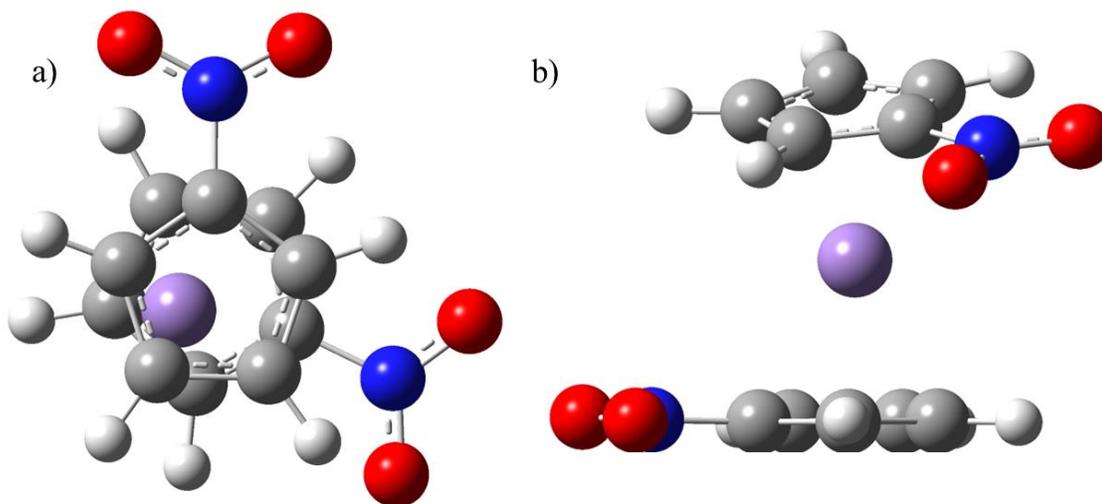
**Tabla 17.** Energías electrónicas (+ZPVE) en kcal/mol del manganoceno con los sustituyentes  $-NH_2$  y  $-NO_2$ .

Posición del sustituyente	$E_{Relativa}$		
	$-NH_2$	$-NO_2$	
1,1'-MnCp <sub>2</sub>	0.00	0.00	
1,2'-MnCp <sub>2</sub>	0.00	0.00	
1,3'-MnCp <sub>2</sub>	0.13	0.00	

Se puede observar que las estructuras más estables con el sustituyente  $-\text{NH}_2$  son en la posición  $1,1'$ - $\text{MnCp}_2(\text{NH}_2)_2$  y  $1,2'$ - $\text{MnCp}_2(\text{NH}_2)_2$  con la misma energía relativa, por lo que estas posiciones corresponden al mismo punto estacionario dentro de la SEP (Figura 24). Por otra parte, para el grupo  $-\text{NO}_2$  las tres posiciones son isoenergéticas, con una diferencia de  $0.001\text{kcal/mol}$ , por lo que utilizando la tercera cifra significativa se encontró que la posición  $1,1'$ - $\text{MnCp}_2(\text{NO}_2)_2$  es por poco la más estable (Figura 25).



**Figura 24.** Estructuras para  $1,1'$ - $\text{MnCp}_2(\text{NH}_2)_2$  a) Vista frontal y b) Vista lateral.



**Figura 25.** Estructuras para  $1,1'$ - $\text{MnCp}_2(\text{NO}_2)_2$  a) Vista frontal y b) Vista lateral.

#### 4.4.2 Distancias de enlace

En la Tabla 18 se muestran las distancias de enlace del manganceno sin sustituyentes, estas se compararon con las distancias experimentales reportadas [17] obteniendo un RMSD de 0.21 Å.

**Tabla 18.** Distancias promedio de enlace y ángulos (Å y grados) manganceno.

	R(Mn-Cp)	R(Mn-C)	R(C-C)	R(C-H)	$\alpha(\text{Cp, H})$	RMSD
MnCp <sub>2</sub> D <sub>5h</sub>	2.054	2.383	1.420	1.083	0.68	0.21
Exp [17] (Edo. sólido)	2.046	2.380	1.429	1.125	0.0	--
Sustituyente -NH <sub>2</sub>						
1-MnCp <sub>2</sub>	2.057	2.385	1.421	1.083	1.14	
1,1'-MnCp <sub>2</sub>	2.055	2.384	1.422	1.083	1.61	
1,2'-MnCp <sub>2</sub>	2.055	2.383	1.422	1.083	1.61	
1,3'-MnCp <sub>2</sub>	2.061	2.389	1.422	1.084	1.31	
Sustituyente -NO <sub>2</sub>						
1-MnCp <sub>2</sub>	2.056	2.384	1.419	1.083	1.40	
1,1'-MnCp <sub>2</sub>	2.055	2.382	1.418	1.083	1.98	
1,2'-MnCp <sub>2</sub>	2.054	2.381	1.418	1.083	1.99	
1,3'-MnCp <sub>2</sub>	2.054	2.382	1.418	1.083	1.98	

El efecto de los sustituyentes en la molécula de manganceno, cambia dependiendo de la naturaleza de éstos. En el caso del grupo amino, las distancias de enlace de la molécula aumentan, y los ángulos de enlace del hidrógeno con respecto al anillo Cp no cambian en comparación al manganceno sin sustituyentes. El grupo nitro prácticamente mantiene las distancias de enlace y modifica el ángulo del hidrógeno con respecto al anillo Cp sacándolas del plano.

En los sistemas disustituídos las distancias de enlace se modifican en función a la posición de los sustituyentes, para el grupo -NH<sub>2</sub> las distancias aumentan al estar en posiciones más alejadas, mientras que para el grupo -NO<sub>2</sub> se tiene un efecto contrario, es decir, las distancias se mantienen, pero al situarlos en posiciones más lejanas, dichas distancias disminuyen.

#### 4.4.3 Frecuencias vibracionales

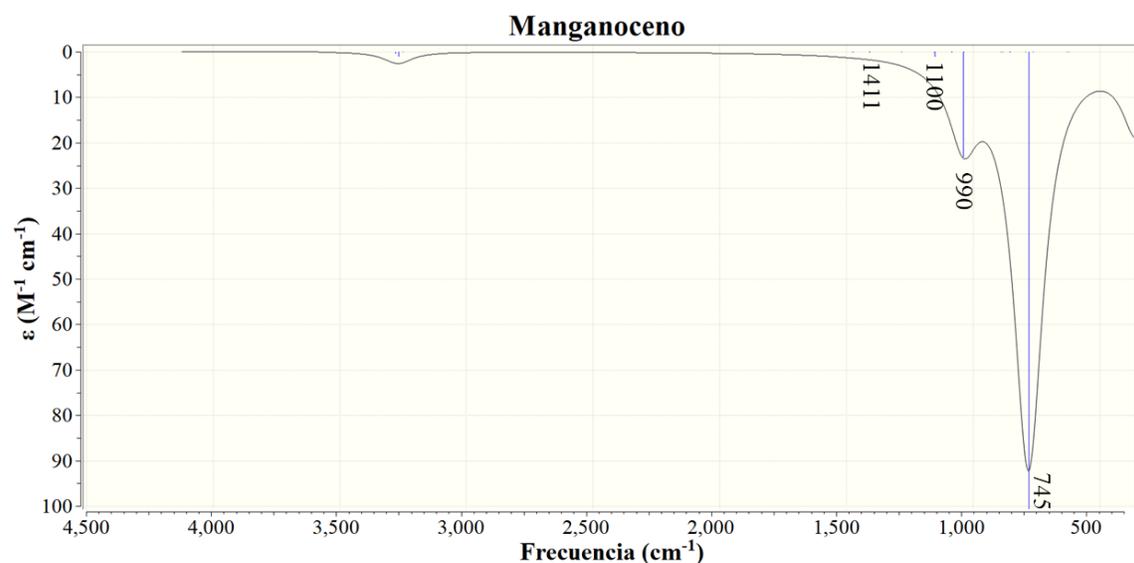
En la Tabla 19 se muestran las frecuencias vibracionales del manganoceno en las simetrías  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$ , los cuales fueron escalados por el factor de 0.9547 [25]; posteriormente fueron comparados con los valores experimentales obteniendo un menor RMSD de  $18 \text{ cm}^{-1}$  para la simetría  $D_{5h}$ .

**Tabla 19.** Frecuencias vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ) para manganoceno en sus simetrías  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$ .

$D_{5h}$	$D_{5d}$	Exp (solución) [17]
1411	1410	1420
1100	1099	1100
990	990	1008, 995 <sup>a</sup>
745	744	775
<b>RMSD</b>	16	16
		—

Nota: en el espectro infrarrojo obtenido en este trabajo, solo se encuentran 4 bandas intensas las cuales fueron comparadas con la muestra en solución. <sup>a</sup> Valor experimental reportado en estado sólido [17].

En la Figura 26, se muestra el espectro IR del manganoceno, donde encontramos una banda en  $1411 \text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a un estiramiento simétrico del enlace C–C, mientras que en la banda de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  se localiza la vibración de breathing donde los enlaces C–C sufren un estiramiento asimétrico, para la banda de  $990 \text{ cm}^{-1}$  se presenta un movimiento de balanceo simétrico para el enlace C–H dentro del plano de los anillos Cp. Finalmente en la banda de  $745 \text{ cm}^{-1}$  el movimiento es un aleteo asimétrico del enlace C–H, donde los H se sitúan fuera del plano de los anillos.



**Figura 26.** Espectro infrarrojo del mananoceno en su simetría  $D_{5h}$ .

#### 4.4.4 Reactividad

En la Figura 27 se observan las brechas energéticas de los manganocenos encontrando que, para el sustituyente amino, la posición 1,2'-MnCp<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> es la más reactiva, con un valor de 4.23 eV. Por otra parte, la posición más reactiva con el grupo nitro, la posición 1,2'-MnCp<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, es decir ambos sustituyentes sin importar su naturaleza, se comportarán de la misma manera en este sistema en particular.

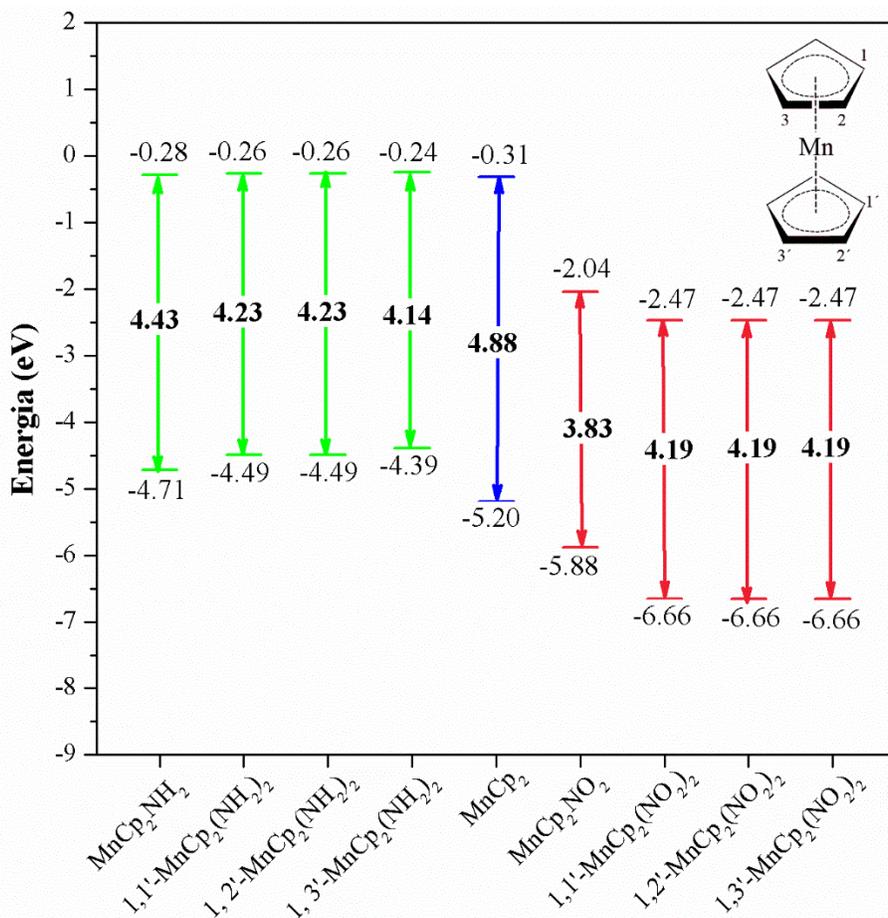


Figura 27. Brecha energética de manganoceno

## 4.5 Ferroceno

### 4.5.1 Energía

El ferroceno posee 18 electrones; es decir, está coordinativamente saturado [29]. Dicho metaloceno ha sido ampliamente analizado, encontrando tres estados de espín, singlete, triplete y quintete [24].

Los cálculos realizados en la multiplicidad de singlete, mostraron teóricamente la estabilidad en la simetría  $D_{5h}$  optimizada (Tabla 20) obteniendo un valor de  $E_{\text{Relativa}}$  consistente a los valores experimentales reportados en [6].

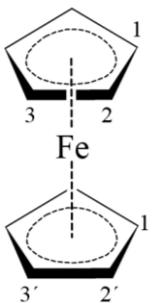
**Tabla 20.** Energías electrónicas (+ZPVE) reportadas en kcal/mol para ferroceno en sus simetrías  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$ .

Ferroceno	$D_{5h}$	$D_{5d}$
$E_{\text{Relativa}}$	0.00	0.82
N Imag	0	1

En la Tabla 21, se muestran las energías totales y relativas de las moléculas de ferroceno con los sustituyentes  $-\text{NH}_2$  y  $-\text{NO}_2$ .

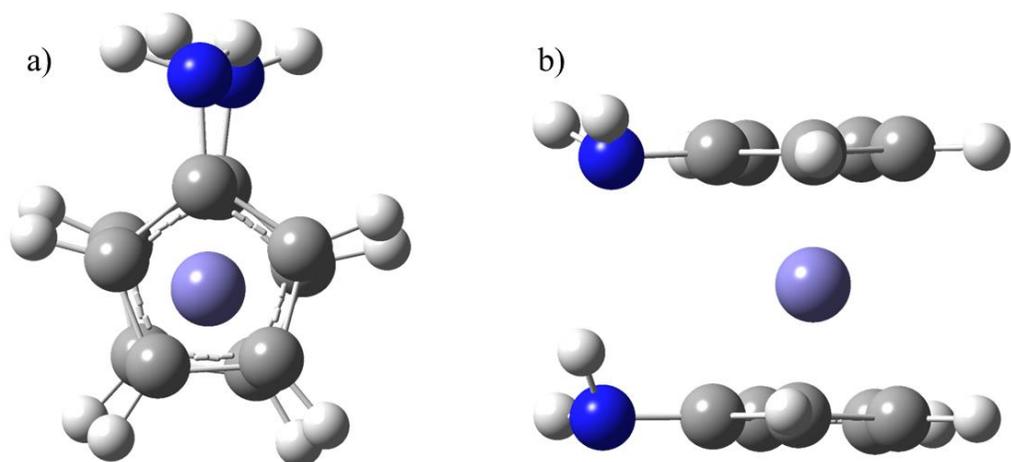
**Tabla 21.** Energías electrónicas (+ZPVE) en kcal/mol del ferroceno con los sustituyentes  $-\text{NH}_2$  y  $-\text{NO}_2$ .

Posición del sustituyente	$E_{\text{Relativa}}$	
	$-\text{NH}_2$	$-\text{NO}_2$
1,1'-FeCp <sub>2</sub>	0.00	3.19
1,2'-FeCp <sub>2</sub>	6.91	1.19
1,3'-FeCp <sub>2</sub>	8.52	0.00

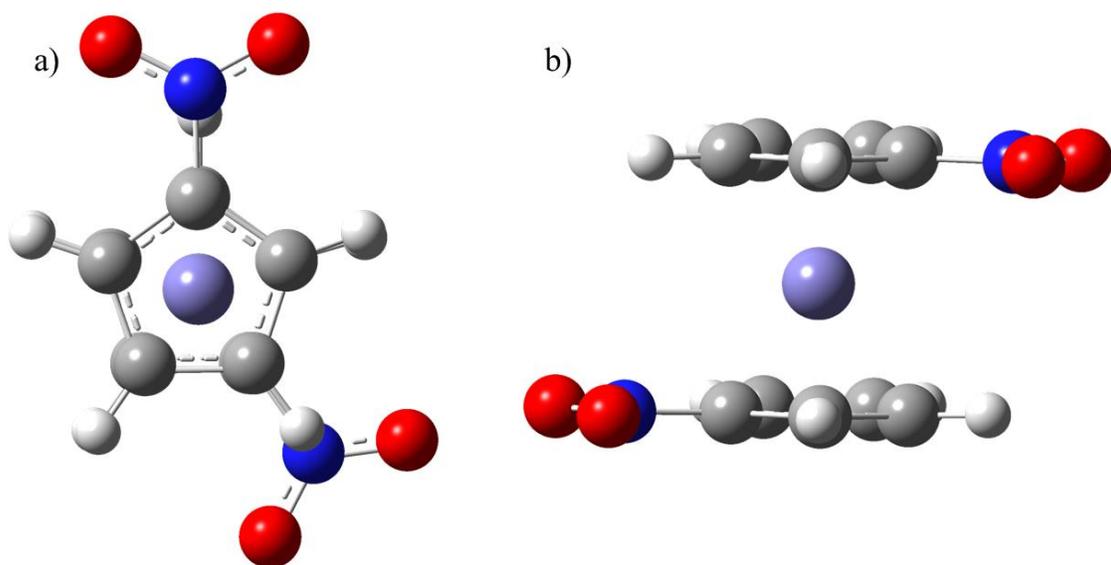


El diagrama muestra dos representaciones de la estructura del ferroceno. La superior muestra un átomo de hierro (Fe) entre dos anillos de ciclopentadieno. Los átomos de carbono de los anillos están etiquetados como 1, 2 y 3. La inferior muestra una similar estructura, pero con los átomos de carbono etiquetados como 1', 2' y 3'.

La sustitución con el grupo amino, favorece a la posición 1,1'-FeCp<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> en donde los sustituyentes se encuentran más cerca, sin modificar significativamente la estructura (Figura 28). Para el sustituyente nitro, la estructura más estable es la 1,3'-FeCp<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> la cuál mantiene a los NO<sub>2</sub> más alejados entre sí (Figura 29).



**Figura 28.** Estructuras para 1,1'-FeCp<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a) vista frontal y b) vista lateral



**Figura 29.** Estructuras para 1,3'-FeCp<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a) vista frontal y b) vista lateral.

#### 4.5.2 Distancias de enlace

En la Tabla 22, se comparan las distancias de enlace medidas y las experimentales reportadas por Haaland [6], obteniendo un RMSD de 0.012 Å para la molécula de ferroceno  $D_{5h}$ .

En esta tabla también se muestran las distancias y ángulos obtenidos para las moléculas de ferroceno monosustituidas y disustituidas con los grupos -NH<sub>2</sub> y -NO<sub>2</sub>. El comportamiento

del grupo amino afecta a la molécula en la disminución del  $\angle$  Cp, H, mientras que el grupo nitro aumenta dicho ángulo.

**Tabla 22.** Distancias promedio de enlace y ángulos (Å y grados) ferroceno.

	<b>R(Fe-Cp)</b>	<b>R(Fe-C)</b>	<b>R(C-C)</b>	<b>R(C-H)</b>	<b><math>\angle</math>(Cp, H)</b>	<b>RMSD</b>
FeCp <sub>2</sub> <i>D</i> <sub>5h</sub>	1.675	2.076	1.443	1.089	0.92	0.012
Exp [6]	1.660	2.064	1.440	1.104	3.7	--
Sustituyente -NH <sub>2</sub>						
1-FeCp <sub>2</sub>	1.679	2.080	1.443	1.089	0.81	
1,1'-FeCp <sub>2</sub>	1.679	2.080	1.444	1.089	0.47	
1,2'-FeCp <sub>2</sub>	1.682	2.082	1.444	1.090	0.69	
1,3'-FeCp <sub>2</sub>	1.682	2.083	1.444	1.090	0.64	
Sustituyente -NO <sub>2</sub>						
1-FeCp <sub>2</sub>	1.676	2.077	1.442	1.088	1.33	
1,1'-FeCp <sub>2</sub>	1.680	2.080	1.434	1.088	1.30	
1,2'-FeCp <sub>2</sub>	1.678	2.078	1.441	1.088	1.44	
1,3'-FeCp <sub>2</sub>	1.677	2.077	1.442	1.087	1.63	

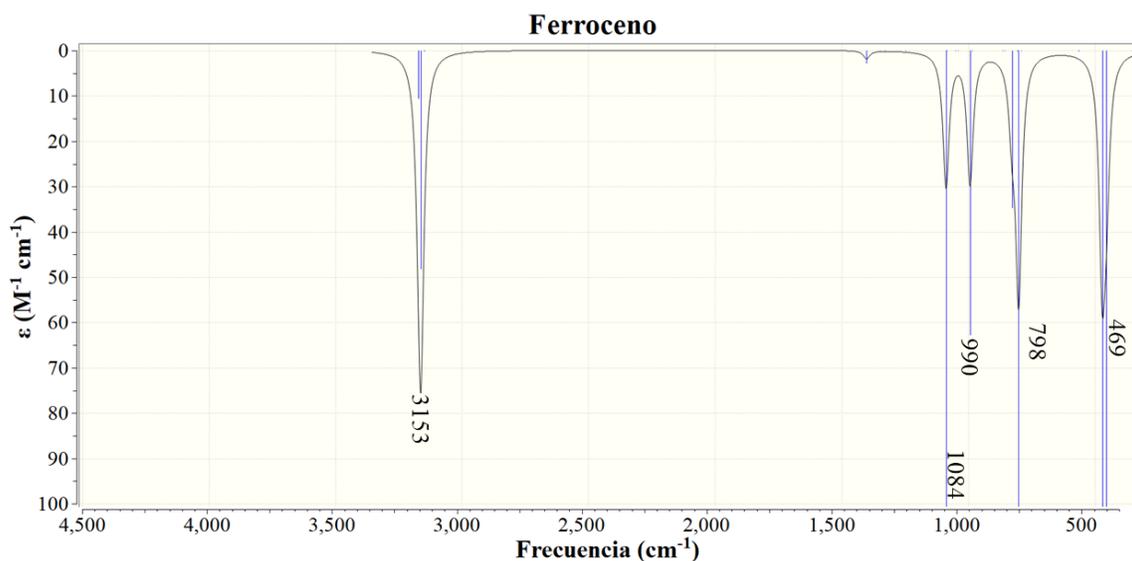
#### 4.5.3 Frecuencias vibracionales

Las frecuencias vibracionales de la molécula de ferroceno se muestran en la Tabla 23, donde se observa un RMSD de 25 cm<sup>-1</sup> para la simetría *D*<sub>5h</sub>, siendo la que tiene mejor ajuste con los valores experimentales.

**Tabla 23.** Frecuencias vibracionales (cm<sup>-1</sup>) para ferroceno en sus simetrías *D*<sub>5h</sub> y *D*<sub>5d</sub>.

	<b><i>D</i><sub>5h</sub></b>	<b><i>D</i><sub>5d</sub></b>	<b>Exp [26]</b>
	3153	3151	3106
	1398	1396	1416
	1084	1085	1112
	990	987	1012
	824	820	840
	798	793	816
	469	429	480
<b>RMSD</b>	25	33	--

Las bandas del espectro IR se muestran en la Figura 30, donde se puede analizar que en la banda de  $3153\text{ cm}^{-1}$  la vibración encontrada pertenece un estiramiento asimétrico del enlace C–H de forma simétrica en ambos anillos Cp, en la banda de  $1398\text{ cm}^{-1}$  la vibración presenta una intensidad muy baja que corresponde a un estiramiento simétrico en ambos anillos del enlace C–C, en la banda de  $1084\text{ cm}^{-1}$ ; se presenta la vibración de breathing. Otra vibración que presenta la molécula es en la banda de  $990\text{ cm}^{-1}$  en donde el enlace C–H balancea a los H dentro del plano y de forma simétrica en ambos anillos; en  $824\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda en donde los H se balancean fuera del plano Cp de forma asimétrica; para la banda en  $798\text{ cm}^{-1}$  el movimiento de balanceo de los H es simétrico entre los anillos: Finalmente en la banda de  $469\text{ cm}^{-1}$  la vibración corresponde a el balanceo de los anillos con respecto al hierro.



**Figura 30.** Espectro infrarrojo para ferroceno  $D_{5h}$ .

#### 4.5.4 Reactividad

Los valores de brecha energética que se muestran en la Figura 31, encontrando para el sustituyente amino, la brecha energética en la posición 1,1'– $\text{FeCp}_2(\text{NH}_2)_2$  es la más reactiva con un valor de 2.51 eV, mientras que para el grupo nitro la posición más reactiva es la posición 1- $\text{FeCp}_2\text{NO}_2$  que presenta un gap de 1.68 eV.

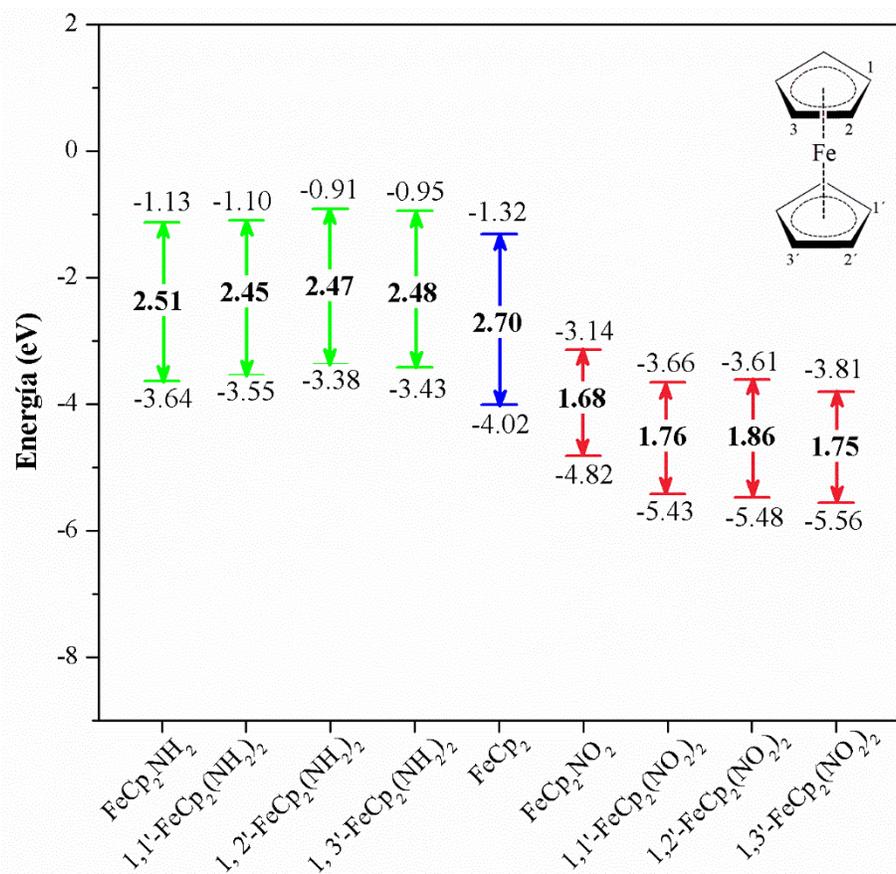


Figura 31. Brecha energética de ferroceno.

Las propiedades del hierro le confieren estabilidad a la molécula de ferroceno, así como a las modificaciones que se hagan sobre esta, sin embargo, la naturaleza de los sustituyentes afectara de diversas maneras al anillo y por ende al metal, para el caso del grupo amino estabiliza la molécula debido a sus propiedades electrodonadoras [30]. Mientras que para el caso del grupo nitro desestabilizara al anillo Cp, debido a las propiedades electroatrasadoras de este grupo.

## 4.6 Cobaltoceno

### 4.6.1 Energía

El cobaltoceno, posee 19 electrones de valencia y, con dos posibles multiplicidades, doblete o cuartete. Utilizando la multiplicidad de doblete, se realizó el cálculo con el método PBE0/6-31+G\*\*; en las simetrías  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$  obteniendo un mínimo energético en la simetría  $D_{5h}$ , Tabla 24.

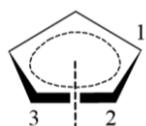
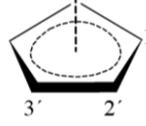
Sin embargo, estas moléculas presentan distorsión Jahn Teller [17], por lo que se realizó el cálculo con el mismo método en dos simetrías adicionales  $C_{2v}$  y  $C_{2h}$ , presentadas también en la Tabla 24. Para metaloceno, en sus conformeros eclipsados, no se presentan números imaginarios, siendo el de menor energía la conformación  $C_{2v}$ .

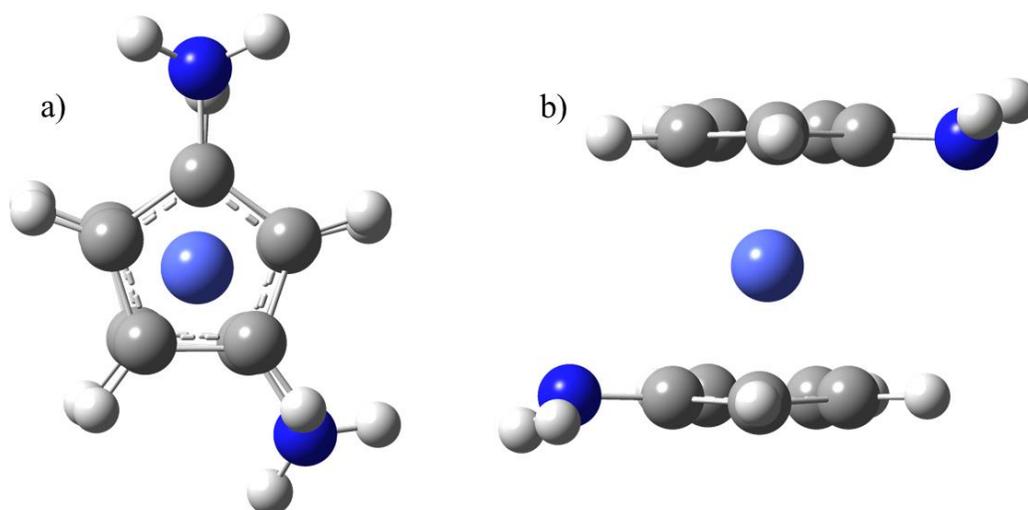
**Tabla 24.** Energías electrónicas (+ZPVE) reportadas en kcal/mol para cobaltoceno en sus simetrías  $D_{5h}$ ,  $D_{5d}$ ,  $C_{2v}$  y  $C_{2h}$ .

Cobaltoceno	$D_{5h}$	$D_{5d}$	$C_{2v}$	$C_{2h}$
<b>E Relativa</b>	67.76	2.21	0.00	0.28
<b>N Imag</b>	0	2	0	1

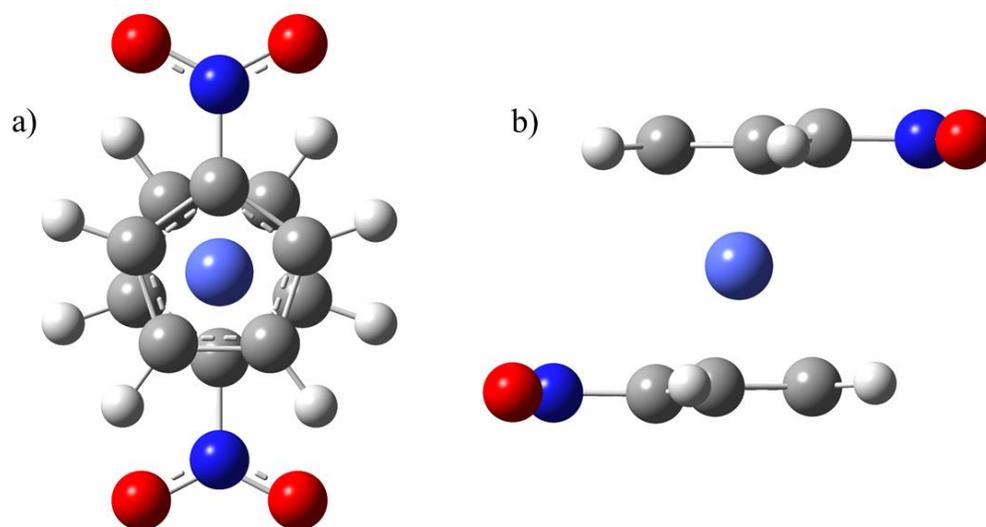
En relación con lo anterior, en la Tabla 25 se muestran las energías relativas de las estructuras disustituidas con  $-NH_2$  y  $-NO_2$  obteniendo que las moléculas de mínima energía tienen los sustituyentes en las posiciones 1,3' (Figura 32 y 33), en donde los sustituyentes amino se encuentran más lejanos.

**Tabla 25.** Energías electrónicas (+ZPVE) en kcal/mol del cobaltoceno con los sustituyentes  $-NH_2$  y  $-NO_2$ .

Posición del sustituyente	E <sub>Relativa</sub>		
	$-NH_2$	$-NO_2$	
1,1'-CoCp <sub>2</sub>	0.117	3.27	
1,2'-CoCp <sub>2</sub>	0.115	3.26	
1,3'-CoCp <sub>2</sub>	0.0	0.0	



**Figura 32.** Estructuras para 1,3'-CoCp<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a) Vista frontal y b) vista lateral.



**Figura 33.** Estructuras para 1,3'-CoCp<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a) Vista frontal y b) Vista lateral.

#### 4.6.2 Distancias de enlace

En la Tabla 26 se muestran las distancias medidas para el cobaltoceno en su simetría  $C_{2v}$  (Figura 21, pág.39). Este metaloceno tiene un valor de RMSD de 0.02 Å, es decir, que los valores calculados se desvían muy poco de los valores experimentales, reportados [31].

**Tabla 26.** Distancias promedio de enlace y ángulos (Å y grados) cobaltoceno.

	<b>R(Co–Cp)</b>	<b>R(Co–C)</b>	<b>R(C–C)</b>	<b>R(C–H)</b>	<b>∠(Cp, H)</b>	<b>RMSD</b>
CoCp <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	1.723	2.106	1.424	1.082	1.68	0.02
Exp [17], [31]	1.739	2.119	1.429	1.111	2.1	
Sustituyente –NH <sub>2</sub>						
1–CoCp <sub>2</sub>	1.727	2.109	1.424	1.082	1.59	
1,1'–CoCp <sub>2</sub>	1.730	2.111	1.425	1.082	1.76	
1,2'–CoCp <sub>2</sub>	1.730	2.111	1.425	1.082	1.76	
1,3'–CoCp <sub>2</sub>	1.730	2.112	1.425	1.083	1.44	
Sustituyente –NO <sub>2</sub>						
1–CoCp <sub>2</sub>	1.713	2.094	1.424	1.082	1.51	
1,1'–CoCp <sub>2</sub>	1.740	2.097	1.422	1.082	1.52	
1,2'–CoCp <sub>2</sub>	1.713	2.097	1.422	1.082	1.52	
1,3'–CoCp <sub>2</sub>	1.705	2.090	1.423	1.082	1.37	

El efecto del sustituyente amino en el cobaltoceno monosustituido, aumenta las distancias de enlace Co–Cp y Co–C, manteniendo la misma longitud de enlace en C–C y C–H, mientras que disminuye en el ∠ Cp, H; caso contrario en el sustituyente nitro, en donde las distancias de enlace disminuyen para Co–Cp y Co–C, se mantienen en C–C y C–H y disminuye el ∠ Cp, H esta disminución es mayor que en el caso del –NH<sub>2</sub>.

En los sistemas disustituídos, para el sustituyente amino, se puede observar que las distancias de enlace aumentan independientemente de la posición, mientras que sólo en la posición 1,3–CoCp<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> el ∠ Cp, H disminuye. Por otra parte, el sustituyente nitro produce un aumento en la distancia Co–Cp, para la posición 1,1'–CoCp<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mientras que, para las otras distancias de enlace restantes, se observa una disminución. Este comportamiento se repite para la sustitución en las posiciones restantes.

### 4.6.3 Frecuencias vibracionales

En la Tabla 27 se muestran las frecuencias vibracionales de la molécula de cobaltoceno. La comparación con los valores experimentales da un RMSD de  $26\text{ cm}^{-1}$ , siendo el mejor ajuste para la simetría  $C_{2v}$ .

**Tabla 27.** Frecuencias vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ) para cobaltoceno en sus simetrías  $C_{2v}$  y  $C_{2h}$ .

	$C_{2v}$	$C_{2h}$	Exp [17]
	1347	1357	1370
	1101	1101	1100
	1001	1000	1040
	975	975	1000
	806	806	820
	759	756	780
	394	384	430
<b>RMSD</b>	26	45	—

En la Figura 34 se muestra el espectro IR calculado, en donde es posible observar una banda en  $1347\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de estiramiento asimétrico de los enlaces C–C de forma en los anillos Cp. En  $1101\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda que muestra la vibración de breathing; mientras que en las bandas de  $1001$  y  $975\text{ cm}^{-1}$  se puede observar un balanceo de los H de forma simétrica en los anillos, dicha vibración se encuentra dentro del plano de los Cp, en  $806\text{ cm}^{-1}$ , la vibración corresponde a un tijereteo entre los enlaces C–C, que deforma el anillo. Para la banda de  $759\text{ cm}^{-1}$  la vibración corresponde a un aleteo del enlace C–H, donde los H salen del plano de los anillos Cp de manera simétrica. Finalmente, en la banda de  $394\text{ cm}^{-1}$  se muestra la vibración entre el cobalto y los anillos.

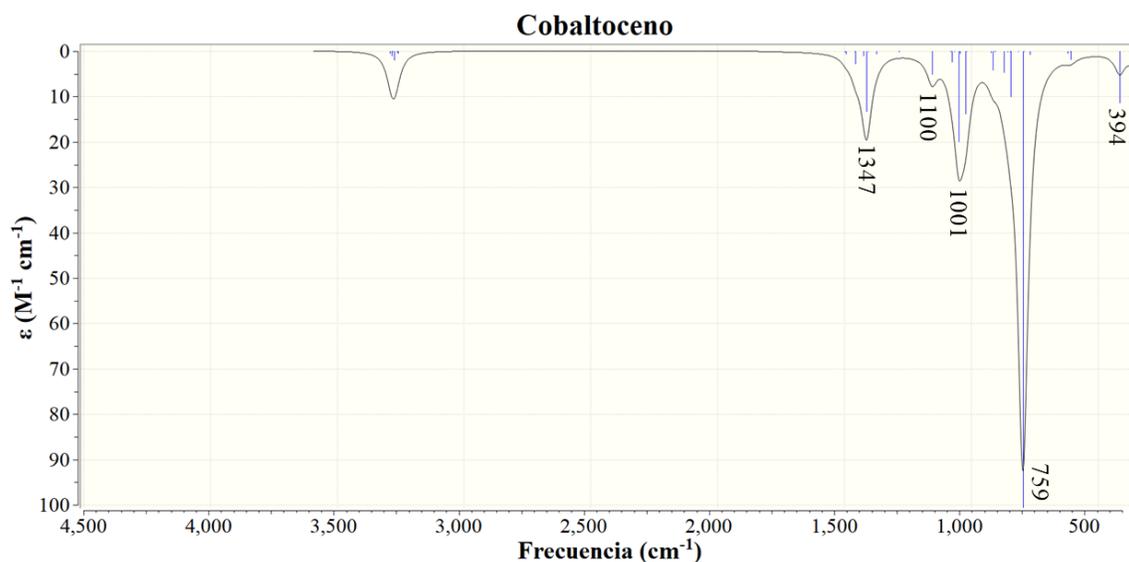


Figura 34. Espectro infrarrojo para cobaltoceno  $C_{2v}$ .

#### 4.6.4 Reactividad

En la Figura 35 se muestran los valores en eV de brecha energética para las estructuras con el sustituyente  $-NH_2$  y  $-NO_2$ . Se puede observar que la estructura más reactiva para el sustituyente amino es la que solo presenta un sustituyente en el anillo Cp, debido a que el  $-NH_2$  le dona densidad electrónica al anillo, activándolo y favoreciendo una segunda sustitución para estabilizar la molécula. En el caso del sustituyente  $-NO_2$ , la posición con mayor reactividad es  $1,1'$ - $CoCp_2(NO_2)_2$ , torsionado los anillos Cp hacia una simetría alternada, sin embargo, los sustituyentes no quedan cercanos entre sí.

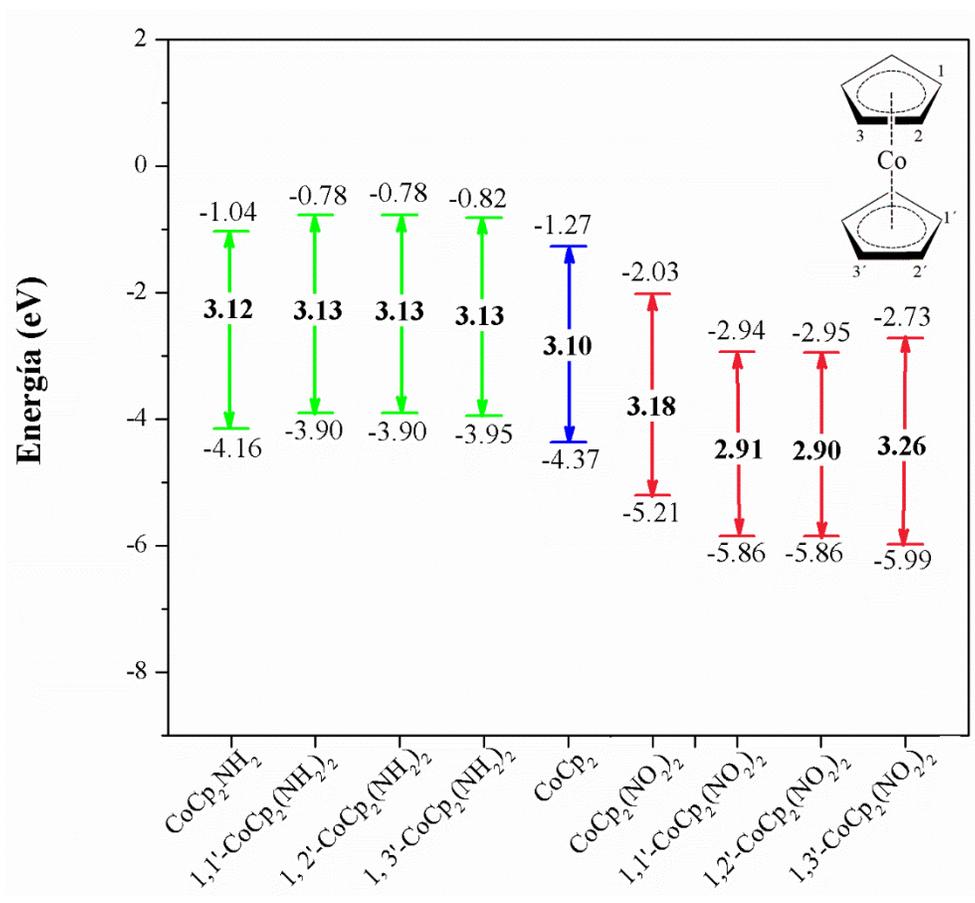


Figura 35. Brecha energética de cobaltoceno.

## 4.7 Niqueloceno

### 4.7.1 Energía

El niqueloceno, cuenta con 20 electrones de valencia. Puede presentar dos multiplicidades, singlete y triplete [24]. Utilizando la multiplicidad de triplete se calculó la energía de la molécula simetrías  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$  (Tabla 28), mostrando un mínimo energético para la simetría  $D_{5h}$ , mientras que la simetría  $D_{5d}$  toma un valor de  $E_{\text{Relativa}}$  de 0.06 kcal/mol.

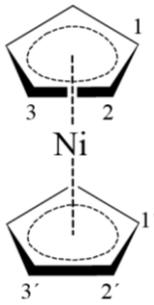
**Tabla 28.** Energías electrónicas (+ZPVE) reportadas en kcal/mol para niqueloceno en sus simetrías  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$ .

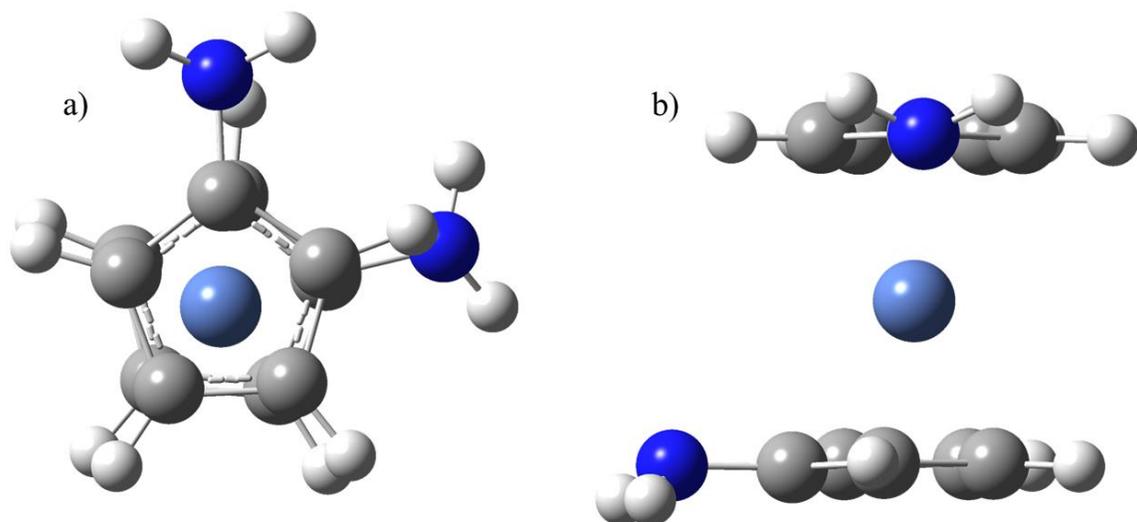
Niqueloceno	$D_{5h}$	$D_{5d}$
$E_{\text{Relativa}}$	0.00	0.06
<b>N Imag</b>	0	1

En la Tabla 29 se reportan las energías niqueloceno sustituido, presentando un mínimo energético en la sustitución 1,2'-NiCp<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> siendo la posición donde los sustituyentes torsionan la estructura eclipsada (Figura 36). Para el grupo nitro la posición más estable es la 1,2'-NiCp<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> que muestra los sustituyentes más alejados entre sí, sin alternar a la molécula (Figura 37)

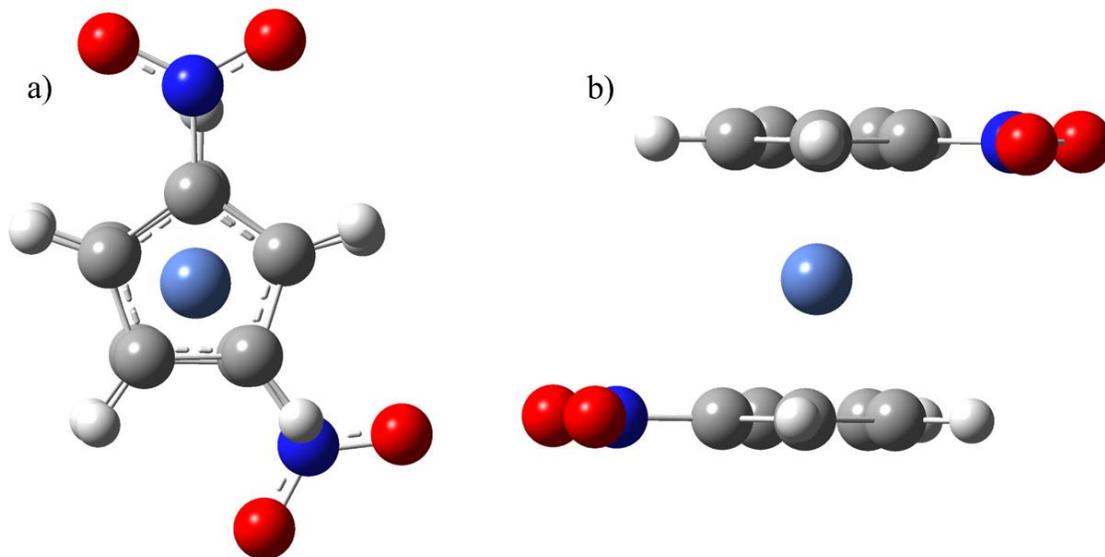
Cabe resaltar que las distintas geometrías de partida convergieron a la misma estructura final, como se puede ver en las  $E_{\text{Relativas}}$  de la Tabla 29.

**Tabla 29.** Energías electrónicas (+ZPVE) en kcal/mol del niqueloceno con los sustituyentes -NH<sub>2</sub> y -NO<sub>2</sub>.

Posición del sustituyente	$E_{\text{Relativa}}$		
	-NH <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	
1,1'-NiCp <sub>2</sub>	0.01	0.00	
1,2'-NiCp <sub>2</sub>	0.00	0.00	
1,3'-NiCp <sub>2</sub>	0.03	0.00	



**Figura 36.** Estructuras para 1,2'-NiCp<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a) vista frontal y b) vista lateral.



**Figura 37.** Estructuras para 1,2'-NiCp<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a) vista frontal y b) vista lateral.

#### 4.7.2 Distancias de enlace

En la Tabla 30, se muestran las distancias de enlace de la molécula de niqueloceno y se comparan con las distancias de enlace experimentales reportadas [17]. El con un RMSD toma un valor de 0.027Å.

**Tabla 30.** Distancias promedio de enlace y ángulos (Å y grados) niqueloceno.

	<b>R Ni-Cp</b>	<b>R Ni-C</b>	<b>R C-C</b>	<b>C-H</b>	<b>∠ Cp, H</b>	<b>RMSD</b>
NiCp <sub>2</sub> D <sub>5h</sub>	1.868	2.232	1.437	1.089	0.49	0.027
Exp [17]	1.828	2.196	1.430	1.083	0.3	—
Sustituyente -NH <sub>2</sub>						
1-NiCp <sub>2</sub>	1.882	2.244	1.438	1.089	0.73	
1,1'-NiCp <sub>2</sub>	1.893	2.222	1.439	1.089	1.07	
1,2'-NiCp <sub>2</sub>	1.894	2.253	1.439	1.089	1.08	
1,3'-NiCp <sub>2</sub>	1.901	2.259	1.439	1.089	1.27	
Sustituyente -NO <sub>2</sub>						
1-NiCp <sub>2</sub>	1.859	2.225	1.437	1.088	0.94	
1,1'-NiCp <sub>2</sub>	1.855	2.221	1.437	1.088	1.25	
1,2'-NiCp <sub>2</sub>	1.855	2.221	1.437	1.088	1.25	
1,3'-NiCp <sub>2</sub>	1.854	2.221	1.437	1.087	1.24	

Analizando el comportamiento de las moléculas de niqueloceno sustituidas con -NH<sub>2</sub> el caso del sustituyente -NH<sub>2</sub> las distancias aumentan para las distancias M-Cp, M-C, C-C así como el ángulo ∠ Cp, H, mientras que para la distancia C-H se mantiene igual; es importante notar que los ángulos ∠ Cp, H, se encuentran estrechamente relacionados con cantidad y posición del sustituyente. Para el sustituyente -NO<sub>2</sub> afecta a la molécula disminuyendo los ángulos ∠ Cp, H y distancias de enlace excepto la distancia C-C, la cual no presenta ninguna modificación.

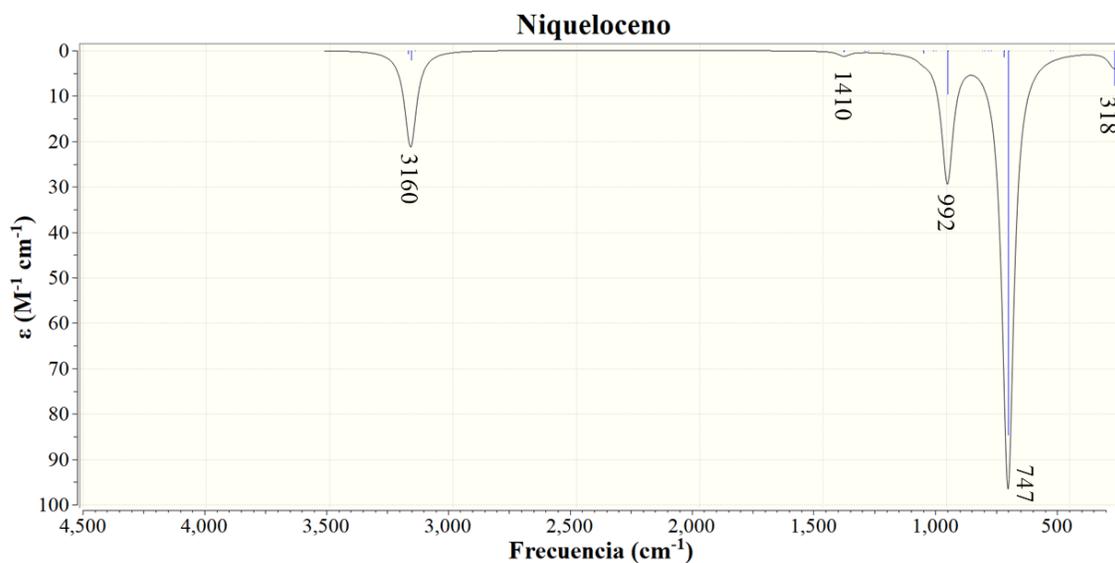
#### 4.7.3 Frecuencias vibracionales

En la Tabla 31 se muestra las frecuencias vibracionales y valor de RMSD de 83 cm<sup>-1</sup> de la molécula de niqueloceno, encontrando que la simetría D<sub>5h</sub> tiene el mejor ajuste ante los valores experimentales.

**Tabla 31.** Frecuencias vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ) para niqueloceno en sus simetrías  $D_{5h}$  y  $D_{5d}$ .

	$D_{5h}$	$D_{5d}$	Exp [32]
	3160	3159	3075
	1410	1410	1422
	1090	1091	1052
	992	991	1000
	764	763	842
	747	745	810
	318	316	500
<b>RMSD</b>	83	84	--

En la Figura 38 se encuentra una banda en  $3160 \text{ cm}^{-1}$  un estiramiento simétrico C-H de manera paralela en los anillos Cp, la banda localizada en  $1410 \text{ cm}^{-1}$  pose una baja intensidad, sin embargo corresponde la vibración entre C-C, afectando a los H, en donde existe un tijereteo, es decir, entre C se muestra un estiramiento de enlace, mientras que los H se balancean de manera coordinada al estiramiento del C, dichas vibraciones son simétricas en los anillos, en la banda situada a  $1090 \text{ cm}^{-1}$  se observa la vibración de breathing, posteriormente la banda en  $992 \text{ cm}^{-1}$  el movimiento corresponde a un balanceo entre C-H dentro del plano y asimétrico en los anillos, en la banda situada a  $764 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad menor, se observa balanceo de los H fuera del plano de los anillos, este movimiento es asimétrico entre Cp, la vibración de la banda en  $474 \text{ cm}^{-1}$  muestra la interacción Ni-Cp con una aleteo de los H, fuera del plano y simétrico entre los anillos. Finalmente, en la banda de  $318 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra otra vibración correspondiente a la interacción Ni-Cp, donde el Ni acorta la distancia hacia uno de los anillos.



**Figura 38.** Espectro IR para el niqueloceno  $D_{5h}$

#### 4.7.4 Reactividad

En la Figura 39 se muestran los valores energéticos de los orbitales HOMO y LUMO, y la brecha energética (GAP) de la molécula de niqueloceno en donde los resultados para los sustituyentes  $-NH_2$  indican que la posición 1,2'-NiCp<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> es la más reactiva, mientras que para el sustituyente  $-NO_2$ , la molécula con mayor reactividad es la estructura que se encuentra monosustituída.

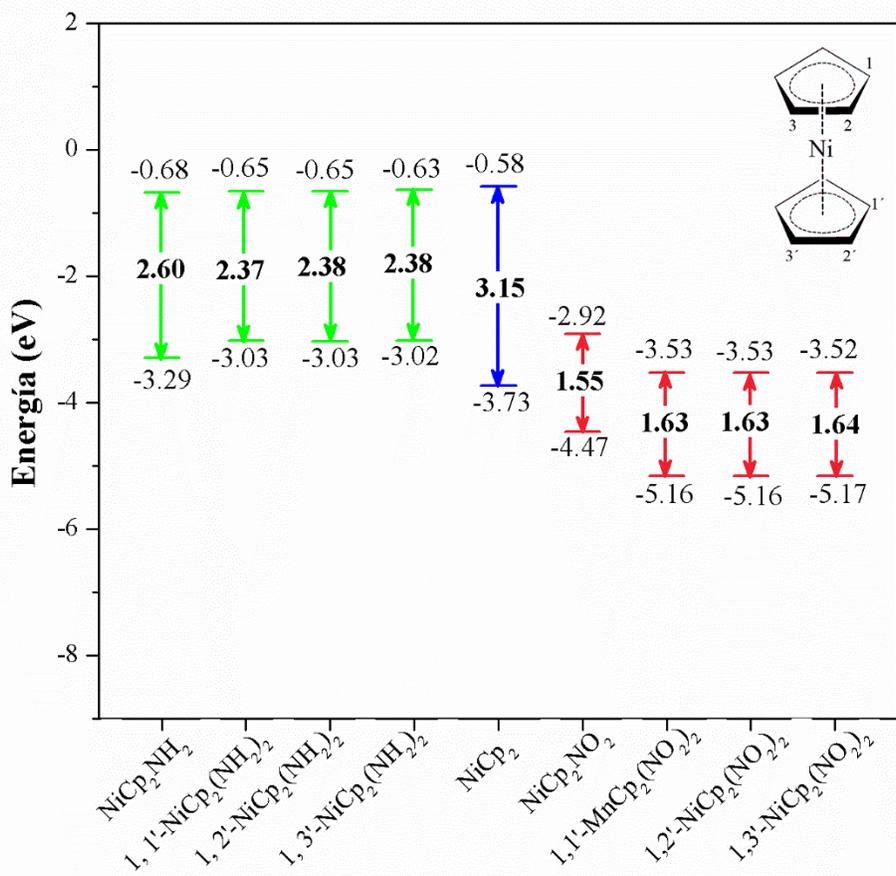


Figura 39. Brecha energética de niqueloceno

## 4.8 Comparación de propiedades de los metalocenos

En la Tabla 32 se reportan, para los metalocenos sin sustituir, los electrones de valencia, las cargas de Mulliken sobre el sitio metálico, las distancias entre el metal y Cp y el valor de las frecuencias vibracionales del enlace Cp–M–Cp, cuya vibración denota el desplazamiento del metal entre los dos anillos.

Tabla 32. Parámetros electrónicos, geométricas y frecuencias vibracionales (eV, Å y cm<sup>-1</sup>) de los metalocenos sin sustituir.

Metaloceno	Electrones de valencia	$Q(M)$	$R(M-C)$	$\nu(M-Cp)$
VCp <sub>2</sub> ( $D_{5h}$ )	15	1.213	1.959	399
CrCp <sub>2</sub> ( $C_{2v}$ )	16	1.287	1.803	422
MnCp <sub>2</sub> ( $D_{5h}$ )	17	-0.081	2.054	354
FeCp <sub>2</sub> ( $D_{5h}$ )	18	0.871	1.675	453
CoCp <sub>2</sub> ( $C_{2v}$ )	19	-0.275	1.723	396
NiCp <sub>2</sub> ( $D_{5h}$ )	20	-0.325	1.868	318

De acuerdo con la regla de los 18 electrones, que indica que al combinar los electrones de valencia del metal con los aportados por los ligandos el sistema gana estabilidad, notamos que el FeCp<sub>2</sub> tiene la menor distancia de enlace  $R(M-C)$ , lo que indicaría una interacción más efectiva entre el metal y los anillos de ciclopentadienilo que se refleja en mayor estabilidad.

Del análisis comparativo de las energías de los orbitales frontera y tomando como referencia la energía del orbital HOMO del cada metaloceno sin sustituyentes, el grupo –NH<sub>2</sub> aumenta su energía, mientras que el grupo –NO<sub>2</sub> la disminuye. Este efecto se entiende a partir de la capacidad del grupo amino de aumentar la densidad electrónica del anillo Cp, y del grupo nitro de retirar densidad electrónica; en el primer caso, la densidad electrónica extra llevará al HOMO más arriba en energía y en el segundo caso, la densidad retirada posicionará al HOMO más abajo en energía. El comportamiento se ve más acentuado, por efecto cooperativo, cuando formamos los metalocenos disustituidos. También notamos, que mientras que el –NH<sub>2</sub> aumenta ligeramente el HOMO el –NO<sub>2</sub> la disminuye apreciablemente. De forma global, el gap siempre disminuye más por efecto de grupo nitro que por efecto del amino.

La Tabla 33 reporta los valores de gap de los sistemas estudiados.

**Tabla 33.** Brecha energética (eV) de los metallocenos de V (II), Cr (II), Mn (II), Fe (II), Co (II) y Ni (II).

Metaloceno	Multiplicidad	Gap	Monosustitución		Disustitución			
			-NH <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>		
VCp <sub>2</sub> ( <i>D</i> <sub>5h</sub> )	Cuartete	2.79	2.62	1.36	1,2'	2.41	1,1'	1.49
CrCp <sub>2</sub> ( <i>C</i> <sub>2v</sub> )	Triplete	2.71	2.57	1.95	1,1'-	2.49	1,3'-	1.92
MnCp <sub>2</sub> ( <i>D</i> <sub>5h</sub> )	Sextete	4.88	4.43	4.43	1,3'	4.14	1,1'	4.18
FeCp <sub>2</sub> ( <i>D</i> <sub>5h</sub> )	Singlete	2.70	2.51	1.68	1,2'-	2.47	1,3'-	1.75
CoCp <sub>2</sub> ( <i>C</i> <sub>2v</sub> )	Doblete	3.10	3.12	3.18	Todos	3.13	1,2'-	2.90
NiCp <sub>2</sub> ( <i>D</i> <sub>5h</sub> )	Triplete	3.15	2.60	1.55	1,1'	2.37	1,1'-	1.63

Se puede analizar que, para los metallocenos sin sustituyentes, los valores de gap disminuyen para los metallocenos de vanadio a cromo y aumentan para de hierro a níquel; no es raro que el valor más grande corresponda al manganeso, el cual presenta un comportamiento atípico en muchas de las propiedades periódicas. Esta observación es consistente con las distancias de enlace M–Cp a lo largo de la serie, así como con el modo vibracional correspondiente a la interacción M–Cp, ver Tabla 32.

## 5. CONCLUSIONES

---

Se llevó a cabo un estudio, mediante métodos DFT de los metallocenos de V(II), Cr (II), Mn (II), Fe (II), Co (II) y Ni (II) evaluando de sus propiedades estructurales y electrónicas. Analizamos el metalloceno en varias simetrías y encontramos las más estables en cada caso. Además, estudiamos el efecto del grupo  $-\text{NO}_2$  y  $-\text{NH}_2$  como sustituyentes en el anillo del ciclopentadienilo.

Para trabajar la simetría molecular es indispensable trabajar los cálculos con la matriz Z. La realización de la calibración del método con el ferroceno, indica que los cuatro funcionales evaluados son igualmente buenos para el cálculo de la barrera rotacional. Para predecir las distancias de enlace el funcional BLYP produce buenos resultados. El funcional PBE0 es capaz de reproducir las frecuencias vibracionales experimentales. Finalmente, el funcional BP86 es el mejor para calcular los potenciales de ionización. Además, la base 6-31+G\*\* es la que mejor funciona para predecir los cuatro parámetros investigados.

Los parámetros utilizados en el cálculo de los sistemas nos brindaron información al respecto de sus propiedades periódicas, así como el comportamiento de los metallocenos tipo sandwich observando que las estructuras se ven energéticamente favorecidas en las posiciones 1,2' para el grupo amino y 1,3' para el grupo nitro, encontrando que el efecto de un sustituyente modifica las distancias de enlace, afectando inicialmente la simetría, así como la reactividad de las moléculas. Por otra parte, el análisis de los metallocenos estudiados deja claro las propiedades periódicas del centro metálico sobre estos sistemas.

## 6.REFERENCIAS

- [1] T. J. Kealy y P. L. Pauson, «A New Type of Organo-Iron Compound», *Nature*, vol. 168, n.º 4285, pp. 1039-1040, dic. 1951, doi: 10.1038/1681039b0.
- [2] G. B. Kauffman, «The discovery of ferrocene, the first sandwich compound», *J. Chem. Educ.*, vol. 60, n.º 3, p. 185, mar. 1983, doi: 10.1021/ed060p185.
- [3] P. L. Pauson, «Ferrocene—how it all began», *J. Organomet. Chem.*, vol. 637-639, pp. 3-6, dic. 2001, doi: 10.1016/S0022-328X(01)01126-3.
- [4] S. A. Miller, J. A. Tebboth, y J. F. Tremaine, «114. Dicyclopentadienyliron», *J. Chem. Soc. Resumed*, p. 632, 1952, doi: 10.1039/jr9520000632.
- [5] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, y R. B. Woodward, «The Structure of Iron bis-cyclopentadienyl», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, n.º 8, pp. 2125-2126, abr. 1952, doi: 10.1021/ja01128a527.
- [6] A. Haaland, J. E. Nilsson, T. Olson, y T. Norin, «The Determination of Barriers to Internal Rotation by Means of Electron Diffraction. Ferrocene and Ruthenocene.», *Acta Chem. Scand.*, vol. 22, pp. 2653-2670, 1968, doi: 10.3891/acta.chem.scand.22-2653.
- [7] P. Štěpnička, «Ferrocene Chemistry», *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2022, n.º 24, p. e202200388, 2022, doi: 10.1002/ejic.202200388.
- [8] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, y A. Rich, «The crystal structure of ferrocene», *Acta Crystallogr.*, vol. 9, n.º 4, pp. 373-375, abr. 1956, doi: 10.1107/S0365110X56001091.
- [9] J. D. Dunitz, «Phase changes and chemical reactions in molecular crystals», *Acta Crystallogr. B*, vol. 51, n.º 4, pp. 619-631, ago. 1995, doi: 10.1107/S0108768194012036.
- [10] R. K. Bohn y A. Haaland, «On the molecular structure of ferrocene,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ », *J. Organomet. Chem.*, vol. 5, n.º 5, pp. 470-476, may 1966, doi: 10.1016/S0022-328X(00)82382-7.
- [11] W. Pfab y E. O. Fischer, «Zur Kristallstruktur der Di-cyclopentadienyl-verbindungen des zweiwertigen Eisens, Kobalts und Nickels», *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 274, n.º 6, pp. 316-322, dic. 1953, doi: 10.1002/zaac.19532740603.
- [12] E. O. Fischer y H. P. Fritz, «Compounds of Aromatic Ring Systems and Metals», en *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 1, Elsevier, 1959, pp. 55-115. doi: 10.1016/S0065-2792(08)60252-6.
- [13] F. A. Cotton, *Química inorgánica avanzada*, [4a ed. inglesa]. México: Limusa, 2006.
- [14] I. N. Levine, *Química Cuántica*, 5a ed. Madrid: Pearson Educación, 2001.
- [15] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, y P. Gil Ruiz, *Química inorgánica*. Madrid: Pearson Educacion, 2006.
- [16] F. A. Cotton, *La teoría de grupos aplicada a la química*, 2a. ed. México, D.F.: Limusa, 1999.
- [17] Z.-F. Xu, Y. Xie, W.-L. Feng, y H. F. Schaefer, «Systematic Investigation of Electronic and Molecular Structures for the First Transition Metal Series Metallocenes  $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$ )», *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, n.º 15, pp. 2716-2729, abr. 2003, doi: 10.1021/jp0219855.
- [18] J. B. Foresman y A. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods*, 2. ed. Pittsburgh, Pa: Gaussian, Inc, 1996.
- [19] G. Cuevas, *Introducción a la química computacional*. México: Fce, 2003.
- [20] A. Valles-Sánchez y L. Rosales-Marines, «Métodos y Usos de la Química Computacional Computational Chemistry Methods and its Applications», n.º 11, 2014.

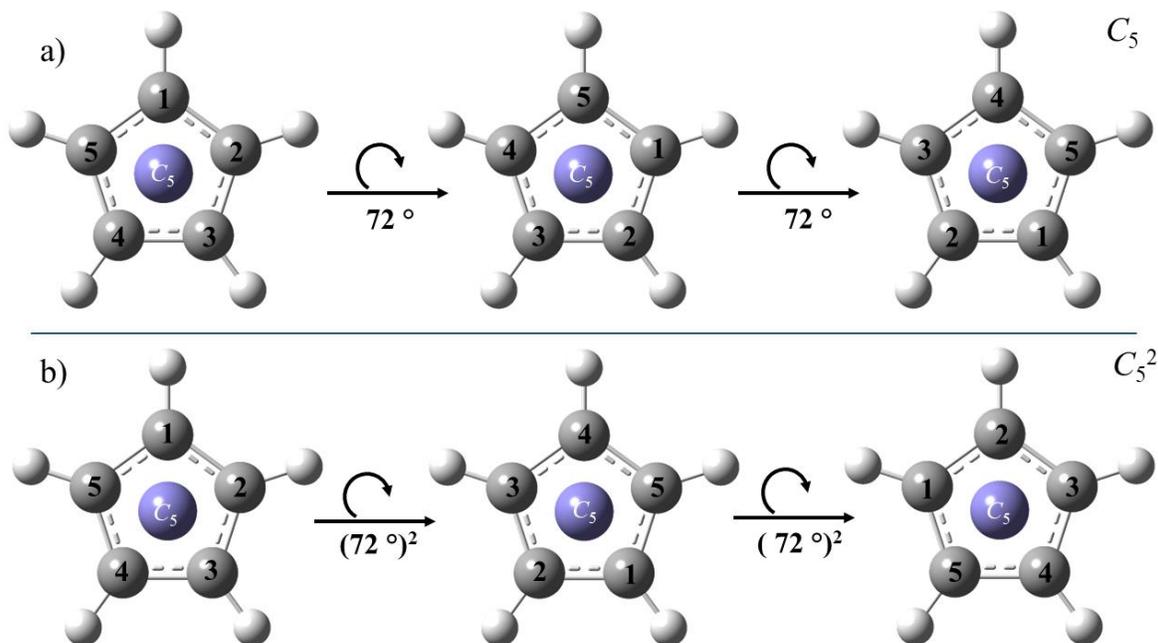
- [21] E. G. Lewars, *Computational Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. doi: 10.1007/978-90-481-3862-3.
- [22] J. P. Perdew, «Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy», en *AIP Conference Proceedings*, Antwerp (Belgium): AIP, 2001, pp. 1-20. doi: 10.1063/1.1390175.
- [23] T. Frisch, M. J. G. W., S. Schlegel, H. B. G. E., C. Robb, M. A. J. R., y B. Scalmani, G. V., «GaussView 16».
- [24] M. Swart, «Metal–ligand bonding in metallocenes: Differentiation between spin state, electrostatic and covalent bonding», *Inorganica Chim. Acta*, vol. 360, n.º 1, pp. 179-189, ene. 2007, doi: 10.1016/j.ica.2006.07.073.
- [25] J. P. Merrick, D. Moran, y L. Radom, «An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors», *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, n.º 45, pp. 11683-11700, nov. 2007, doi: 10.1021/jp073974n.
- [26] E. R. Lippincott y R. D. Nelson, «The vibrational spectra and structure of ferrocene and ruthenocene», *Spectrochim. Acta*, vol. 10, n.º 3, pp. 307-329, ene. 1958, doi: 10.1016/0371-1951(58)80097-1.
- [27] M. F. Ryan, J. R. Eyler, y D. E. Richardson, «Adiabatic ionization energies, bond disruption enthalpies, and solvation free energies for gas-phase metallocenes and metallocenium ions», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, n.º 22, pp. 8611-8619, oct. 1992, doi: 10.1021/ja00048a040.
- [28] T. P. Gerasimova y S. A. Katsyuba, «Infrared and Raman bands of cyclopentadienyl ligands as indicators of electronic configuration of metal centers in metallocenes», *J. Organomet. Chem.*, vol. 776, pp. 30-34, ene. 2015, doi: 10.1016/j.jorganchem.2014.10.042.
- [29] R. H. Crabtree, «The Organometallic Chemistry of the Transition Metals».
- [30] S. Duhović y P. L. Diaconescu, «An experimental and computational study of 1,1'-ferrocene diamines», *Polyhedron*, vol. 52, pp. 377-388, mar. 2013, doi: 10.1016/j.poly.2012.08.063.
- [31] A. Almenningen, E. Gard, A. Haaland, y J. Brunvoll, «Dynamic Jahn–Teller effect and average structure of dicyclopentadienylcobalt, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co, studied by gas phase electron diffraction», *J. Organomet. Chem.*, vol. 107, n.º 2, pp. 273-279, mar. 1976, doi: 10.1016/S0022-328X(00)91545-6.
- [32] Ya. M. Kimel'fel'd, E. M. Smirnova, y V. T. Aleksanyan, «The vibrational spectra of molecular crystals of ferrocene, ruthenocene, osmocene and nickelocene», *J. Mol. Struct.*, vol. 19, pp. 329-346, dic. 1973, doi: 10.1016/0022-2860(73)85275-5.

## 7. ANEXOS

### 7.1 Simetría de los metalocenos

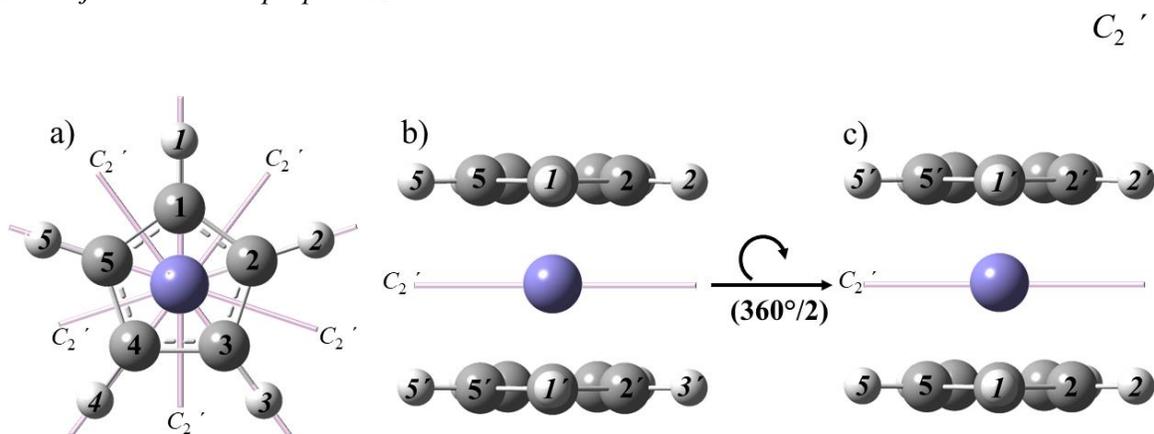
#### 7.1.1 Elementos y operaciones de simetría del grupo puntual $D_{5h}$

Un eje principal  $C_5$



**Ilustración 1.** Eje de rotación propio y rotación propia de los metalocenos  $D_{5h}$ . a) Eje  $C_5$  ( $72^\circ$ ) b)  $C_5^2$  ( $72^\circ$ )<sup>2</sup>.

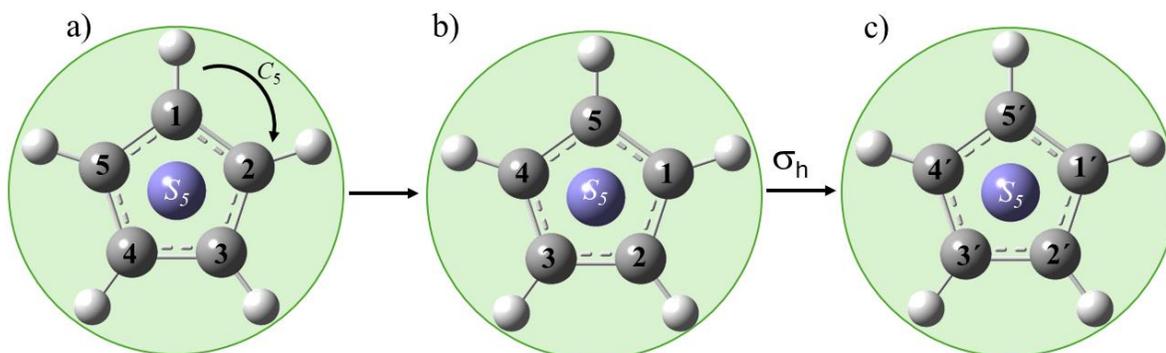
Cinco ejes de rotación propios  $C_2'$



**Ilustración 2.** Ejes de rotación propios y rotación propia de los metalocenos  $D_{5h}$  a) Vista frontal de los 5 ejes  $C_2'$  ( $180^\circ$ ) b) Vista lateral inicial de la molécula c) Vista lateral final de la molécula. Dónde el apóstrofo indica el sentido de la rotación (sobre el eje coordenado y).

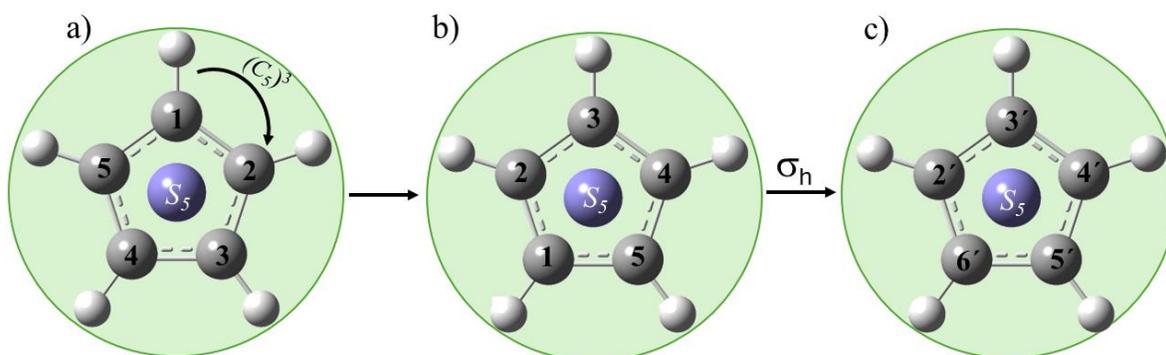
Un eje impropio sobre el eje principal  $C_5$

$S_5$



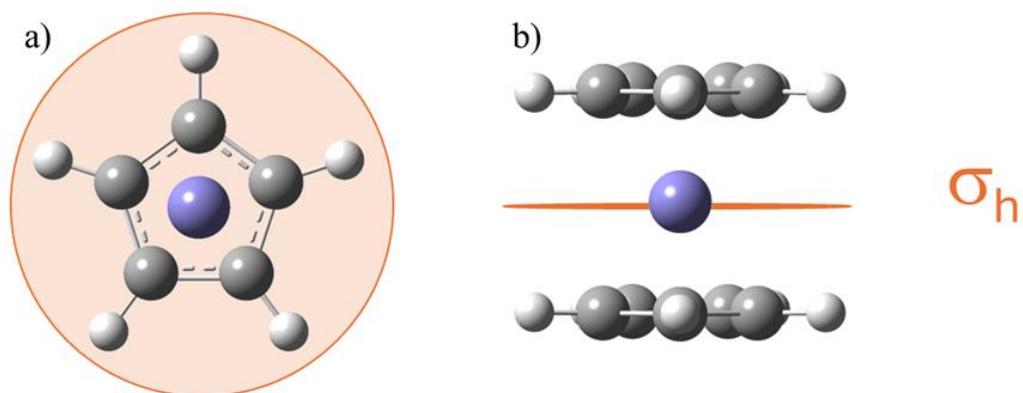
**Ilustración 3.** Eje de rotación impropios ( $S_5$ ) y rotación impropia de los metalocenos  $D_{5h}$  vista frontal de la molécula. a) Configuración inicial. b) Configuración posterior a la rotación. c) Configuración final donde  $S_5$  es equivalente a  $C_5$  y un plano de reflexión ( $\sigma_h$ ) perpendicular al eje.

$S_5^3$

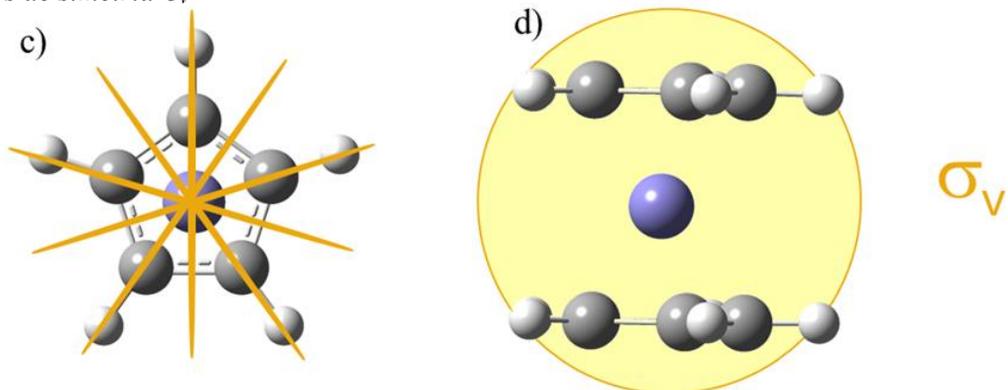


**Ilustración 4.** Eje de rotación impropios ( $S_5^3$ ) y rotación impropia de los metalocenos  $D_{5h}$  vista frontal de la molécula. a) Configuración inicial. b) Configuración posterior a la rotación. c) Configuración final donde  $S_5^3$  es equivalente a  $C_5^3$  y un plano de reflexión ( $\sigma_h$ ) perpendicular al eje.

Plano de reflexión  $\sigma_h$



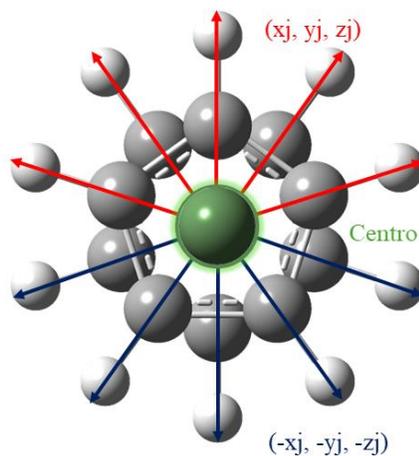
Planos de simetría  $\sigma_v$



**Ilustración 5.** Planos de reflexión ( $\sigma_h$  y  $\sigma_v$ ) para metallocenos  $D_{5h}$  a) Vista frontal. b) Vista lateral del plano  $\sigma_h$  y c) Vista frontal de los 5 planos  $\sigma_v$  d) Vista lateral del plano  $\sigma_v$ .

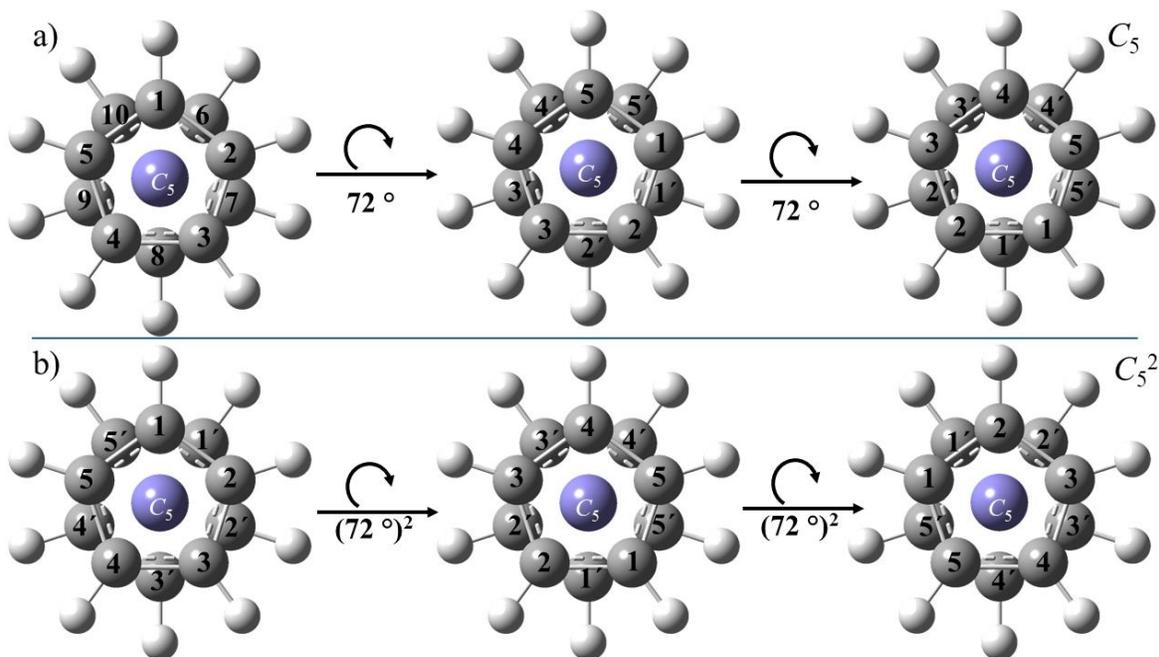
## 7.1.2 Elementos y operaciones de simetría del grupo puntual $D_{5d}$

### Centro de inversión



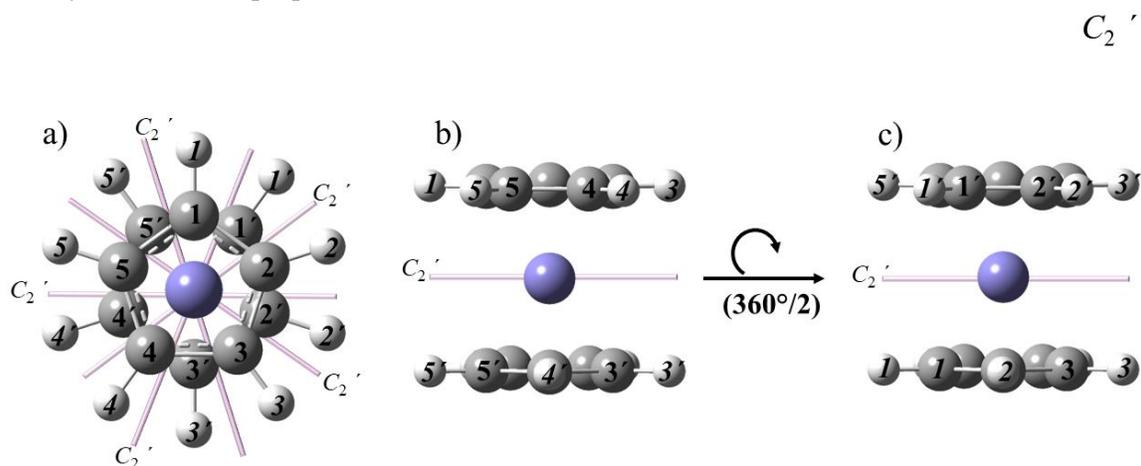
**Ilustración 6.** Centro de inversión para los metalocenos  $D_{5d}$  donde se indica en verde el centro de inversión ( $i$ ), en rojo se muestran los vectores del sistema coordenado  $(x_j, y_j, z_j)$  y en azul marino el sistema coordenado  $(-x_j, -y_j, -z_j)$ .

### Un eje principal $C_5$



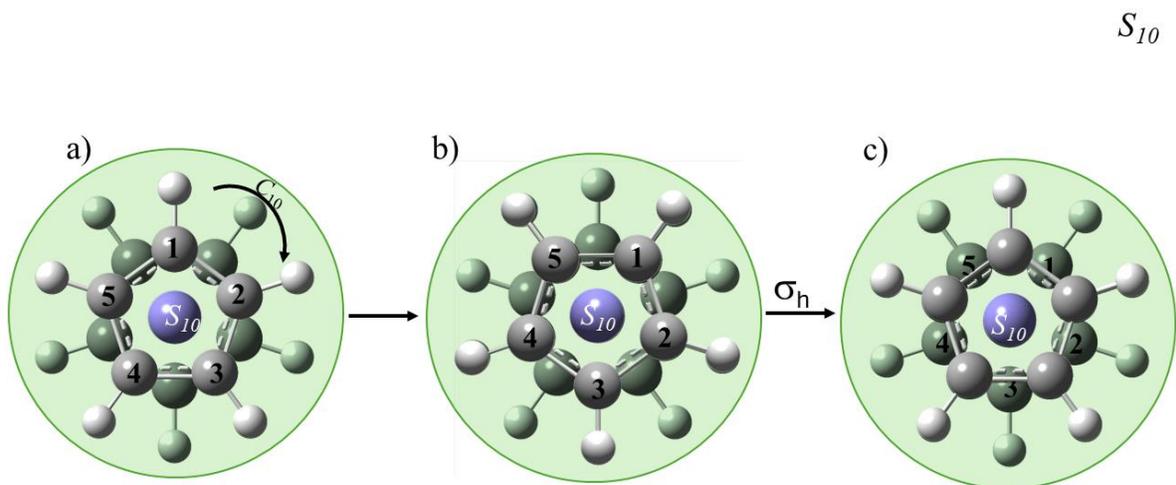
**Ilustración 7.** Eje de rotación propios y rotación propia de los metalocenos  $D_{5d}$  a) Eje  $C_5$  ( $72^\circ$ ) b)  $C_5^2$  ( $(72^\circ)^2$ ).

Cinco ejes de rotación propios  $C_2'$

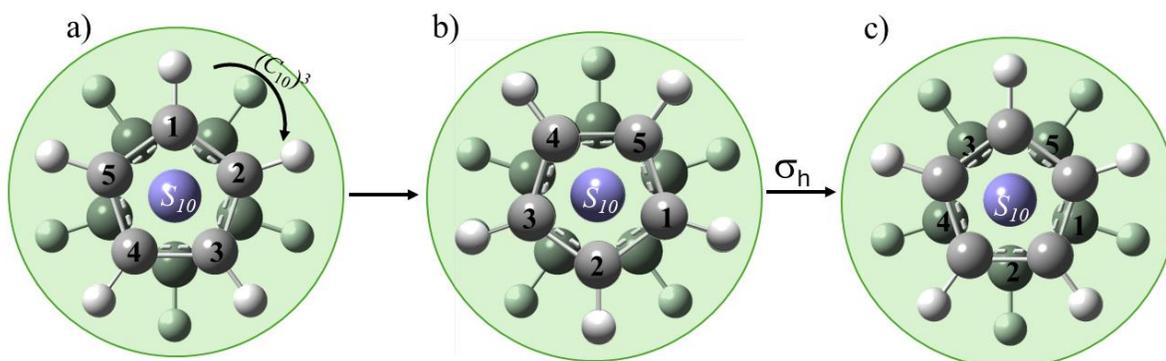


**Ilustración 8** Ejes de rotación propios y rotación propia de los metalocenos  $D_{5d}$  a) Vista frontal de los 5 ejes  $C_2'$  ( $180^\circ$ ) b) Vista lateral inicial de la molécula c) Vista lateral final de la molécula. Dónde el apóstrofo indica el sentido de la rotación (sobre el eje coordinado y).

Un eje impropio sobre el eje principal  $C_5$

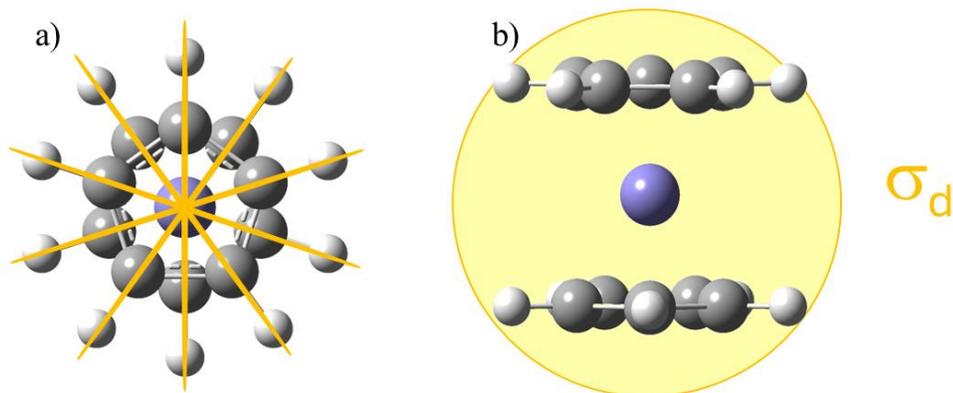


**Ilustración 9.** Eje de rotación impropios ( $S_{10}$ ) y rotación impropia de los metalocenos  $D_{5d}$  vista frontal de la molécula. a) Configuración inicial. b) Configuración posterior a la rotación. c) Configuración final donde  $S_{10}$  es equivalente a  $C_{10}$  ( $36^\circ$ ) y un plano de reflexión ( $\sigma_h$ ) perpendicular al eje.



**Ilustración 10.** Eje de rotación impropios ( $S_{10}^3$ ) y rotación impropia de los metalocenos  $D_{5d}$ , vista frontal de la molécula. a) Configuración inicial b) Configuración posterior a la rotación. c) Configuración final donde  $S_{10}^3$  es equivalente a  $C_{10}^3$  y un plano de reflexión ( $\sigma_h$ ) perpendicular al eje.

*Planos reflexión  $\sigma_d$*

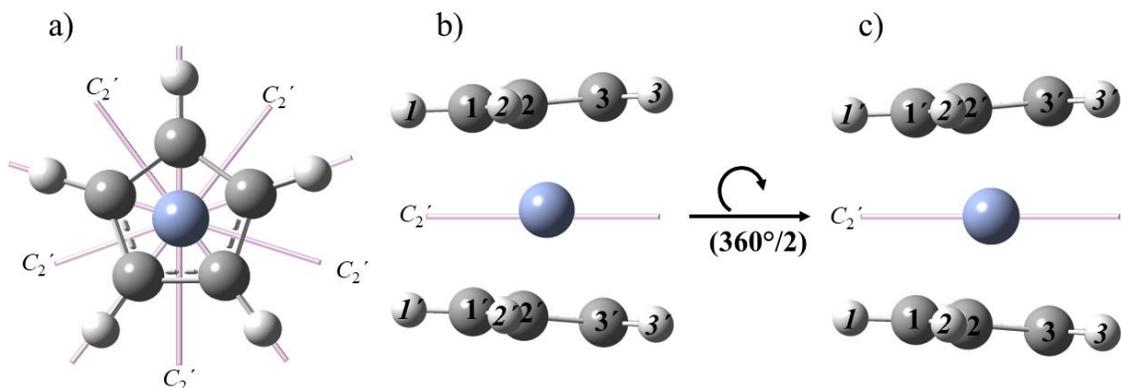


**Ilustración 11.** Planos de reflexión ( $\sigma_d$ ) para metalocenos  $D_{5d}$  a) Vista frontal de los 5 planos  $\sigma_d$  b) Vista lateral del plano  $\sigma_d$ .

### 7.1.3 Elementos y operaciones de simetría del grupo puntual $C_{2v}$

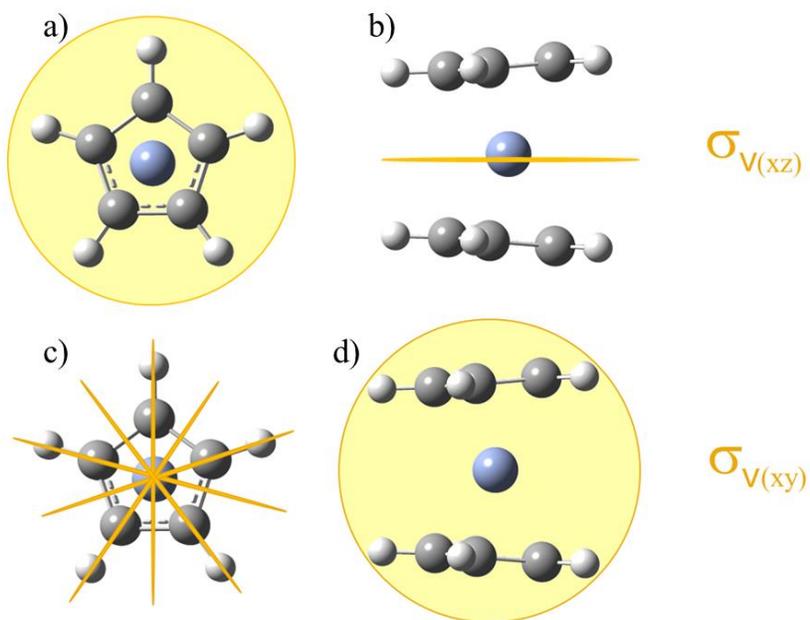
Cinco ejes de rotación propios  $C_2$

$C_2'$



**Ilustración 12.** Ejes de rotación propios y rotación propia de los metalocenos  $C_{2v}$  a) Vista frontal de los 5 ejes  $C_2'$  ( $180^\circ$ ) b) Vista lateral inicial de la molécula c) Vista lateral final de la molécula. Dónde el apóstrofo indica el sentido de la rotación (sobre el eje coordenado y).

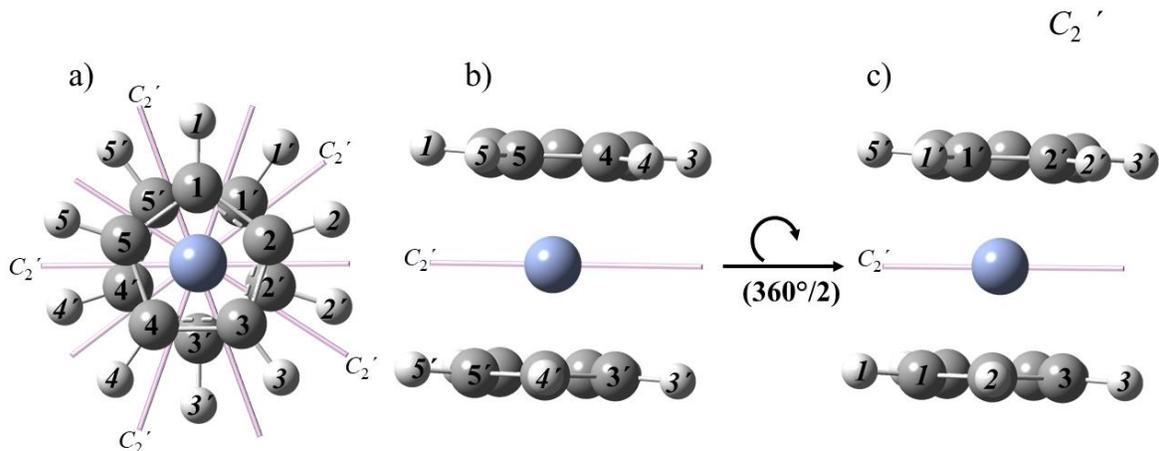
Planos de reflexión  $\sigma_v$



**Ilustración 13.** Planos de reflexión ( $\sigma_v$ ) para metalocenos  $C_{2v}$  a) Vista frontal del plano  $\sigma_{v(xz)}$  b) Vista lateral del plano  $\sigma_{v(xz)}$  c) Vista frontal de los 5 planos  $\sigma_{v(xy)}$  d) Vista lateral del plano  $\sigma_{v(xy)}$ .

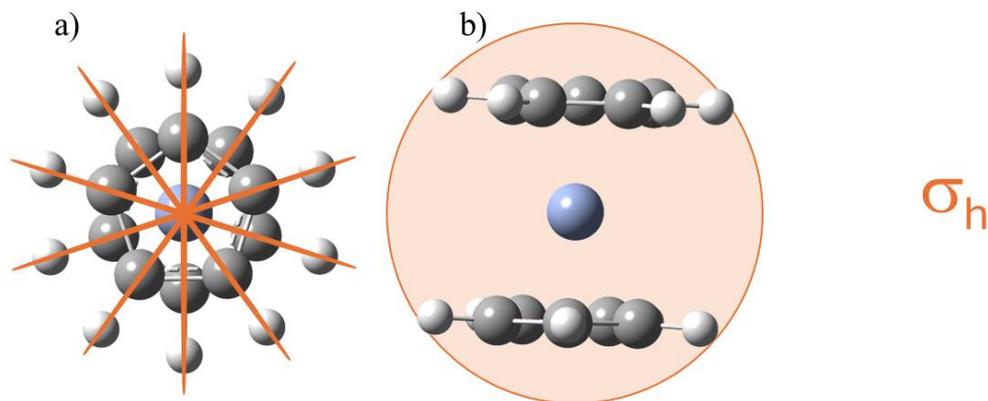
### 7.1.4 Elementos y operaciones de simetría del grupo puntual $C_{2h}$

Cinco ejes de rotación propios  $C_2'$



**Ilustración 14.** Ejes de rotación propios y rotación propia de los metalocenos  $C_{2h}$  a) Vista frontal de los 5 ejes  $C_2'$  ( $180^\circ$ ) b) Vista lateral inicial de la molécula c) Vista lateral final de la molécula. Dónde el apóstrofo indica el sentido de la rotación (sobre el eje coordinado y).

Planos reflexión  $\sigma_h$



**Ilustración 15.** Planos de reflexión ( $\sigma_h$ ) para metalocenos  $C_{2h}$ . a) Vista frontal de los 5 planos  $\sigma_h$ . b) Vista lateral del plano  $\sigma_h$ .

## 7.2 Construcción de la matriz Z

### 7.2.1 Matriz Z para la simetría $D_{5h}$ para ferroceno

```
%chk=Ferroceno.chk
%nproc=8
%Mem=8GB
# opt(z-matrix) freq blyp 6-31+G(d,p) symmetry(follow) SCF(maxcycle=999)
iop(2/16=2)
```

Title

```
0 1
Fe
X 1 1.0
X 1 ring 2 90.0
X 1 ring 2 90.0 3 180.0
X 1 1.0 3 90.0 2 72.0
X 1 1.0 3 90.0 2 144.0
X 1 1.0 3 90.0 2 -144.0
X 1 1.0 3 90.0 2 -72.0
C 3 rc 1 90.0 2 0.0
C 3 rc 1 90.0 5 0.0
C 3 rc 1 90.0 6 0.0
C 3 rc 1 90.0 7 0.0
C 3 rc 1 90.0 8 0.0
C 4 rc 1 90.0 2 0.0
C 4 rc 1 90.0 5 0.0
C 4 rc 1 90.0 6 0.0
C 4 rc 1 90.0 7 0.0
C 4 rc 1 90.0 8 0.0
H 9 rh 2 ah 1 180.0
H 10 rh 5 ah 1 180.0
H 11 rh 6 ah 1 180.0
H 12 rh 7 ah 1 180.0
H 13 rh 8 ah 1 180.0
H 14 rh 2 ah 1 180.0
H 15 rh 5 ah 1 180.0
H 16 rh 6 ah 1 180.0
H 17 rh 7 ah 1 180.0
H 18 rh 8 ah 1 180.0

ring 1.9
rc 1.39
rh 1.06
ah 93.2
```

## 7.2.2 Matriz Z para la simetría $D_{5d}$ para ferroceno

```
%chk=Ferroceno.chk
%nproc=8
%Mem=8GB
# opt(z-matrix,vtight) int=ultrafine freq blyp 6-31+G(d,p)
symmetry(follow) SCF(maxcycle=999) iop(2/16=2)
```

Title

```
0 1
Fe
X 1 1.0
X 1 ring 2 90.0
X 1 ring 2 90.0 3 180.0
X 1 1.0 3 90.0 2 72.0
X 1 1.0 3 90.0 2 144.0
X 1 1.0 3 90.0 2 -144.0
X 1 1.0 3 90.0 2 -72.0
C 3 rc 1 90.0 2 36.0
C 3 rc 1 90.0 5 36.0
C 3 rc 1 90.0 6 36.0
C 3 rc 1 90.0 7 36.0
C 3 rc 1 90.0 8 36.0
C 4 rc 1 90.0 2 0.0
C 4 rc 1 90.0 5 0.0
C 4 rc 1 90.0 6 0.0
C 4 rc 1 90.0 7 0.0
C 4 rc 1 90.0 8 0.0
H 9 rh 10 126.0 13 -180.0
H 10 rh 11 126.0 9 -180.0
H 11 rh 12 126.0 10 -180.0
H 12 rh 13 126.0 11 -180.0
H 13 rh 9 126.0 12 -180.0
H 14 rh 15 126.0 18 180.0
H 15 rh 16 126.0 14 180.0
H 16 rh 17 126.0 15 180.0
H 17 rh 18 126.0 16 180.0
H 18 rh 14 126.0 17 180.0

ring 1.9
rc 1.39
rh 1.06
```

### 7.2.3 Matriz Z para la simetría $C_{2v}$ para cobaltoceno

```
%chk=Cobaltoceno.chk
%nproc=4
%Mem=8GB
# opt(z-matrix, vtight) int=ultrafine freq B3lyp 6-31+G(d,p)
symmetry(follow) SCF(maxcycle=999) iop(2/16=2)
```

Title

```
0 2
Co
X 1 B1
X 1 B1 2 A1
C 2 B2 1 A2 3 D1
C 2 B2 1 A2 4 D2
C 2 B2 1 A2 5 D2
C 2 B2 1 A2 6 D2
C 2 B2 1 A2 7 D2
H 4 B3 2 A1 1 D1
H 5 B3 4 A3 9 D1
H 6 B3 5 A3 10 D1
H 7 B3 6 A3 11 D1
H 8 B3 7 A3 12 D1
C 3 B2 2 A2 4 D1
C 3 B2 2 A2 14 D2
C 3 B2 2 A2 15 D2
C 3 B2 2 A2 16 D2
C 3 B2 2 A2 17 D2
H 14 B3 4 A2 9 D1
H 15 B3 14 A3 19 D1
H 16 B3 15 A3 20 D1
H 17 B3 16 A3 21 D1
H 18 B3 17 A3 22 D1

B1 1.9
A1 179.0
B2 1.39
A2 90.0
D1 0.0
D2 72.0
B3 1.06
A3 126.0
```

## 7.2.4 Matriz Z para la simetría $C_{2h}$ para cobaltoceno

```
%chk=Cobaltoceno.chk
%nproc=8
%Mem=8GB
# opt(z-matrix, vtight) int=ultrafine freq blyp 6-31+G(d,p)
symmetry(follow) SCF(maxcycle=999) iop(2/16=2)
```

Title

```
0 2
Co
X 1 ring
X 1 ring 2 180.0
C 2 rc 1 90.0 3 180.0
C 2 rc 4 72.0 1 90.0
C 2 rc 5 72.0 1 90.0
C 2 rc 6 72.0 1 90.0
C 2 rc 7 72.0 1 90.0
C 3 rc 1 90.0 3 36.0
C 3 rc 9 72.0 1 90.0
C 3 rc 10 72.0 1 90.0
C 3 rc 11 72.0 1 90.0
c 3 rc 12 72.0 1 90.0
H 4 rh 5 126.0 8 -180.0
H 5 rh 6 126.0 4 -180.0
H 6 rh 7 126.0 5 -180.0
H 7 rh 8 126.0 6 -180.0
H 8 rh 4 126.0 7 -180.0
H 9 rh 10 126.0 13 -180.0
H 10 rh 11 126.0 9 -180.0
H 11 rh 12 126.0 10 -180.0
H 12 rh 13 126.0 11 -180.0
H 13 rh 9 126.0 12 -180.0

ring 1.9
rc 1.39
rh 1.06
```

### 7.3. Participación en congresos

*El Comité Nacional de la*

## **Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica**

XXI REUNION MEXICANA DE FISISICOQUIMICA TEORICA

Otorga la presente



A: Hernández Hernández Ana Eugenia (a), Valencia Enriquez Ricardo (a), Nivón Ramírez Didier (a), Ramos Peña Angélica Estrella (b), Gómez Balderas Rodolfo (a)

Por su participación en la XXI RMFQT con el trabajo “Efecto de los sustituyentes (-NH<sub>2</sub> y -NO<sub>2</sub>) sobre la estructura electrónica de metalocenos”, ocurrida en Pachuca, Hidalgo del 9 al 11 de noviembre de 2023

Dr. Julián Cruz Borbolla  
UAEH

Comité Local de la RMFQT

Dr. Joaquín Barroso Flores  
UNAM

Comité Nacional de la RMFQT