



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

Propiedades Electrónicas y Estructurales e Interacción
Metal-Ligante de Complejos de $Fe_n(Benceno)_m$.

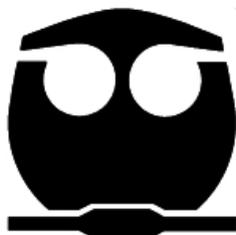
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A

OSCAR GONZÁLEZ ANTONIO



México, D.F

Diciembre 2009.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente: FRANCISCO MIGUEL CASTRO MARTÍNEZ

Vocal: TORVALD GERMUND AXEL HÖJER FRANZEN

Secretario: FERNANDO COLMENARES LANDÍN

1^{er} Suplente: GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO

2^{do} Suplente: JORGE MORGADO MORENO

Sitio donde desarrollo la tesis:

Laboratorio de cómputo, Departamento de Física y Química Teórica

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

ASESOR: Dr. Francisco Miguel Castro Martínez

SUSTENTANTE: Oscar González Antonio

A DIOS, POR REGALARME CADA DÍA, DESDE EL 23 DE AGOSTO DE 1985 HASTA EL...

AGRADECIMIENTOS (Por orden de aparición)

Quiero aclarar que si llego a olvidar mencionar a alguien en esta sección, es por una de 3 razones: el agradecimiento se sobre entiende, mi memoria (que ya no es la de antes) cometió una ligera pifia al momento de escribir estas líneas o bien no tenía nada que agradecer. Las conjeturas corren por cuenta de quien lea esta página.

A mis padres: Emilio y Rosalba, por darme la vida y llenarme de su cariño, apoyo y consejos. No hubiera logrado nada sin ustedes.

A mis hermanos: Jonathan y Emilio, por apoyarme y acompañarme en mi trayecto por la vida. A Xavier, Ulises y Carlos por ser otra tercia de hermanos.

A mi tía Rosa María, quien ha estado ahí para apoyarme a mi y a mi familia tanto en los mejores como en los peores momentos.

A mi abuela Ma. Guadalupe Canchola (QEPD). Aquí las palabras sobran.

A mi abuela Angelina Antonio, quien aunque lejos, me tiene siempre presente en su memoria y en sus plegarias. ¡Al parecer todas llegaron a su destino!

A los grandes amigos de la PREPA 6: Bruno, Víctor, Ignacio, Alfredo y Sergio, quienes me ayudaron a definir mi carácter y mi forma de ser así como la persona que quería ser y que soy (cualquier reclamo, dirigirse con ellos).

A la gente del GRUPO 8 del Primer Semestre, Gen. 2005 (Ahiram, Angélica, Karla, Sol, Ricardo, Edgar, Mauricio, Paola, Lizbeth y Adriana), por ayudarme a redefinir mi concepto de amistad y por haber hecho fácil la transición del primer semestre de la carrera.

A la “Banda de las Donas”: Jessica, Frida, Jimena, Cristóbal, César, Edgar, Daniel, Fernando, Jared, Mario, Carlos, Yamanqui, Felipe, Héctor y Josué, por su amistad y por haberme soportado por 5 años. Son una de las razones por las que ir a la Facultad, nunca dejó de valer la pena.

A los Químicos de la Generación 2005: Ana, Mayeli, Carolina, Diana, Aura, Olivia, Rosalba, Hugo, Víctor y Samantha, por brindarme su amistad y confianza. No imagino el camino y sin haberlo recorrido junto a ustedes.

A Citlali, Sandra, Angélica, Roció, Susana, en fin, toda su banda de amigas y demás personas que como no son Q's les dedico un párrafo extra.

A los profesores: César Rincón, Octavio Reyes, Alain Queré, Raymundo Cea, Jorge Cárdenas, Miguel Castro, Fernando León, Federico del Río, Blas Flores y José Manuel

Méndez por concederme el honor de ser su alumno y en algunos casos su amigo. Son los mejores profesores que he tenido.

Al Dr. Jorge Benítez, al Dr. Alfredo Guevara y al Q. Israel Valencia por toda su ayuda y sus consejos durante mi estancia en Química Teórica para la realización de mi tesis.

A los miembros del jurado: Dr. Hermund Höjer, Dr. Fernando Colmenares, Dr. Gustavo Tavizón, Dr. Jorge Morgado y Dr. Miguel Castro, por su valioso tiempo, atinados consejos e invaluable ayuda, brindados en la elaboración y revisión de mi tesis.

Un agradecimiento especial a mi asesor: Dr. Miguel Castro por su confianza, amistad y paciencia, durante el año y medio que me llevó la realización de esta tesis.

A la DGAPA-UNAM (proyecto PAPIIT IN-102308) y al CONACyT (proyecto 103057), por el apoyo financiero durante la conclusión de mis estudios de licenciatura y la elaboración de mi tesis.

A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO por permitirme ingresar a sus aulas y formar parte de ella. Es el honor más grande que se me ha concedido en la vida.

A todos los compañeros caídos en combate.

ÍNDICE

	Página
Primera Parte	9
1. Introducción.....	10
2. Antecedentes.....	11
2.1. El trasfondo experimental y los estudios teóricos.....	11
3. Objetivos.....	17
4. Metodología.....	18
Segunda Parte	20
5. El cúmulo de Fe(Benceno).....	21
5.1. Propiedades estructurales y energéticas.	21
5.1.1. La estructura del estado basal.....	21
5.1.2. La estructura para el complejo [Fe(Benceno)] [±]	21
5.1.3. Potencial de ionización y afinidad electrónica.....	24
5.1.4. Energías de unión.....	25
5.2. Propiedades electrónicas y magnéticas.....	26
5.2.1. Distribución de cargas en el cúmulo neutro.....	26
5.2.2. Distribución de cargas en las formas iónicas del cúmulo.....	27
5.2.3. Momentos dipolares y momentos magnéticos.....	27
5.2.4. Los modos vibracionales en IR, del cúmulo de Fe(Benceno) y de sus formas iónicas.....	28
5.3. Representación de orbitales moleculares.....	33
5.3.1. Los orbitales frontera de la especie neutra Fe(Benceno) y de las formas iónicas [Fe(Benceno)] [±]	33
5.3.2. La brecha energética entre los orbitales frontera de la especie neutra y de sus formas iónicas.....	36
6. El cúmulo de Fe(Benceno) ₂	37
6.1. Propiedades estructurales y energéticas.....	37
6.1.1. La estructura del estado basal.....	37
6.1.2. La estructura para el complejo [Fe(Benceno) ₂] [±]	41
6.1.3. Potencial de ionización y afinidad electrónica.....	44

	Página
6.1.4. Energías de unión.....	46
6.2. Propiedades electrónicas y magnéticas.....	48
6.2.1. Distribución de cargas en el cúmulo neutro.....	48
6.2.2. Distribución de cargas en las formas iónicas del cúmulo.....	49
6.2.3. Momentos dipolares y momentos magnéticos.....	50
6.2.4. Los modos vibracionales en IR, del cúmulo de Fe(Benceno) ₂ y de sus formas iónicas.....	52
6.3. Representación de orbitales moleculares.....	63
6.3.1. Los orbitales frontera de la especie neutra Fe(Benceno) y de las formas iónicas [Fe(Benceno) ₂] [±]	63
6.3.2. La brecha energética entre los orbitales frontera de la especie neutra y de sus formas iónicas.....	65
Tercera Parte	67
7. El cúmulo de Fe ₂ (Benceno).....	68
7.1. Propiedades estructurales y energéticas.....	68
7.1.1. La estructura del estado basal.....	68
7.1.2. La estructura para el complejo [Fe ₂ (Benceno)] [±]	71
7.1.3. Potencial de ionización y afinidad electrónica.....	74
7.1.4. Energías de unión.....	78
7.2. Propiedades electrónicas y magnéticas.....	79
7.2.1. Distribución de cargas en el cúmulo neutro.....	79
7.2.2. Distribución de cargas en las formas iónicas del cúmulo.....	81
7.2.3. Momentos dipolares y momentos magnéticos.....	82
7.2.4. Los modos vibracionales en IR, del cúmulo de Fe ₂ (Benceno) y de sus formas iónicas.....	83
7.3. Representación de orbitales moleculares.....	90
7.3.1. Los orbitales frontera de la especie neutra Fe ₂ (Benceno) y de las formas iónicas [Fe ₂ (Benceno)] [±]	90
7.3.2. La brecha energética entre los orbitales frontera de la especie neutra y de sus formas iónicas.....	93

	Página
8. El cúmulo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$	95
8.1. Propiedades estructurales y energéticas.	95
8.1.1. La estructura del estado basal.....	95
8.1.2. La estructura para el complejo $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^\ddagger$	97
8.1.3. Potencial de ionización y afinidad electrónica.....	106
8.1.4. Energías de unión.....	106
8.2. Propiedades electrónicas y magnéticas.....	113
8.2.1. Distribución de cargas en el cúmulo neutro.....	113
8.2.2. Distribución de cargas en las formas iónicas del cúmulo.....	116
8.2.3. Momentos dipolares y momentos magnéticos.....	117
8.2.4. Los modos vibracionales en IR, del cúmulo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$ y de sus formas iónicas.....	118
8.3. Representación de orbitales moleculares.....	127
8.3.1. Los orbitales frontera de la especie neutra $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$ y de las formas iónicas $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^\ddagger$	127
8.3.2. La brecha energética entre los orbitales frontera de la especie neutra y de sus formas iónicas.....	131
Cuarta Parte	133
9. Conclusiones.....	134
10. Apéndice A.....	138
11. Bibliografía.....	139

PRIMERA PARTE.
**Sobre las investigaciones en cúmulos de átomos de hierro y sus complejos
ligados a benceno.**

1. Introducción.

La investigación que se llevó a cabo, consistió en el estudio de las interacciones metal-ligante presentes entre cúmulos pequeños de hierro (Fe_n ; $n = 1, 2$) y benceno.

Aunque de manera formal se define cúmulo como: “todo compuesto que contiene dos o más átomos de metales enlazados a otros fragmentos y entre sí” (definición propuesta por Cotton en 1964 y presentada en el libro de Crabtree [29]), en la mayoría de los trabajos realizados sobre este tema, se integra el estudio del átomo de hierro de manera aislada o en forma de complejo. Aunque los compuestos estudiados presentados en la SEGUNDA PARTE de esta tesis, de manera formal no se pueden considerar cúmulos, por extensión, en este trabajo ocasionalmente se le llamará así. Los nombres de cúmulo y complejo se usarán casi indistintamente para nombrar a las especies estudiadas, pero manteniendo en consideración que aunque todos los compuestos son cúmulos, solo aquellos de los que se habla en la TERCERA PARTE del presente trabajo, pueden ser llamados “cúmulos” de manera formal.

El estudio se realizó usando la Teoría de Funcionales de Densidad (TFD), específicamente, el método computacional BPW91/6-311++G(2d,2p). Los resultados indican que el estado basal para el complejo Fe-(benceno) presenta una estructura con una simetría relativamente alta (generando una hapticidad de tipo η^6) con una multiplicidad de spin, $M = 3$, la cual es menor en comparación con el átomo de hierro. Cuando una segunda molécula de benceno es adsorbida por el átomo de hierro, preserva una estructura simétrica, con una hapticidad η^6 para cada ligante así como un estado con $M = 3$. Cuando un segundo átomo de hierro se añade al análisis, teniendo entonces, el complejo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$, se pudo determinar un cambio notable en la geometría y en la simetría de cada una de las especies estudiadas. Este complejo, cuyo estado basal presentó una multiplicidad de spin $M = 3$ y una geometría que se denomina perpendicular (aunque dadas las repulsiones electrónicas, sufre una ligera inclinación que hace que quede un ángulo de menos de 90°), mantiene la hapticidad η^6 en el único átomo coordinado al ligante. En el caso de los complejos del tipo $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$, se obtuvieron resultados muy disímiles en cuanto a las geometrías adoptadas por las especies

calculadas. El estado basal correspondió a una estructura de tipo Paralela con $M = 5$ la cual no presentaba una simetría muy alta. Ambos átomos de hierro del cúmulo presentan la misma hapticidad: η^1 para el ligante superior y η^2 para el ligante inferior. Las correspondientes especies iónicas monocargadas para cada complejo de estado basal fueron también estudiadas junto con sus propiedades termodinámicas como los potenciales adiabáticos de ionización (PIs), las afinidades electrónicas adiabáticas (AEs) y las energías de unión (E_u s). Estos parámetros probaron estar en cercano acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente y reportados en la literatura [1, 2, 3]. Algunas propiedades como el momento dipolar y el momento magnético varían cuando el átomo de hierro o el cúmulo de Fe_2 reaccionan con las moléculas de ligante. Además se llevaron a cabo los análisis vibracionales, determinando los espectros teóricos de IR para cada especie de importancia. Esto último, con el fin de estudiar que le pasa al anillo de benceno al estar coordinado con el hierro, analizando posibles efectos de activación de enlaces C-C y C-H.

Algo que vale la pena señalar, es que a manera de calibración del método de cálculo empleado el trabajo que aquí se reporta, se llevaron a cabo algunos cálculos adicionales, importantes para la estimación de los parámetros termodinámicos (PI, AE y E_u). Debido a que no forman parte central de lo que se intenta reportar en la presente tesis, se incluyen al final del trabajo en el **Apéndice A**. En éste, se incluyen las características estructurales (calculadas y experimentales) del anillo de benceno (el ligante empleado a lo largo de la investigación), las propiedades del átomo de hierro y el cúmulo de Fe_2 junto con los parámetros termodinámicos de PI y AE para ambas especies. Adicionalmente, se reporta en dicha sección, la frecuencia de vibración para el dímero Fe_2 y para sus formas iónicas monocargadas. Se señalan los valores, tanto calculados como experimentales, verificando así, que la forma en que trabaja el método computacional elegido provee de buenos resultados, en acuerdo con lo obtenido en experimentos, reportado en la literatura.

2. Antecedentes.

2.1. El trasfondo experimental y los estudios teóricos.

Los cúmulos de metales de transición presentan propiedades estructurales, magnéticas, electrónicas y catalíticas que resultan inusuales cuando se comparan con el cristal del metal o con los átomos individuales. Estas propiedades dependen finalmente, de la estructura electrónica que presente cada cúmulo. Hablando de forma particular, los cúmulos pequeños de tipo Fe_n exhiben propiedades magnéticas muy superiores a las presentadas por el grueso del metal (superparamagnetismo), debido a una distribución del momento magnético, diferente y mayor en magnitud para cada átomo.

De forma reciente, diversos grupos de investigación alrededor del mundo, han realizado estudios experimentales sobre el comportamiento de estos cúmulos, utilizando técnicas de vaporización láser que consisten en la aplicación de un haz láser de alta energía sobre una superficie metálica (lámina, disco, tubo, etc.) hasta que el material se vaporice. Una vez en estado gaseoso, los átomos se agrupan para dar paso a la formación de los cúmulos. Estos cúmulos pueden ser desde 2 átomos (incluyendo, por supuesto, al átomo solo), hasta algunos cientos. Dada la alta energía que se proporciona, los cúmulos se generan en forma de iones. Al ser moléculas cargadas, se pasan a un sistema acoplado de espectrometría de masas para su caracterización y su estudio. Si lo que se desea es la formación de un complejo, lo que se hace antes de pasar la corriente gaseosa al espectrómetro de masas, es someter a ese gas de cúmulos de hierro a una segunda corriente gaseosa que se compone del ligante deseado así como de una gas inerte utilizado para enfriamiento. En la actualidad se ha dado un auge en el estudio de este tipo de cúmulos coordinados a ligantes orgánicos. Los resultados experimentales [1] revelan que dependiendo de la posición del metal utilizado, en la tabla periódica, se tienen diferentes tipos de estructuras preferidas, al coordinarse con un ligante.

Para los primeros elementos de configuración 3d: Sc, Ti y V, se prefiere una geometría llamada "sándwich", en dónde un átomo del metal seguido de una

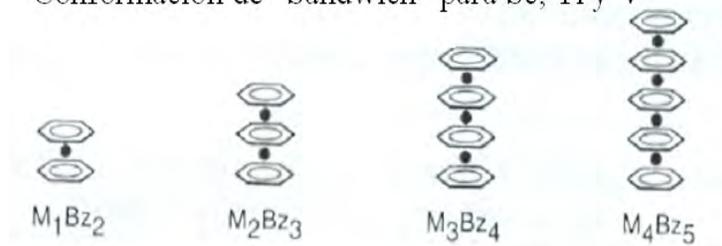
molécula de ligante se coordinan de forma continua, es decir, $\cdot\text{M}\cdot$. Esta propuesta se plantea a partir de una segunda reacción. Es decir, se sintetizan los complejos con un primer ligante (benceno en este caso) y posteriormente se añade un segundo ligante, que en el caso de Kurikawa y colaboradores, es CO [1]. Se propone que si existe una segunda reacción, quiere decir que aún hay átomos de metal libres para la coordinación con CO. Efecto que ocurriría en aquellos complejos de tipo sándwich. Dependiendo la cantidad de átomos libres, 1 ó 2, dada la forma en que se pueden acomodar estos sándwiches, por ejemplo: $\cdot\text{M}\cdot$ ó $\cdot\text{M}\cdot$, será la cantidad de CO que reaccione, ayudando a proponer las estructuras de este tipo.

Por otro lado, elementos como el Fe, Co y Ni, tienden a presentar otro tipo de estructuras denominadas “bola de arroz”, en donde se tiene el cúmulo ya con algunos enlaces metal-metal, rodeado por un número variable de moléculas de ligante. En este caso, la segunda reacción se llevó a cabo con NH_3 , observando que los análisis de espectrometría de masas proponían una estructura de un aducto de tipo B. Por lo que se llegó a una estructura en la que el benceno rodeaba la parte de metal de transición y no permitía la coordinación con otros ligantes. Esto correspondía a las estructuras de tipo “bola de arroz” .

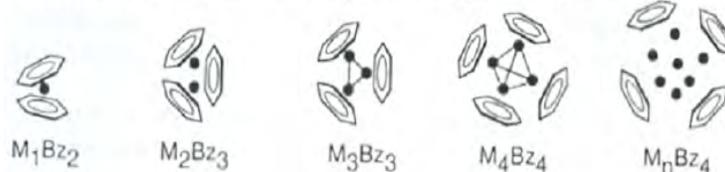
Es importante mencionar que la caracterización experimental de estos complejos, aún hoy en día, sigue siendo una tarea difícil y compleja, ya que al realizarse en presencia de altas energías, es posible que dada la existencia de estados excitados muy cercanos al basal, se formen también estos, dificultando que se pueda tener la total certeza de que se adopta una geometría o la otra.

Es de notar, que mientras en la práctica, la determinación de las características de estos cúmulos se complica por esos estados energéticos cercanos, en el ramo de los estudios teóricos se tienen márgenes de error debidos a los efectos de correlación e intercambio electrónicos, así como de configuraciones electrónicas, que en ocasiones no pueden ser subsanados por los algoritmos del software.

Conformación de “Sandwich” para Sc, Ti y V



Conformación de “Bola de arroz” para Fe, Cu y Ni.



Es precisamente aquí, que radica la importancia de la química cuántica computacional y más que la importancia, la complementariedad que comparte con las técnicas experimentales de análisis. Ya que al tener buenos métodos tanto teóricos como de laboratorio, se puede tener alguna certeza de que los detalles que una rama no pueda explicar, serán resultados confiables de la otra.

Poniendo un ejemplo claro, se tienen los resultados de determinación experimental del potencial de ionización y de la afinidad electrónica del átomo de hierro [1, 4] que sirven para poder comparar los resultados obtenidos por nuestro método. Kurikawa [1] reporta un valor experimental para el PI de 7.87 eV y Salahub [4], para apoyar su trabajo teórico, referencia con respecto a un valor experimental de 7.92 ± 0.01 eV. En esta última referencia, el valor teórico obtenido por Salahub es de 8.46 eV. El método empleado durante la investigación, prueba una buena concordancia con los valores experimentales, ya que arroja un valor teórico de 7.84 eV lo cual entra en un intervalo sumamente admisible. Para la AE, Engelking [6], reporta un valor determinado experimentalmente, de 0.164 ± 0.035 eV y Salahub referencia su trabajo teórico con respecto a un valor de 0.152 ± 0.003 eV. El valor estimado por Salahub en su trabajo, es de 1.19 eV lo cual se aleja demasiado del valor real. En este trabajo, se logra una mejor estimación,

teniendo un resultado de 0.402 eV. Se reconoce que el cálculo de la afinidad electrónica del hierro es un reto para cualquier nivel de teoría debido a que es un valor muy pequeño, convierte incluso un error absoluto pequeño, en un error relativo importante [6]. Además, debido a que no se logra describir de una manera exacta a la función de onda mediante los funcionales de intercambio-correlación, las aproximaciones que se pueden hacer llevan consigo un error relativamente importante cuando se trata con cúmulos pequeños de metales de transición de “capa abierta”. Debido a que los algoritmos utilizados tienen problemas para lidiar con los fenómenos de intercambio en los orbitales degenerados “d”, se tienen dificultades en cuanto a las consideraciones de configuración electrónica cuando se trata de calcular la AE de una de estas especies. Dado esto, se entiende que se tengan ciertos errores, a veces, relativamente grandes al estimar este parámetro termodinámico.

Mediante estudios de espectroscopía fotoelectrónica, se ha logrado caracterizar diversos cúmulos de hierro, proporcionando información sobre AEs de dichas especies. En el ámbito teórico, tanto Salahub [4] como Gutsev [5] realizaron trabajos para estimar características de cúmulos pequeños de hierro, Fe_n , $n = 1-6$; referenciando sus trabajos con las mediciones espectroscópicas.

Nuevamente, como calibración del método de trabajo, se calcularon los PIs y AEs para el cúmulo de Fe_2 , obteniendo los valores de 6.68 eV y 0.90 eV, respectivamente. Los valores experimentales que sirvieron como referencia a Salahub y a Gutsev fueron de 6.32 ± 0.01 eV y 0.904 ± 0.008 eV (en el trabajo de Salahub), respectivamente y por parte de Gutsev, 6.30 ± 0.01 eV y 0.902 ± 0.008 eV, también respectivamente. Vemos que lo que se obtiene por el método propuesto en la presente tesis tiene una concordancia aceptable con el experimento, pudiendo decir que su utilización sería viable para describir las interacciones metal-ligante para los complejos de $Fe_n(\text{Benceno})_m$.

Hablando de estos últimos, también se cuenta con algunos resultados experimentales, aunque no son tantos como se quisiera, ni los hay para todos los complejos que se deseaba estudiar ni para todas las propiedades que se pensaba describir. Por ejemplo, en el aspecto estructural, los estudios hechos por Kurikawa

mediante técnicas de vaporización láser, sugieren las tendencias de formación que se describen al principio de este capítulo.

Mediante estos estudios de caracterización por medio de espectrómetros de masas, tras formar las especies catiónicas en fase gas, se determinan los PIs para diversos cúmulos. Como hablamos del principio de espectrometría de masas, es más común que se puedan caracterizar los cúmulos pequeños y los complejos de cúmulos pequeños, ya que estos tienden a ser más estables, pero, reiterando un poco, la energía utilizada para la formación de estas especies, así como la existencia de estados excitados muy cercanos en energía, dificultan dilucidar por completo la geometría real de los estados de mínima energía.

La determinación de PIs solo ha sido eficaz en algunas especies. Kurikawa reporta valores de PI experimentales para los complejos de $\text{Fe}(\text{Benceno})$ y $\text{Fe}(\text{Benceno})_2$, los cuales concuerdan en buena medida con lo obtenido de forma teórica en este trabajo. Por desgracia, los PIs experimentales para los complejos de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$ y $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$, no han sido reportados en la literatura.

Otro enfoque de investigación experimental realizado sobre las especies catiónicas de algunos cúmulos de metales de transición (MT), es el estudio de sus espectros en la región del IR. En un trabajo del año 2008, Duncan [3] reporta el estudio estructural y espectroscópico para diversos complejos de tipo $\text{MT}(\text{Benceno})_m$. Los resultados presentados en esta tesis para el complejo de $\text{Fe}(\text{Benceno})_2$ concuerdan en buena medida con lo reportado por Duncan.

Siguiendo con los estudios vibracionales, también se tienen determinaciones experimentales, recientes y no tanto, de los modos del ligante estudiado durante el proyecto, el benceno, así como estudios teóricos para poder analizar todas las vibraciones que posee dicha molécula y no solo aquellas que son activas en IR [11-14].

También de forma reciente, Zheng y colaboradores [2], han hecho estudios de espectrometría de masas en aniones de complejos de $\text{Fe}_n(\text{Benceno})_m$, este estudio ayuda a analizar la estabilidad de diversos aniones y conocer su abundancia. Mediante los estudios de espectrometría de masas, se ha llegado a la propuesta de que los complejos de $\text{Fe}_n(\text{Benceno})_m$, donde $m = n + 1$, es probable

que adopten la forma de sándwich de varias capas, mientras que si $m \leq n$, se puede esperar que se adopte una geometría de “bola de arroz”. En este mismo trabajo se presentan resultados de experimentos mediante espectroscopía fotoelectrónica; con lo que se tiene un parámetro de comparación de valores experimentales de AEs para todas las especies aquí estudiadas. Aunque es importante mencionar que también se encuentran discrepancias entre la teoría y el experimento debido a las razones ya expuestas sobre el tratamiento de especies aniónicas.

En algunos de estos trabajos, se incluye una parte de estudios teóricos para complementar las determinaciones experimentales; aunado a esto, se tienen reportes de trabajos que abarcan un gran número de estudios hecho en a los complejos de $MT_n-(Benceno)_m$. Por desgracia, las investigaciones con complejos donde $MT = Fe$ y el enfoque es meramente teórico no son tan abundantes como se quisiera y varían entre los métodos computacionales empleados, lo que hace un poco compleja la comparación **[16-19]**. Aunque los estudios para cúmulos de Fe_n (sin interacción con ligantes) si lo son. No obstante, existen trabajos que sirvieron de guía para poder encausar la investigación que se reporta en esta tesis.

La importancia que tiene el estudio de este tipo de complejos, radica en la gran posibilidad que tienen para emplearse como catalizadores o bien, en la rama de materiales, debido a sus propiedades magnéticas. Hoy en día ya se utilizan los cúmulos de hierro para catalizar la formación de nanotubos de carbono de pared sencilla. Es por esto que se podría extrapolar su uso hacia otras reacciones, coordinando otros ligantes. Esta es la razón de que se traté de comprender a fondo las propiedades estructurales y químicas de todas estas especies, sobre todo aquellas que se coordinan con ligantes orgánicos, ya que la síntesis orgánica ha probado ser un área que en la cual centra su interés la industria.

3. Objetivos.

El objetivo primordial de la presente tesis fue llevar a cabo la descripción de la interacción Metal-Ligante presente en los complejos con la fórmula $Fe_n(\text{Benceno})_m$, $n \leq 2$; $m \leq 2$

El presente trabajo consistió en determinar los estados de mínima energía, así como sus correspondientes especies iónicas monocargadas, determinando características estructurales (conformación espacial, distancias de enlace, etc.), sus características electrónicas (distribución de cargas, momento magnético, momento dipolar, etc.) e incluso algunas propiedades espectroscópicas como son los modos vibracionales IR.

De igual forma, se buscó caracterizar los enlaces químicos en las moléculas estudiadas, para comprobar las características de cada enlace y el tipo de coordinación presente en cada complejo.

Además, se buscó llevar a cabo la representación de los orbitales moleculares frontera, correspondientes a cada especie.

Pretendiendo, con lo anterior, contribuir a explicar las tendencias y resultados que se han reportados en la descripción, tanto teórica como experimental de estos cúmulos.

4. Metodología.

El método empleado en esta investigación, consistió en cálculos de tipo “todos los electrones”, abordados desde la “Teoría de Funcionales de Densidad (TFD)”. Se empleo el funcional de Becke para el intercambio electrónico y el funcional de Perdew-Wang para la descripción de la correlación electrónica. Se decidió el uso de este funcional debido a que otros funcionales existentes, como por ejemplo, el funcional híbrido conocido como B3LYP, fue “calibrado” de tal forma que su uso es ideal para especies que contienen átomos de elementos representativos, es decir, en general se puede trabajar dicho funcional con una confianza plena cuando se trata con especies orgánicas. Sin embargo, cuando se introducen metales de transición en donde los efectos de intercambio y correlación son mucho más importantes, se tiene problemas para la descripción, sobre todo

de la segunda. El funcional BPW91 tiene una buena forma de describir dichos comportamientos en metales de transición, además de que se ha comprobado su utilidad en el estudio de diversas especies de cúmulos pequeños de hierro [5], así como en la descripción de su interacción con algunos hidrocarburos [9]. Aunque hoy en día la utilización del funcional BPW91 se ha descontinuado un poco dada la aparición de algunos otros métodos que pueden llegar a describir de manera más completa las interacciones presentes en los sistemas con metales de transición, estos nuevos funcionales conllevan un costo computacional mucho mayor que el necesario para el método elegido en la realización de esta tesis. El conjunto de funciones orbitales base utilizado para llevar a cabo los cálculos fue el 6-311++G(2d,2p), es decir, (15s11p6d2f)/[10s7p4d2f] para el hierro, (12s6p2d)/[5s4p2d] para el carbono y (6s2p)/[4s2p] para el hidrógeno; empleando el código "Gaussian 03".

No se impusieron barreras de simetría para ninguna de las especies calculadas. Para diferentes estados de spin, se calcularon diversos candidatos estructurales, optimizando las geometrías.

Con estas características se calcularon los estados de menor energía para cúmulos de Fe(Benceno), Fe(Benceno)₂, Fe₂(Benceno), y Fe₂(Benceno)₂, además de sus respectivas formas catiónicas y aniónicas. Para esto, se probaron diferentes arreglos geométricos y multiplicidades para cada caso, con el fin de asegurar que se obtuviera la estructura de más baja energía y no solo de un mínimo local.

Con los resultados obtenidos de los cálculos anteriormente mencionados, se calcularon, el potencial de ionización y la afinidad electrónica en cada caso.

Para poder determinar las energías de unión de los cúmulos estudiados, se calcularon además, los estados basales para el benceno y el átomo de Fe y para la especie de Fe₂

Para el átomo de Fe y los cúmulos, también se calcularon sus respectivas formas catiónicas y aniónicas.

La representación de los orbitales moleculares y el análisis de los modos vibracionales IR, se llevaron a cabo usando la aplicación "GaussView" del paquete de química cuántica "Gaussian 03".

La caracterización de los enlaces químicos fue realizada por medio del paquete denominado "Átomos en moléculas".

SEGUNDA PARTE.

**Los resultados de la investigación y el análisis de estos: complejos con
Fe**

5. El cúmulo de Fe(Benceno).

5.1. Propiedades estructurales y energéticas.

5.1.1. La estructura del estado basal.

De acuerdo a los datos obtenidos a partir de los cálculos llevados a cabo para este cúmulo, se pudo observar que se tiene una estructura de estado basal que consiste en una alta simetría para la cual se tiene una coordinación Fe-C con una hapticidad η^6 . Como se puede ver en la *Figura 1*, se tienen distancias de 2.07 Å. Cabe señalar que para asegurar que se tuviera la estructura de estado basal, se realizaron cálculos en donde se varió la multiplicidad del complejo. Para este cúmulo, se evaluaron las multiplicidades $M = 3, 5$; siendo la primera, la que dio como resultado la geometría de más baja energía estando 0.91 eV (20.96 kcal/mol) debajo de la estructura de multiplicidad 5. La diferencia en las distancias de enlace para estas dos geometrías fue de 0.14 Å, mayor, en el caso de la estructura de multiplicidad 5. Se tiene que notar también, que las distancias $C_{Ar}-C_{Ar}$ tienen una diferencia pequeña de apenas 0.01 Å.

Se puede ver también que al contrario de lo ocurrido para los tipos mencionados de distancias, la longitud de los enlaces $C_{Ar}-H$, se mantienen iguales para ambas geometrías (1.09 Å). Las características geométricas que presenta la molécula en cuestión, son de notar, debido a que en cuestión de coordinación y simetría, no se sufren cambios al pasar a las estructuras catiónica y aniónica.

5.1.2. La estructura para el complejo $[Fe(Benceno)]^{\pm}$.

El caso del catión y del anión de este complejo es interesante debido a que a pesar de que en estas estructuras se tienen diferencias, electrónica y energética importantes, la simetría y las características de coordinación de la molécula permanecen inalteradas. Como se puede observar en la *Figura 2*, se tiene una simetría relativamente alta y una coordinación que indica una hapticidad de tipo η^6 . En el caso de estas estructuras iónicas tenemos que las

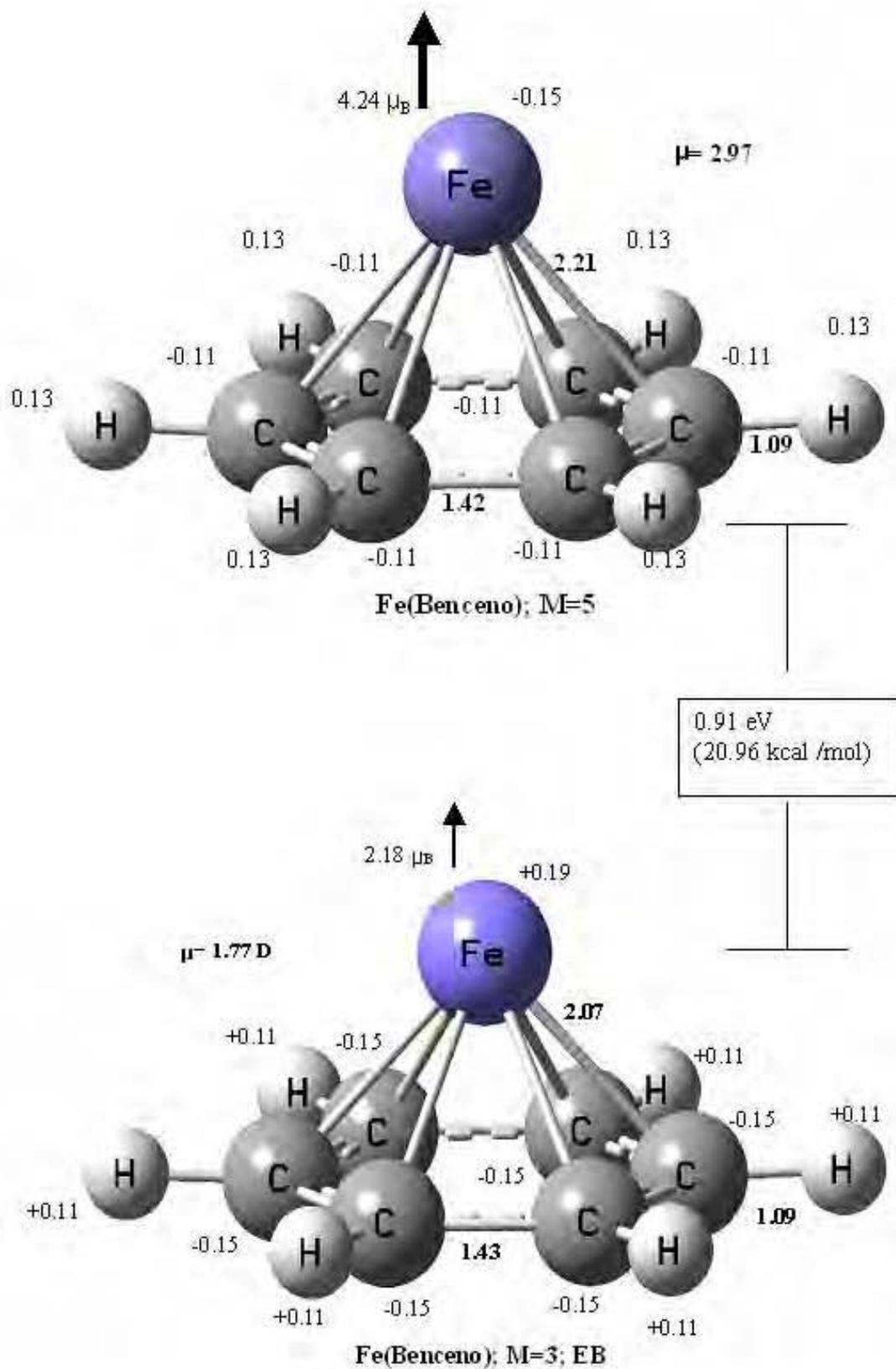


Figura 1. Características estructurales de la especie neutra Fe(Benceno). Se muestran, tanto el estado basal como la estructura del estado excitado con menor diferencia energética

distancias C-Fe, tienen una magnitud de 2.13 Å en el catión y 2.10 Å en el anión. Las distancias $C_{Ar}-C_{Ar}$, son de 1.43 Å tanto en la estructura cargada positivamente como en la contraparte aniónica.

Nuevamente, las distancias $C_{Ar}-H$, se mantienen sin cambio.

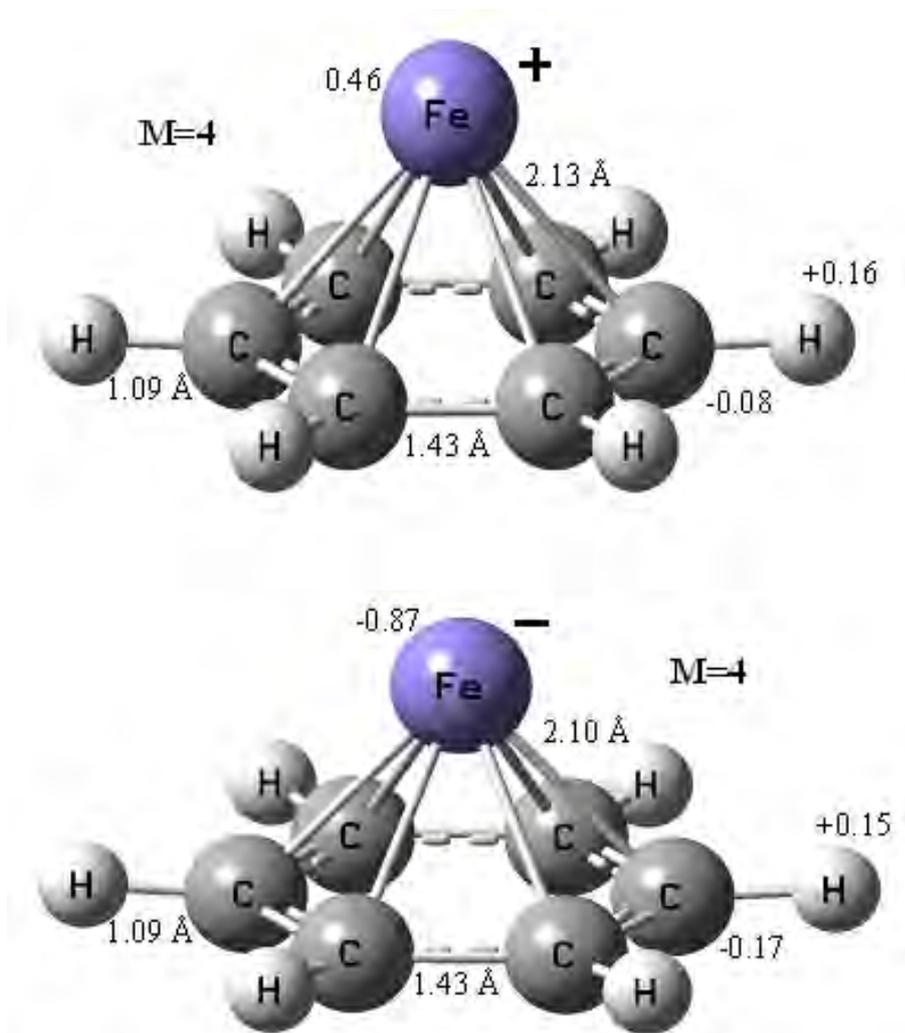


Figura 2. Distribución de cargas y distancias de enlace en las especies iónicas $[Fe(Benceno)]^{\pm}$.

Otro dato importante de considerar es que se determinó que ambas formas iónicas tienen la misma multiplicidad de “spin”, es decir, $M = 4$.

Una vez que se tuvieron bien establecidas las características estructurales, se pudieron analizar los aspectos energéticos para estas moléculas.

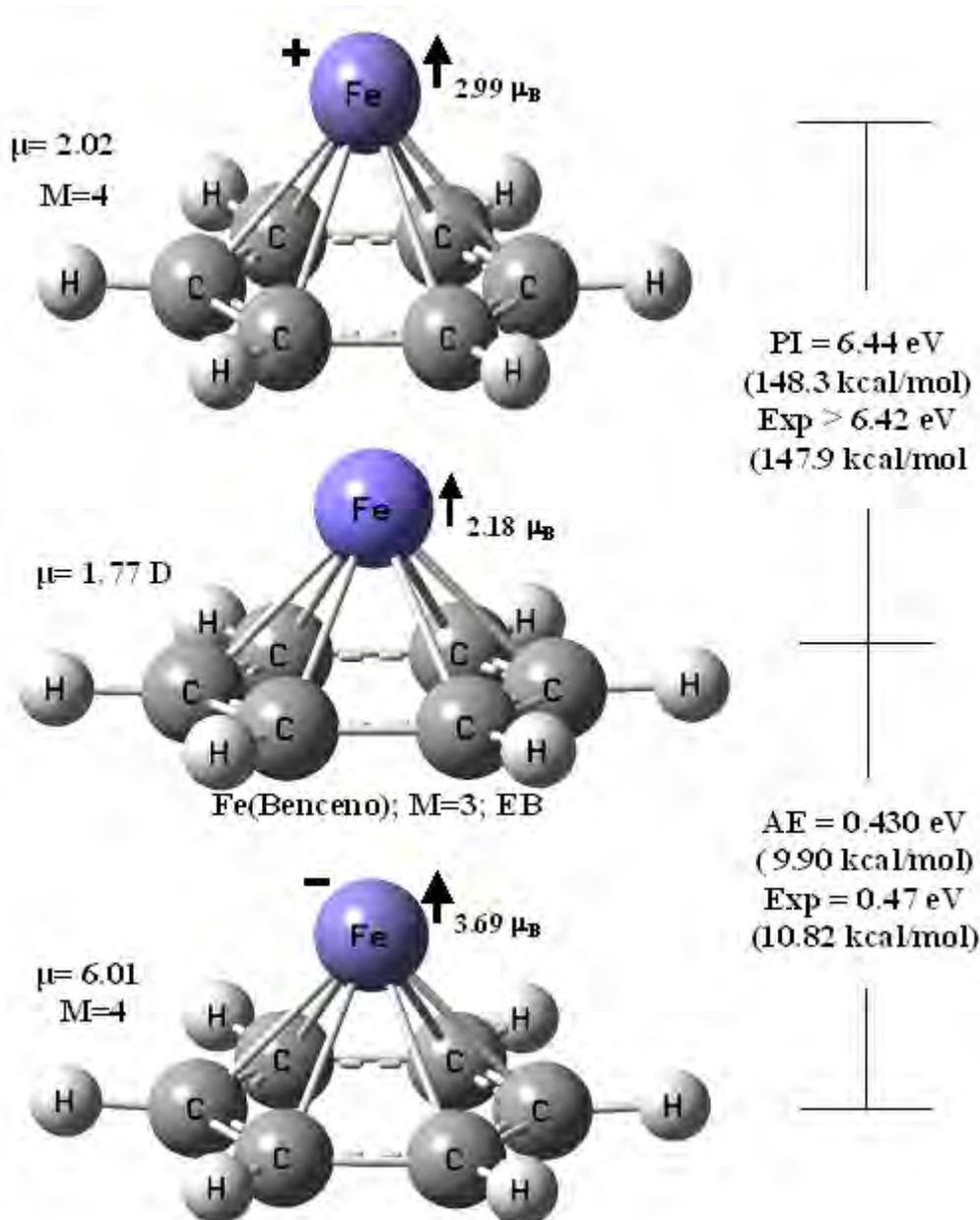


Figura 3. Comparación entre la especie neutra $Fe(Benzene)$ y sus formas $[Fe(Benzene)]^{\pm}$, mostrando además, los valores de los parámetros termodinámicos de PI y AE.

5.1.3. Potencial de ionización y afinidad electrónica.

Encontradas las geometrías más estables para la molécula neutra y las formas iónicas de este primer cúmulo, se procedió a calcular los parámetros de potencial de ionización y afinidad electrónica, ya que son de mucha importancia debido a que de forma experimental, son las formas iónicas las que pueden ser obtenidas, por lo que es importante tener datos que puedan dilucidar como se da dicha transición en la obtención experimental de dichas especies.

También se pueden observar en la *Figura 3*, que los valores de dichos parámetros son de 6.44 eV (148.31 kcal/mol) para el potencial de ionización y

de 0.43 eV (9.90 kcal/mol) en el caso de la afinidad electrónica. Estos valores se encuentran en un intervalo razonable de concordancia con los obtenidos experimentalmente por Kurikawa y colaboradores y Zheng y colaboradores, respectivamente [1, 2]. Se puede decir, entonces, dada esta concordancia, que lo obtenido mediante el modelo teórico aquí presentado es confiable. Lo que lleva a decir también, que las características estructurales obtenidas en el cálculo pueden explicar de manera satisfactoria lo que es necesario saber sobre la estructura de ese cúmulo, y de sus formas iónicas. Cabe mencionar que para el cálculo de estos parámetros, se requirió el uso de las energías de cada molécula con la corrección por “punto cero”.

5.1.4. Energías de unión.

En el aspecto estructural y energético, lo que queda por mencionar de los resultados obtenidos, son las energías de unión. Como vemos en la *Figura 4*, se tienen las reacciones correspondientes a la formación de cada especie. Con esto, se procedió a calcular las energías de unión, tanto para el cúmulo neutro como para sus formas iónicas. Para llevar a cabo dicho cálculo, se utilizaron también, las energías con corrección por “punto cero” de cada especie, es decir, los cúmulos, sus formas catiónica y aniónica, el ión Fe^+ , el anión Fe^- y la molécula de benceno aislada. Se pudo llegar a los siguientes valores: la energía de disociación para el cúmulo neutro es de 1.50 eV (34.54 kcal/mol), para el catión, se tiene una energía de unión de 2.89 eV (66.56 kcal/mol) y por último, para el anión, el valor de esta propiedad es de 1.36 eV (31.32 kcal/mol). Por lo que podemos ver, la forma aniónica tiene la más baja energía de unión de las tres especies de este cúmulo, lo que indica que es la especie que más reactividad presentaría al ser la que posee una fuerza de enlace más baja.

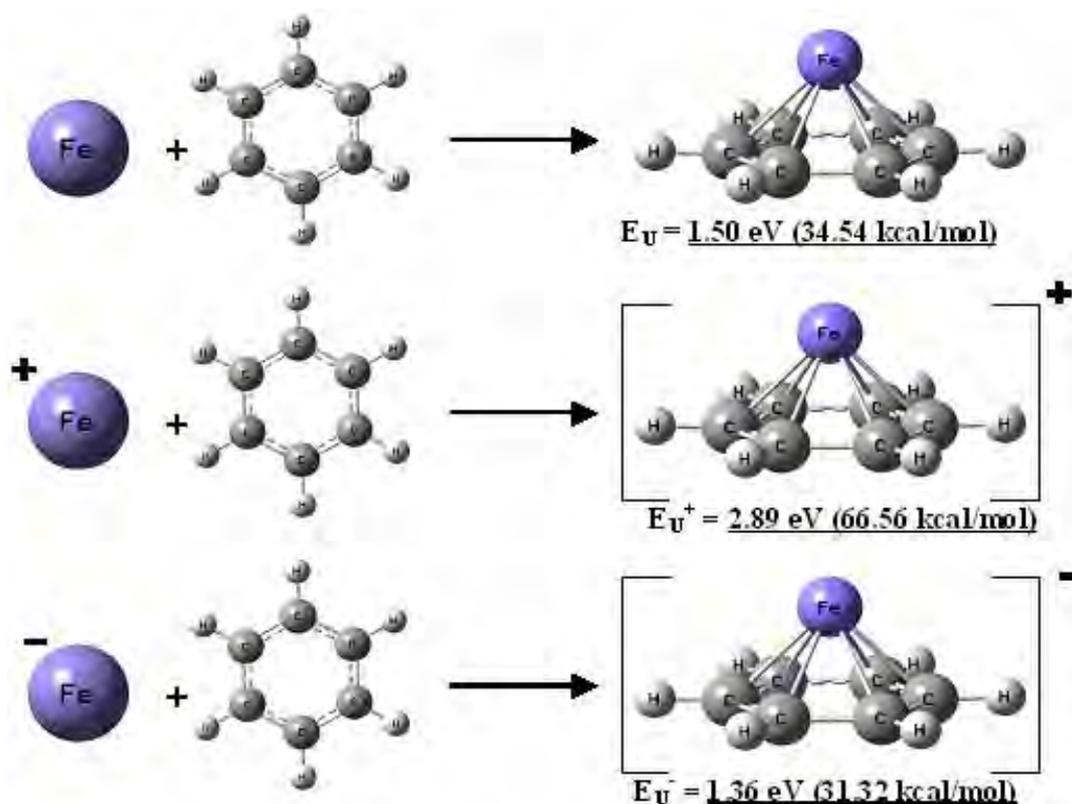


Figura 4. Esquema de las reacciones que describen los procesos mediante los cuales se calcularon las energías de unión de cada especie mencionada en 5.1.4. Se mencionan también, los valores de dichas energías.

5.2. Propiedades electrónicas y magnéticas.

5.2.1. Distribución de cargas en el cúmulo neutro.

Debido a la distribución de la carga en la molécula, es que se tienen valores parciales para ésta, en cada átomo. La molécula, al ser neutra, requiere que la suma de dichas cargas parciales en cada átomo sume un total de cero. Ahora bien, al probar diferentes estados de spin se generaron diferentes distribuciones de carga. Para la geometría de estado basal ($M = 3$), se tienen hidrógenos donando su densidad electrónica para tener una carga parcial, equivalente a una deficiencia de $0.11 e^-$. Este valor es el mismo para todos los protones de la molécula. Los carbonos del ligante, también tienen todos, el mismo valor de carga, el cual es equivalente a -0.15 , lo cual sugiere la existencia de una polaridad importante en el enlace C-H. Por último, el átomo de hierro del cúmulo, es el que posee una diferencia de carga más significativa $0.19 e^-$. Esta distribución de cargas (llamada de Mülliken) cambia al observar lo obtenido para la especie excitada ($M = 5$). En este caso, los protones tienen una deficiencia de $0.13 e^-$, los carbonos una carga parcial equivalente a -0.11

mientras que el hierro de esta molécula excitada tiene carga negativa en vez de positiva como en el estado basal. El valor para esta carga es de -0.15. Es necesario mencionar que estos valores que se mencionaron de distribución de cargas de Mülliken, son valores redondeados a 2 cifras significativas, por lo que la suma, en apariencia podría exceder o no alcanzar la electroneutralidad. Estas distribuciones se encuentran esquematizadas en la *Figura 1*.

5.2.2. Distribución de cargas en las formas iónicas del cúmulo.

Siguiendo con la descripción de las formas iónicas del cúmulo, se encontró que la distribución de cargas de Mülliken de la que hablamos en el caso de la especie neutra, se ve modificada sustancialmente en las formas iónicas. Para el catión, se calcula un exceso de densidad de carga en los protones de la molécula, equivalente a $0.16 e^-$, mientras que para los carbonos se tiene una carga equivalente a -0.08 . Pero lo que es más notable es que para el átomo de Fe del cúmulo, el exceso de carga que se tiene es de $0.46 e^-$. Lo que podemos ver, es que el átomo de hierro es el que soporta el exceso de carga, cuando el proceso de quitar un electrón del cúmulo es llevado a cabo. Es decir, al formar la especie $[\text{Fe}(\text{Benceno})]^+$, la carga formal generada se distribuye de tal manera que prácticamente es el Fe quien la posee (prácticamente se queda con la mitad de la deficiencia de carga generada al abstraer el electrón). En el caso del anión, se tiene que los hidrógenos tienen una deficiencia de carga calculada en $0.15 e^-$. Los carbonos tienen una ganancia de $0.17 e^-$ y el átomo de hierro, acumulando casi en su totalidad la carga adquirida por la ganancia del electrón en ésta especie, tiene un valor de distribución de -0.87 (para una más clara visualización de esto, puede dirigirse a la *Figura 2*).

Podemos entonces, en base a lo anteriormente dicho, que al formarse las especies iónicas del cúmulo, es el átomo de hierro el que soporta la carga del complejo.

5.2.3. Momentos dipolares y momentos magnéticos.

Analizando las *Figuras 1 y 2*, podemos ver que los valores de las propiedades arriba mencionadas, son significativamente variables al pasar de una especie a otra. En el caso de la especie neutra, se tiene un momento

magnético para el átomo de hierro presente en el cúmulo de $2.18 \mu_B$ (esto, para su estado basal de $M = 3$). Mientras que en su estado excitado el momento magnético aumenta hasta $4.26 \mu_B$. Para las especies iónicas se tiene valores de significativamente mayores. El catión tiene un momento magnético equivalente a $2.99 \mu_B$, es decir, prácticamente todas las propiedades magnéticas de la molécula, son conferidas por las propiedades del átomo de hierro. Por otra parte, el anión tiene un valor de momento magnético de $3.68 \mu_B$. Basados en lo mencionado anteriormente, podemos decir que el Fe en el anión es el que presenta mayores propiedades magnéticas de las tres especies.

Es importante retomar brevemente el caso del anión, ya que a pesar de tener una multiplicidad de 4, es decir, 3 electrones desapareados, el momento magnético del átomo de hierro corresponde a un valor mayor a 3; de hecho, muy cercano a 4. Es decir que la presencia del ligante en el cúmulo, hace que el átomo de hierro aumente sus propiedades magnéticas.

En cuanto a los momentos dipolares, también se tienen valores diversos. Por ejemplo, la especie neutra, se puede ver la presencia de una polaridad de apreciable (de $1.77 D$), mientras que si observamos a sus derivados iónicos, nos encontramos con un aumento en la polaridad de dichas moléculas al haber ganado o perdido un electrón. La especie de $[\text{Fe}(\text{Benceno})]^+$ tiene un momento dipolar de $2.02 D$ y la especie aniónica, un momento dipolar con un valor de $6.01 D$, es decir, prácticamente 3 veces más que la especie neutra y la catiónica. Estos valores nos pueden servir como indicadores de la reactividad de estas moléculas, siendo el anión, la especie más reactiva. Este enfoque de propiedades electrónicas, nos ayuda a corroborar lo dicho para las energías de unión, en cuanto a reactividad de las especies derivadas del cúmulo de Fe(Benceno).

5.2.4. Los modos vibracionales en IR, del cúmulo de Fe(Benceno) y de sus formas iónicas.

Como último aspecto por analizar de lo conferido por las propiedades electrónicas de las moléculas calculadas, tenemos que tomar en cuenta los modos vibracionales de las mismas.

Como parte fundamental en el estudio de una molécula, se pueden nombrar si duda, sus aspectos espectroscópicos. El benceno, en su forma libre, tiene propiedades espectroscópicas bien estudiadas; especialmente cuando llegamos a la espectroscopía IR. La molécula de benceno se caracteriza por tener pocos modos vibracionales bien definidos que son activos en este tipo de análisis espectroscópico, por lo que se puede hacer una buena comparación de lo que les ocurre a dichas vibraciones cuando la molécula en cuestión es adsorbida por el átomo de hierro para formar el cúmulo de Fe(Benceno), y por supuesto, lo mismo es aplicable a las especies iónicas del mismo.

En el **APÉNDICE A** se muestra el espectro calculado para el benceno libre. En el se puede observar la presencia de los 4 modos activos en IR que posee dicho compuesto. Aunque la molécula posee 30 vibraciones en IR, debido a la simetría que posee, solo presenta 4 modos activos. Estos modos son: doblamiento C-H fuera del plano (661 cm^{-1}), doblamiento C-H en el plano (1034 cm^{-1}), distorsión del anillo en el plano (1472 cm^{-1}) y estiramiento C-H asimétrico (3121 cm^{-1}). Por lo que es importante comparar estos valores con aquellos que se tendrían, una vez formados los complejos a estudiar.

De lo que se puede observar en la *Tabla 1*, podemos decir que esas vibraciones bien definidas que mencionamos en el benceno, y que son activas en IR, se ven modificadas de manera notable al coordinarse con cualquiera de las especies de hierro, ya sea para formar el cúmulo neutro o alguna de las especies cargadas. Por ejemplo, la vibración que se encuentra en 661 cm^{-1} que corresponde a un doblamiento fuera del plano de enlaces C-H (la cual cabe mencionar, es la banda más intensa en el espectro IR de la molécula), al coordinarse con el hierro, sufre un corrimiento hacia el azul, de 102 cm^{-1} en el cúmulo neutro. En las especies catiónica y aniónica, sufre el mismo efecto, es decir, se da un aumento en la energía necesaria para alcanzar ese modo vibracional. Se tienen aumentos de alrededor de 103 cm^{-1} en el catión y de 64 cm^{-1} en el anión. Las vibraciones de doblamiento en el plano de C-H que se encuentran alrededor de 1034 cm^{-1} , bajan su energía en

Modo	Benceno				Benceno en:		
	Teoria		Exp.		Fe-C ₆ H ₆	[Fe-C ₆ H ₆] ⁺	[Fe-C ₆ H ₆] ⁻
	ν [cm ⁻¹]	Int. Rel	ν [cm ⁻¹]	%Error	ν [cm ⁻¹] _{teo}	ν [cm ⁻¹] _{teo}	ν [cm ⁻¹] _{teo}
γ (CCC)	393.9	0	398	1.03			
γ (CCC)	394	0	398	1.00			
δ (CCC)	603.13	0	605	0.31			
δ (CCC)	603.15	0	608.13	0.82			
γ (C-H)	661.1	108.7	674	1.91	763.0	764.7	725.0
γ (CCC)	699	0	707	1.13			
γ (C-H)	830.6	0	846	1.82	798.9	842.3	756.9
γ (C-H)	830.7	0	848	2.04	799.0	842.4	757.1
γ (C-H)	946.8	0	967	2.01			
γ (C-H)	946.8	0	990	4.36			
γ (C-H)	976.4	0	992	1.57			
δ (CCC)	989.9	0	993.1	0.32	947.1		948.8
δ (C-H)	997.6	0	996	0.16	973.9	992.8	
δ (C-H)	1034.2	5.8	1038	0.38	972.3	990.8	969.7
δ (C-H)	1034.2	5.8	1038.3	0.39	972.6	991.0	969.9
δ (C-H)	1146.7	0	1148	0.11			
δ (C-H)	1167.3	0	1177.3	0.85			
δ (CCC)	1167.3	0	1177.8	0.89			
ν (C=C)	1330.7	0	1350	1.44			
δ (C-H)	1342.9	0	1393	3.60			
ν' (C=C)	1472.4	6.1	1479	0.45	1400.8	1417.5	1403.5
ν' (C=C)	1472.4	6.1	1484	0.78	1401.0	1417.6	1403.6
ν (C=C)	1588.2	0	1526	4.07			
ν (C=C)	1588.2	0	1585	0.20			
ν (C-H)	3095.9	0	3047.9	1.57			
ν (C-H)	3105.54	0	3056.7	1.60			
ν (C-H)	3105.6	0	3057	1.59			
ν' (C-H)	3121.06	36.8	3063	1.89	3104.4	3148.8	3077.2
ν' (C-H)	3121.11	36.8	3073	1.53	3104.5	3148.8	3077.2
ν (C-H)	3131.52	0	3091	1.31	3112.5	3155.0	3085.5

Tabla 1. Comparación de valores calculados y experimentales para los cúmulos analizados, con respecto al Benceno. La nomenclatura usada corresponde a: “doblamiento fuera del plano(γ)”; “doblamiento en el plano(δ)”; “estiramiento simétrico(ν)” y “estiramiento asimétrico(ν')”. En negritas se resaltan aquellas vibraciones que solo son activas en el complejo y no en el ligante.

todos los complejos, localizándose aproximadamente en 972 cm⁻¹ (con un decremento de 61.9 cm⁻¹), en 990.8 cm⁻¹ (decremento de 43.4 cm⁻¹) y alrededor de 969 cm⁻¹ (decremento de 64.5 cm⁻¹), en el cúmulo neutro, el catión y el anión, respectivamente. El mismo fenómeno ocurre en el par de vibraciones de estiramiento asimétrico C=C (distorsión del anillo aromático) que se encuentra en 1472 cm⁻¹, para las cuales hay una disminución de la energía de vibración en todas las especies en las que el benceno se coordina. En este modo, el desplazamiento hacia el rojo se calculó en 71.6 cm⁻¹, en la molécula neutra; hubo un decremento de 54.9 cm⁻¹, respectivamente, en el catión. Además hubo un desplazamiento hacia el rojo de 68.9 cm⁻¹, respectivamente, al tratarse del anión. El desplazamiento hacia el rojo que se da para este modo vibracional, es

un indicativo de que la coordinación con el átomo de hierro ocasiona un debilitamiento del enlace $C_{Ar}-C_{Ar}$ en el benceno. Esto puede deberse a que la coordinación se lleva a cabo por medio de orbitales de antienlace de la nube π del ligante. Las últimas dos vibraciones activas en el benceno libre, que se localizan alrededor de 3121 cm^{-1} y que se tratan de un estiramiento asimétrico de C-H, sufren un decremento en el cúmulo neutro y en el anión pero se ven incrementadas en la especie catiónica. Este comportamiento que se da para dichos enlaces es importante de comentar debido a que es en estos en los que se dan las reacciones químicas sobre la molécula de benceno; podemos decir que si tenemos la especie aniónica del cúmulo, entonces, la molécula de benceno se encuentra activada en mayor medida. Este tipo de efectos son importantes de estudiar debido a que pueden ser de interés al momento de diseñar catalizadores de diversos tipos.

Algo notorio del comportamiento de los modos vibracionales de la molécula de benceno al coordinarse para formar el cúmulo de Fe(Benceno), es que algunas de las vibraciones que eran inactivas en IR, se vuelven activas. Tal es el caso de las vibraciones que se encuentran resaltadas en la *Tabla 1*. En el cúmulo neutro, el par de modos de doblamiento fuera del plano C-H que se localizan alrededor de 830 cm^{-1} que se vuelven activas en análisis IR y decrecen en sus valores de frecuencia en 31 cm^{-1} . Algo similar ocurre con la banda de doblamiento en el plano de distorsión del anillo que se encuentra en 989.9 cm^{-1} , la cual se vuelve activa y además disminuye su valor de frecuencia en 42.8 cm^{-1} . La banda de doblamiento en el plano de C-H en 997.6 cm^{-1} además de volverse activa, disminuye su frecuencia en 23.7 cm^{-1} . Cabe mencionar que se dan los mismos efectos en las especies iónicas, es decir, las mismas bandas se hacen activas a la vez que disminuyen su energía de vibración; evidentemente, lo que cambia en esos casos, es la magnitud de las variaciones. El último cambio que se da en el espectro del cúmulo neutro se aprecia en la banda más energética de la molécula, el estiramiento simétrico C-H localizado en 3131.5 cm^{-1} . Este modo aumenta su energía de vibración solo en la especie catiónica (23.5 cm^{-1}) y disminuye en el cúmulo neutro y en el anión (19 y 54 cm^{-1} , respectivamente). Una explicación para el cambio que se da en los modos vibracionales presentados, es decir, el hecho de que se vuelvan activas, podría explicarse debido al cambio de polaridad en las

moléculas. En el benceno libre se carece de un momento dipolar por lo que se tienen muy pocas vibraciones. Pero al coordinarse, como ya se mencionó, la polaridad de los cúmulos es mucho mayor que la del benceno libre. Esto parece provocar que los enlaces, a su vez, adquieran un carácter más polar y puedan detectarse mediante espectroscopía infrarroja. En la *Figura 5* se pueden apreciar los espectros de IR calculados para el cúmulo de Fe-Benceno y sus especies iónicas monocargadas.

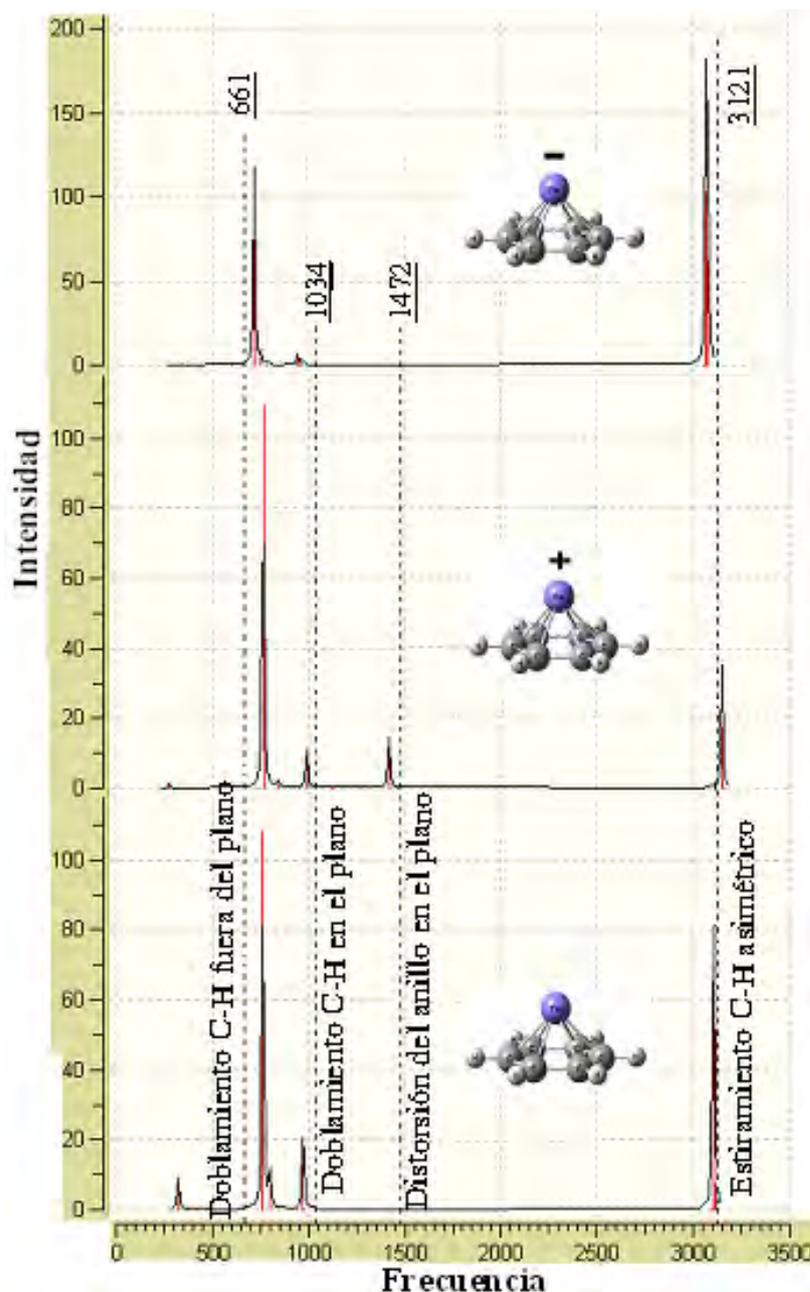


Figura 5. Espectros de infrarrojo calculados para el cúmulo de Fe-(Benceno) y para las especies iónicas de [Fe(Benceno)][±]. Las líneas punteadas y los valores sobre estas representan las vibraciones IR-activas del benceno libre

Si se comparan los resultados obtenidos con aquellos presentados por Duncan [3], se tiene una referencia importante sobre la concordancia del trabajo presentado. Se determinan experimentalmente, en dicha referencia, 4 modos vibracionales para los complejos catiónicos de $[\text{Fe}(\text{Benceno})]^+$ y $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^+$. En el primer caso, la determinación se hizo únicamente de forma teórica por dificultades en el experimento, no obstante, Duncan reporta un modo de 767 cm^{-1} , mientras que en la presente tesis se mencionó que ese modo se calculó en 764.7 cm^{-1} .

5.3. Representación de orbitales moleculares.

5.3.1. Los orbitales frontera de la especie neutra $\text{Fe}(\text{Benceno})$ y de las formas iónicas $[\text{Fe}(\text{Benceno})]^\pm$.

En la *Figura 6* se pueden observar los resultados correspondientes a la representación de los orbitales moleculares frontera para la especie $\text{Fe}(\text{Benceno})$, es decir, el Orbital Molecular más Alto Ocupado (HOMO) y el Orbital Molecular más Bajo Desocupado (LUMO). Ambos se calcularon con ambos estados de spin (α y β). Se puede ver que el orbital HOMO^\uparrow corresponde a una interacción entre la nube electrónica π del ligante y un orbital tipo “d” del átomo de hierro que cartesianamente, sería un producto de coordenadas (XZ o YZ). Dado que la formación de la especie catiónica da como resultado una multiplicidad $M = 4$, podemos decir, a partir de la figura mencionada, que el electrón que se pierde, producto de la energía de ionización, se encontraba en el orbital HOMO^\downarrow debido a que al retirar ese electrón, se tendría la especie catiónica con tres electrones desapareados. Las distancias de enlace Fe-C que se tienen en la especie neutra, son de 2.07 \AA . Cuando dicho complejo pierde un electrón para dar paso a la formación del cúmulo catión, las distancias Fe-C se elongan hasta quedar de 2.13 \AA . Entonces, si el orbital HOMO^\downarrow pierde un electrón y eso provoca que las distancias se hagan mayores, quiere decir que ese orbital molecular era un orbital de enlace.

Para la formación de la especie aniónica, se debe ganar un electrón y la estructura debe pasar de tener 2 electrones desapareados ($M = 3$) a tener 3 electrones desapareados ($M = 4$). El orbital que permite este arreglo electrónico

es el orbital molecular LUMO[↑]. Este orbital, al ser ocupado genera una elongación de las distancias Fe-C, esto puede ser razonado de dos formas, la primera es que al haber más electrones, se tiene mayor repulsión entre el

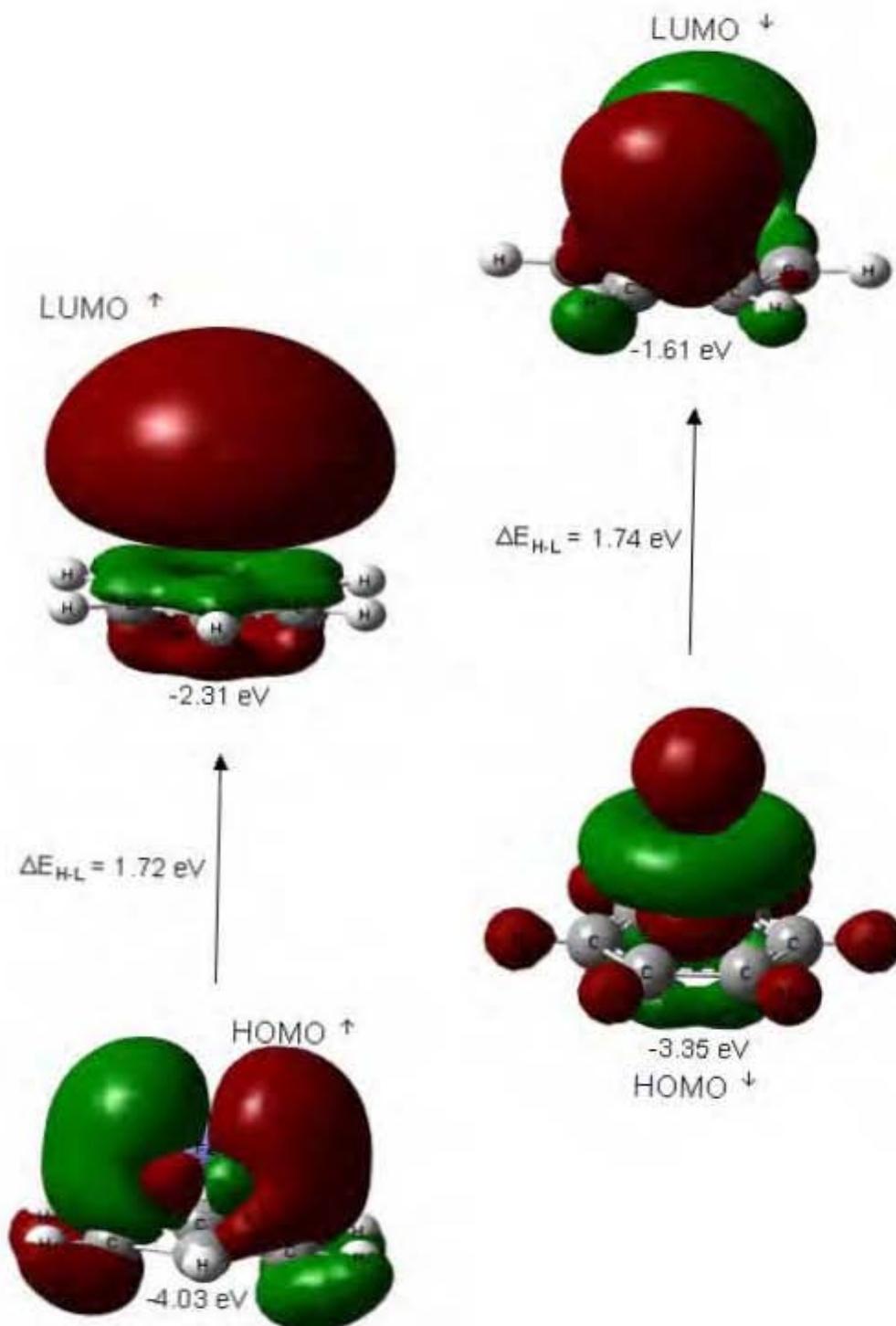


Figura 6. Representación de los orbitales moleculares frontera con el valor de su brecha energética para la especie Fe(Benceno).

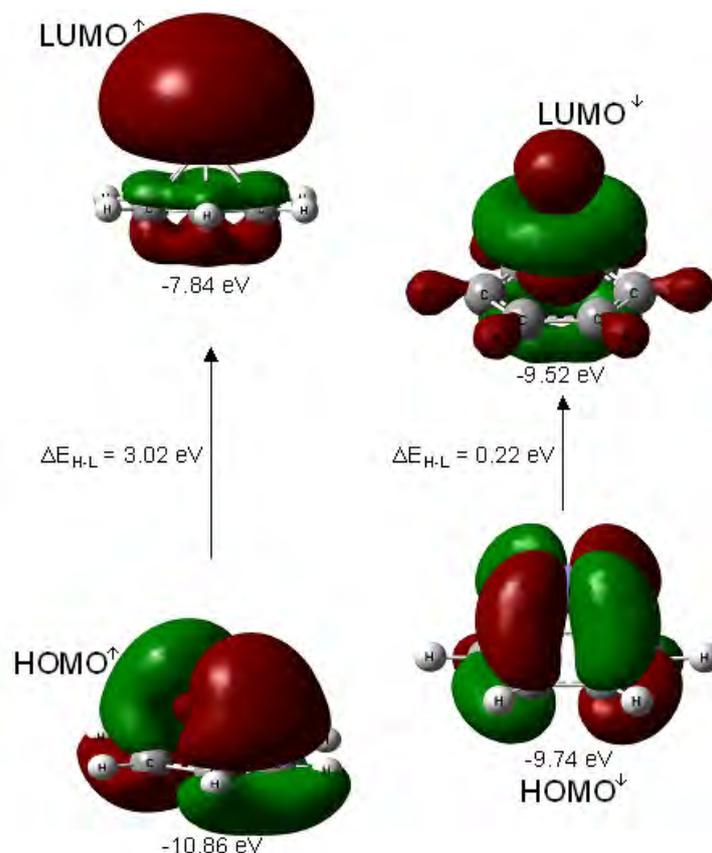


Figura 7. Representación de los orbitales moleculares frontera con el valor de su brecha energética para la especie $[Fe(Benceno)]^+$.

ligante y el centro de metal de transición, lo cual genera el aumento en las distancias. La otra explicación, siguiendo el razonamiento usado para explicar las distancias Fe-C en el catión, es que el orbital molecular $LUMO^\uparrow$ es un orbital de antienlace en la especie neutra.

En las Figuras 7, 8 se tienen las representaciones de los orbitales moleculares frontera para las especies iónicas monocargadas del primer complejo. Para el catión $[Fe(Benceno)]^+$ podemos destacar que el orbital $HOMO^\uparrow$, tiene una aportación muy similar al orbital correspondiente de la especie neutra, la diferencia radica en la posición de los lóbulos. Podemos decir que este orbital tiene una cualidad enlazante dada dicha representación. En cuánto al orbital HOMO con spin beta, se tiene mucha menor aportación por parte del centro de metal de transición. En el caso de los orbitales LUMO para este complejo catiónico, se puede ver que el orbital $LUMO^\uparrow$ tiene una aportación menor por parte de la nube electrónica π del ligante y una aportación amplia que proviene del orbital "4s" del átomo de hierro. Lo más

importante de notar en el orbital LUMO[↓], es la forma tan bien definida de la aportación “d_z²” por parte del hierro, además de algo de aportación “s” de los protones del ligante y algo de la nube π.

En el caso del complejo de [Fe(Benceno)]⁺, la aportación orbital en HOMO[↑] es casi exclusivamente del orbital “4s” del metal mientras que en HOMO[↓] nuevamente se define claramente la presencia de un orbital de tipo “d_z²”. Una cosa más que es notoria, es la aportación de tipo “sp²” por parte de los carbonos aromáticos que se aprecia en el orbital LUMO[↓] de esta especie aniónica, además del orbital “4s” del hierro, deformado. Este orbital se aprecia antienlazante.

5.3.2. La brecha energética entre los orbitales frontera de la especie neutra y de sus formas iónicas.

Para ambos estados de spin se calculó la diferencia energética entre los orbitales frontera, obteniendo valores de 1.72 para la brecha HOMO-LUMO de spin α y de 1.74 para la brecha HOMO-LUMO de spin β. Estos valores, para la especie catiónica son de 3.02 eV y 0.22 eV, respectivamente. También se puede ver (*Figura 8*), el valor de estos mismos parámetros, calculados para el anión del cúmulo. Estos valores son de 1.06 eV y 1.39 eV. Si se ven los valores de las brechas energéticas entre los orbitales frontera de spin alfa, se puede tener un criterio cualitativo de la posible reactividad de los cúmulos. Entre más pequeña sea la brecha, más reactiva es la especie. Esto se debe a que un valor pequeño indica que al haber una brecha de poca energía, es muy fácil que se pase de un orbital en donde aún se tiene una contribución electrónica importante (HOMO) a un orbital cuya densidad electrónica genera canales energéticos que no se definen bien. Entre mayor sea la diferencia energética entre los orbitales frontera es más difícil que se tengan este tipo de situaciones y que la molécula sea mucho más estable. Ahora bien, tomando en consideración las brechas energéticas de importancia para cada especie (HOMO[↓] → LUMO[↓] para el complejo neutro; HOMO[↓] → LUMO[↓] para el catión y HOMO[↑] → LUMO[↑] para el complejo neutro para el anión), podríamos suponer que el catión es la especie que se consideraría más reactiva. Si tomamos en cuenta el criterio de mayor polaridad en la molécula y el hecho de que en el anión, el efecto de activación de los enlaces C-H del ligante es mayor, además

de que la energía de unión, también en el anión es menor que en el catión y que en el complejo neutro) podemos decir que la especie aniónica sería la que presentaría una mayor reactividad, comparada con la catiónica y el complejo neutro.

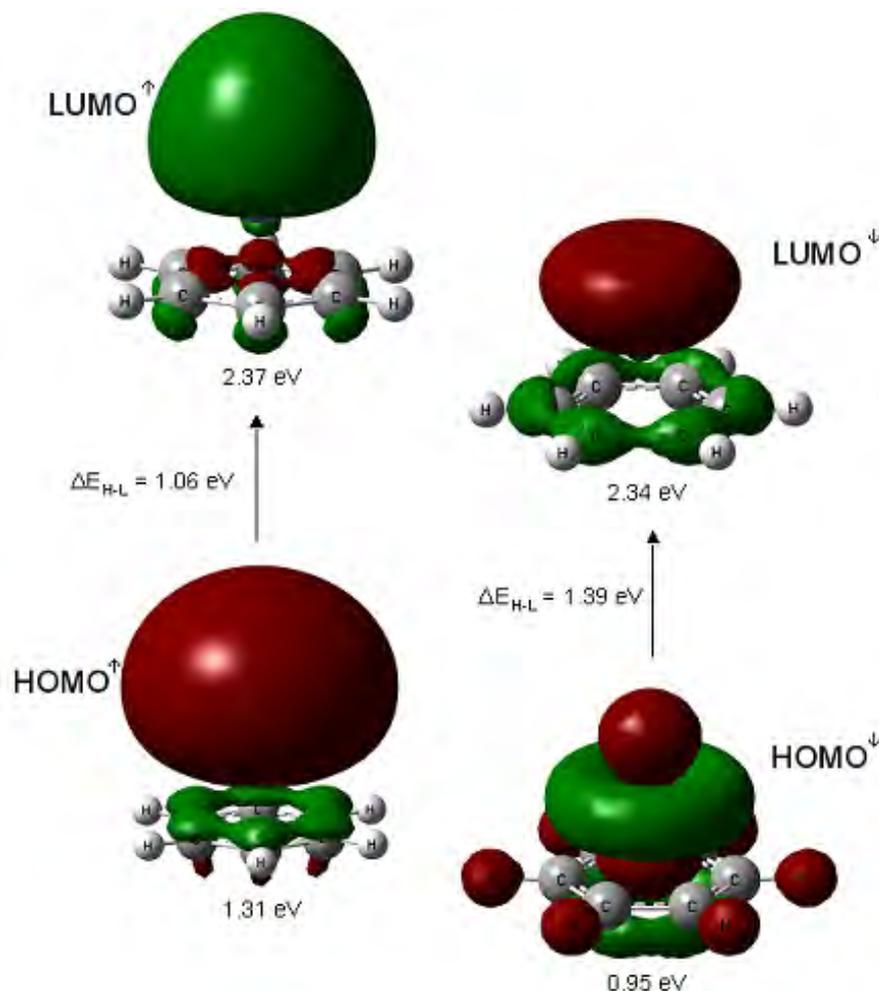


Figura 8. Representación de los orbitales moleculares frontera con el valor de su brecha energética para la especie [Fe(Benceno)].

6. El cúmulo de Fe(Benceno)₂.

6.1. Propiedades estructurales y energéticas.

6.1.1. La estructura del estado basal.

En los resultados que se obtuvieron para este cúmulo, es prudente iniciar nuevamente por describir las características estructurales del estado basal del complejo.

Para el complejo en cuestión, se puede observar en la *Figura 9*, que se tiene nuevamente una alta coordinación (la cual en esta ocasión aumenta a η^{12} , habiendo una hexacoordinación por parte del átomo de hierro, con cada molécula de Benceno). Las distancias interatómicas Fe-C presentes en este cúmulo son de 2,25 Å. En el caso de las distancias $C_{Ar}-C_{Ar}$, se tiene valores de 1,42 Å para cada una de dichas distancias. En el caso de los enlaces $C_{Ar}-H$, sus distancias interatómicas tienen un valor de 1,09 Å. Se puede ver que estas últimas distancias se mantienen sin cambio con respecto al cúmulo analizado al en el capítulo 5. Pero lo que es importante notar es que las distancias $C_{Ar}-C_{Ar}$ disminuyeron, lo cual hace suponer que al coordinarse a una segunda molécula de Benceno, dicha coordinación se da mediante orbitales enlazantes, lo que provoca que las interacciones entre dichos carbonos sean más fuertes, disminuyendo las distancias entre ellos.

Ahora bien, al llevar a cabo los cálculos para este cúmulo, se tomaron en cuenta dos geometrías distintas y para cada geometría se analizaron dos multiplicidades de spin. Las geometrías fueron: “sándwich” (lo cual asemeja a un metalloceno) y “sándwich inclinado”. Esta última se tomó en cuenta, pensando que al haber mayor interacción debido a las nubes electrónicas π de una segunda molécula de Benceno, se podría generar cierta repulsión de tipo electrostático y deformar la estructura tipo metalloceno de forma que la segunda molécula del ligante, no se coordinara de forma simétrica con respecto a la primera. Además se tomaron en cuenta las multiplicidades de $M = 3, 5$ para cada geometría analizada.

De lo que se observa en la *Figura 9*, es evidente la diferencia entre la simetría de los complejos. El “sándwich Inclinado” tiene diferencias notables en cuanto a la conformación espacial. Se puede ver que la primera molécula de ligante (el anillo inferior) pierde su alto número de hapticidad y queda con la mitad de enlaces, es decir, η^3 . La segunda molécula de ligante, en esta geometría, solo cuenta con un enlace Fe-C, el cual es más corto que aquellos que se tiene para el anillo aromático inferior (2.03 Å en comparación con 2.11-2.13 Å). En cuanto a las distancias C-C en los sistemas aromáticos, se obtuvieron diferencias un tanto notorias entre ambas geometrías (recordando

que se analizan aquellas con más baja energía). La geometría de “sándwich inclinado” presenta diferentes distancias C-C, dependiendo que

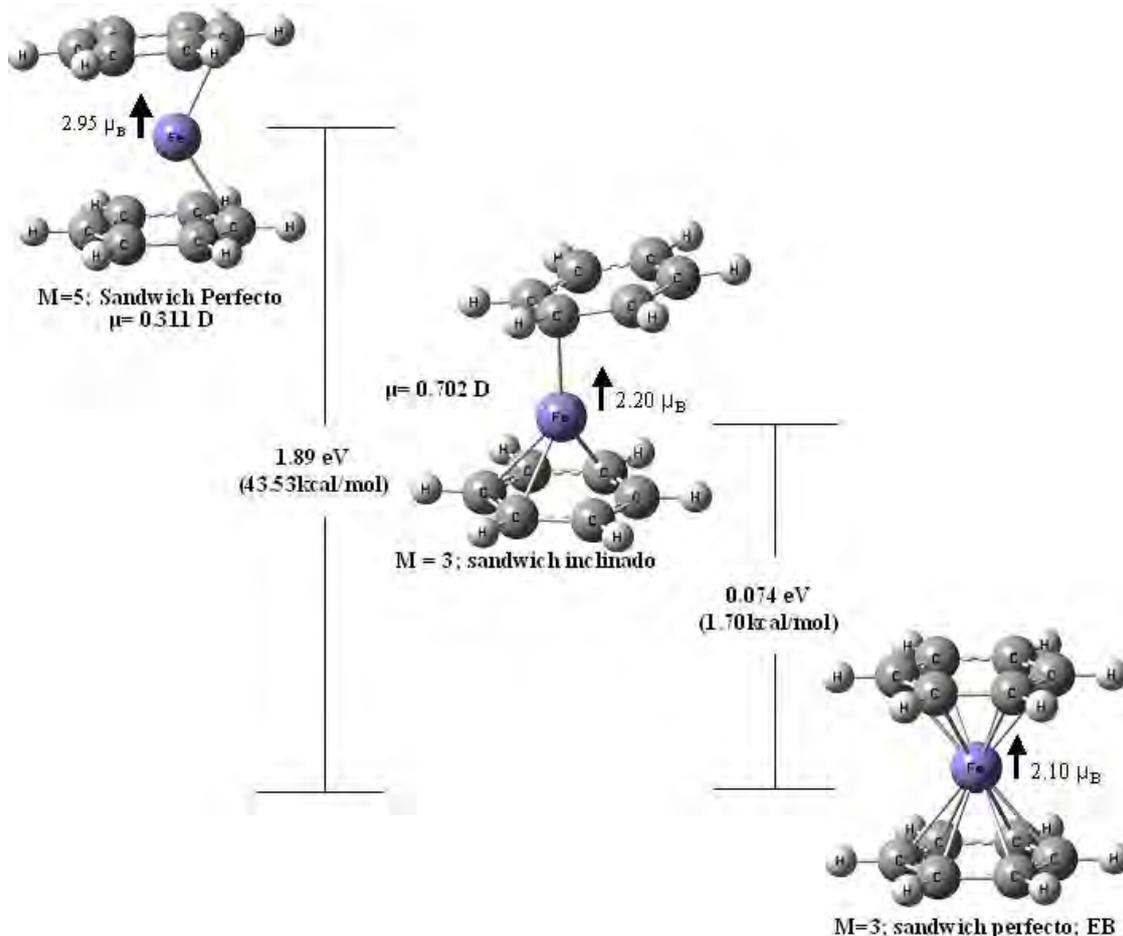


Figura 9. Geometrías calculadas para la especie de $\text{Fe}(\text{Benceno})_2$ - Se representa la estructura determinada como estado basal así como los primeros dos estados excitados

molécula de ligante se analice. Para la molécula inferior, se tiene un intervalo de distancias muy corto de tan sólo 0.01 \AA ($1.42\text{-}1.43 \text{ \AA}$) mientras que para el anillo aromático superior este intervalo se hace 4 veces más grande abarcando desde 1.39 \AA (distancia que casi se puede catalogar como un enlace doble para alquenos sin deslocalización) hasta 1.43 \AA . Se puede plantear como explicación para esto, el hecho de que al contar con diferencias en la coordinación con el Fe, así como la manera que se integra la segunda molécula de ligante, las contribuciones electrónicas se hacen muy distintas entre las moléculas de benceno, diferenciando mucho cada sección del complejo. No obstante lo anterior, las distancias C-H se mantienen iguales para ambas geometrías. Se pudo comparar la diferencia energética entre estas dos estructuras, siendo ésta, tan solo de 0.074 eV (1.70 kcal/mol). Esto indica que se puede tratar de estructuras energéticamente cuasidegeneradas, ya que la

mencionada diferencia energética no alcanza las 2 kcal/mol, es decir, la existencia de las dos geometrías, en una especie de equilibrio, es una posibilidad dada la cercanía en energía que presentan.

Especie	Geometría Adoptada	Multiplicidad	Dist. Fe-C	Dist. C-C	Momento magnético en Fe	
Fe-(benceno)₂	Sandwich perfecto(EB)	3	2.25 (x12)	1.42 (x12)	2.10	
	Sandwich inclinado	3	Anillo superior: 2.03 Anillo inferior: 2.11; 2.13 (x2)	Anillo superior: 1.39 (x2); 1.41; 1.42; 1.43 (x2) Anillo inferior: 1.42 (x4); 1.43 (x2)	2.20	
	Sandwich perfecto	5	2.16 (x2)	Anillo superior: 1.40; 1.41; 1.42 (x2); 1.44 (x2) Anillo inferior: 1.40; 1.41; 1.42 (x2); 1.44 (x2)	2.95	
Especie	Geometría Adoptada	Multiplicidad	Momento dipolar	Carga sobre Fe	Carga sobre C	Carga sobre H
Fe-(benceno)₂	Sandwich perfecto(EB)	3	0.00	1.12	Anillo superior: -0.20 (x2); -0.21 (x6) Anillo inferior: -0.20 (x2); -0.21 (x6)	0.11 (x12)
	Sandwich inclinado	3	0.70	0.56	Anillo superior: -0.13 (x2); -0.23; -0.24 (x2); -0.28 Anillo inferior: -0.04; -0.06; -0.16; -0.18; -0.19; -0.22	Anillo superior: 0.12; 0.13; 0.14 (x2); 0.16 (x2) Anillo inferior: 0.11 (x4); 0.12 (x2)
	Sandwich perfecto	5	0.31	0.95	Anillo superior: -0.16 (x2); -0.18; -0.22; -0.23; -0.26 Anillo inferior: -0.16 (x2); -0.18; -0.22; -0.23; -0.26	Anillo superior: 0.12 (x4); 0.13 (x2) Anillo inferior: 0.12 (x4); 0.13 (x2)

Tabla 2. Conjunto de propiedades estructurales y electrónicas de las diferentes geometrías calculadas para el complejo de Fe(Benceno)₂. Las distancias se dan en Ångstrom (Å), los momentos magnéticos en Magnetones Bohr (μ_B), los momentos dipolares en Debye (D) y las cargas en electrones (e^-)

Ahora bien, al analizar las dos multiplicidades de spin probadas para la geometría que corresponde al estado basal, se lograron observar diferencias importantes de acuerdo con lo que también se muestra en la *Figura 9*. Al observar estas estructuras, podemos ver como al tener un electrón desapareado de más (la geometría correspondiente a $M = 5$), se generan interacciones electrostáticas repulsivas que generan una deformación en la simetría del complejo. Esta repulsión hace que la segunda molécula de ligante tenga que coordinarse de forma desplazada, formando una sutil “V” y no una geometría tipo “metalloceno”. Pese a este fenómeno de tipo repulsivo, se logra conservar cierta simetría en el complejo, ya que aunque el átomo de Fe solo se coordina con un solo carbono de cada molécula de ligante, las distancias de enlace Fe-C, son ambas de 2.16 Å. Dado el desplazamiento lateral de las moléculas de ligante, las distancias C-C tienen diferencias en cuanto a la

cercanía que tienen con el átomo de Fe. Éstas se encuentran en el intervalo que va de 1.40-1.44 Å, para ambos anillos aromáticos. Nuevamente, las distancias de enlace C-H son iguales en todos los casos donde se presentan estas interacciones, teniendo un valor de 1.09 Å. Estas diferencias estructurales provocan que la geometría de multiplicidad 5 sea un estado excitado del complejo, yaciendo 43.5 kcal/mol por encima del estado basal correspondiente a la geometría de “sándwich perfecto” de $M = 3$. Como se pudo determinar, es más factible la posibilidad de la existencia de la geometría de tipo “sándwich inclinado” en $M = 3$, que la existencia de una estructura con una mayor multiplicidad de spin, ya sea “inclinada” o “perfecta”.

6.1.2. La estructura para el complejo $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^{\pm}$.

Una vez determinado el estado basal del complejo neutro se procedió a calcular las especies iónicas más sencillas, es decir, la especie $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^+$ y la especie $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^-$.

Se logró determinar que las estructuras de dichas especies iónicas eran notablemente diferentes con respecto al complejo neutro, aspecto contrario a lo observado para el cúmulo analizado en el capítulo 5, en donde tanto las especies neutra como iónicas, son de geometría sumamente parecida.

En el caso del catión, la deficiencia de carga que se genera provoca que la parte central de las moléculas de ligante se inclinen un poco hacía el centro del complejo, es decir, hacía el átomo de Fe. Esta inclinación es muy ligera y corrobora lo reportado por Duncan en sus estudios espectroscópicos [3]. Se determinó que la multiplicidad de la especie catiónica del complejo es de $M = 2$. Como resultados, se obtuvieron también las distancias de enlace presentes en las especies iónicas. Para el catión, se tienen dos magnitudes distintas para los enlaces Fe-C. Las más cortas, de 2.14 Å, corresponden a los carbonos que se inclinan acercándose al centro de la molécula, es decir, en donde está el Fe. Son dos carbonos (por cada molécula de ligante) los que tiene esta inclinación que es de aproximadamente 3.5° . Para los otros carbonos, la distancia de su enlace con Fe, es de 2.21 Å. Podemos decir entonces que la carga adquirida

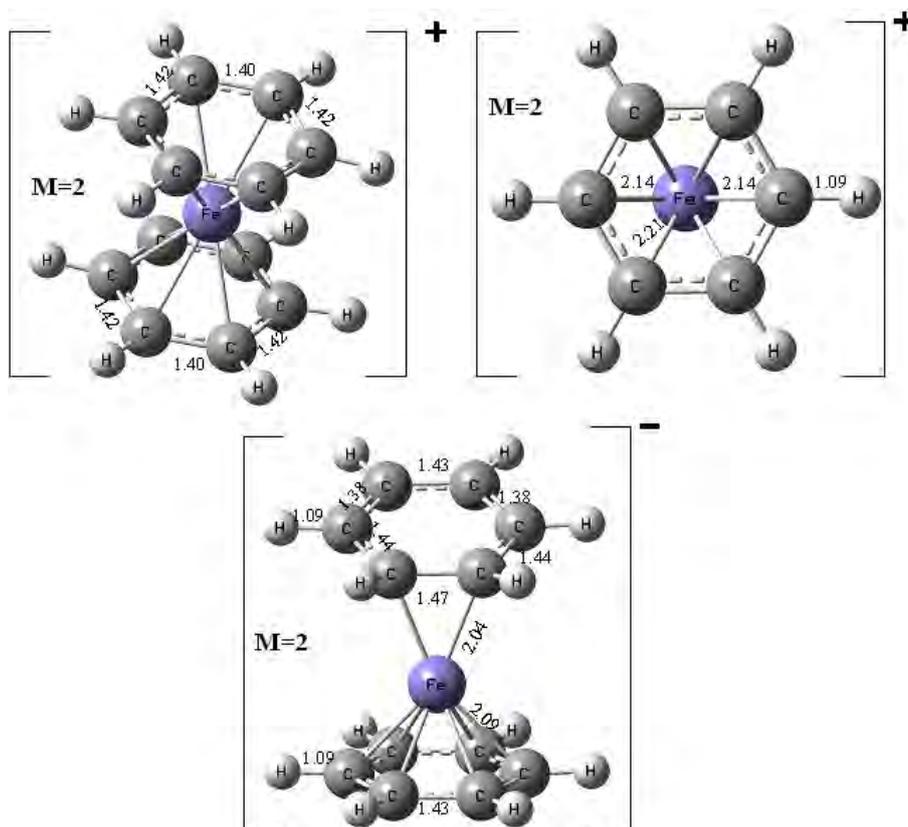


Figura 10. Distancias de enlace en las especies iónicas $[Fe(\text{Benceno})_2]^\pm$.

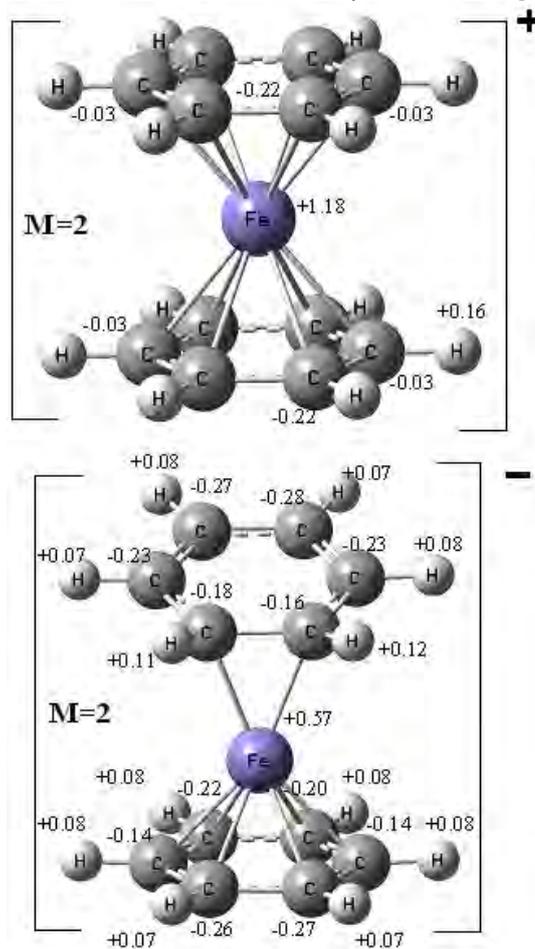


Figura 11. Distribución de cargas en las especies iónicas $[Fe(\text{Benceno})_2]^\pm$.

por el átomo de Fe provoca que el enlace se haga más fuerte ya que en la molécula neutra todas las distancias son iguales y además, mayores. Esta deformación mencionada, produce que algunas de las distancias $C_{Ar}-C_{Ar}$ se hagan más cortas (1.40 Å con respecto a 1.42 Å que se tenían en la estructura de la especie neutra). Asimismo, se determinaron las propiedades estructurales del anión del complejo en cuestión. Como se puede ver en la *Figura 10 y 11*, la forma en que se encuentra dispuesta en el espacio dicho complejo, así como la manera en que la segunda molécula de ligante se coordina al centro del metal de transición, sin duda se debe a la presencia del electrón extra que confiere la carga al complejo. El mencionado electrón provoca que la segunda molécula de ligante (el anillo aromático superior) tenga una deformación tal, que afecta no solo la estructura del mismo, sino también la del complejo en general. Se puede ver que se genera una inclinación de este ligante de aproximadamente 19° , provocando que la coordinación que era de tipo η^6 con distancias de enlace de 2.25 Å, pase a una coordinación η^2 con distancias de 2.04 Å. La multiplicidad de esta especie también es de $M = 2$. Cabe reiterar en este momento que para determinar las características mencionadas para las especies iónicas de todos los cúmulos cuyo análisis se presenta en esta tesis, se consideran varias geometrías y varias multiplicidades para asegurarse de que las especies iónicas sean las más estables. Dicho esto, es importante el hecho de que al llevar a cabo el cálculo de la especie aniónica mencionada en esta sección, se obtuvieron dos multiplicidades de spin cuyas energías eran muy cercanas entre sí. $M = 2$ y 4 . La diferencia energética entre ambos estados electrónicos lleva a establecer que el anión más estable es aquel con $M = 2$ pero que al momento de realizar el experimento de obtención de la especie aniónica, podrían estar en coexistencia y formarse ambos. Esta diferencia radica en la cercanía energética de dos orbitales (LUMO y LUMO+1, en el cúmulo neutro), lo cual hace que el nuevo electrón que se gana al formar el anión, pueda ir a uno u otro nivel energético, casi indistintamente. En cuanto a las distancias $C_{Ar}-C_{Ar}$, podemos ver que hay una variación importante entre el anillo superior y el inferior. Mientras el inferior guarda semejanza entre sus carbonos aromáticos con 1.43 Å entre cada uno, el anillo superior tiene un intervalo de distancias que va de 1.38 Å a 1.47 Å. Esto indica que algunos carbonos se parecen más a enlaces tipo $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ o bien llegando casi a

enlaces en donde hay carbonos sp^3 . Esto quiere decir que la densidad electrónica adquirida por el átomo de hierro, en verdad afecta la forma en que la segunda molécula de ligante se enlaza.

6.1.3. Potencial de ionización y afinidad electrónica.

Una vez más, parte fundamental del estudio de cada cúmulo, al haber sido determinadas las características de las especies neutras y de las especies aniónicas más sencillas, es determinar las propiedades energéticas de potencial de ionización (PI) y afinidad electrónica (AE), recordando que estas propiedades son importantes debido a que experimentalmente son las especies iónicas con las que se puede trabajar y las cuales pueden formarse.

Sabiendo que las especies iónicas, eran ambas las correspondientes a la multiplicidad de $M = 2$, usando la corrección por “punto cero” para las energías totales del complejo neutro y dichos iones, se calculó el potencial de ionización del complejo, obteniendo un valor de 5.19 eV, valor que concuerda de manera muy satisfactoria con el resultado experimental de 5.18 eV, reportado por Kurikawa y colaboradores [1]. En cuanto al valor de afinidad electrónica, se determinó una magnitud de 0.69 eV. Esta afinidad electrónica entra en el intervalo en el que se tiene un valor calculado bueno (comparando con el valor de 0.78 eV obtenido por Zheng y colaboradores [2]).

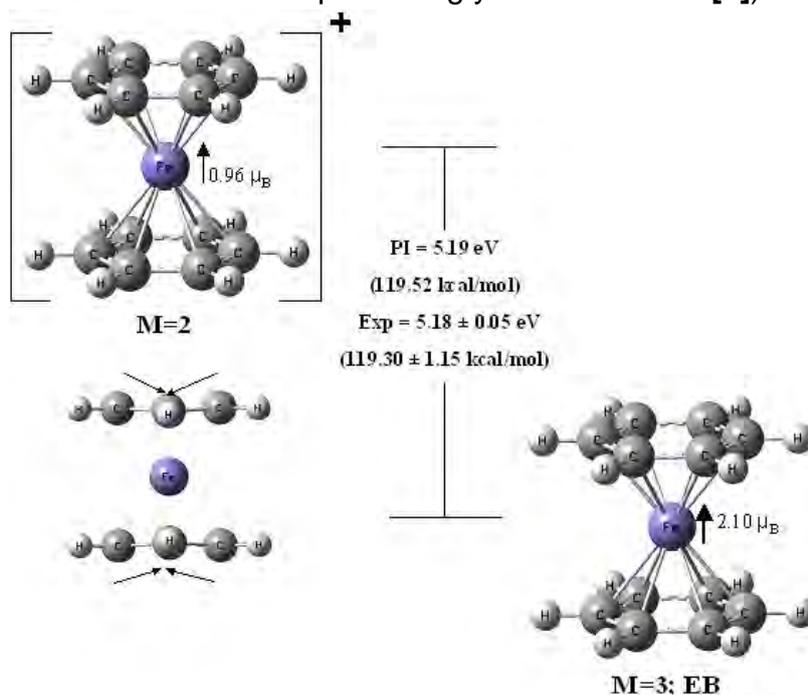


Figura 12a. Comparación entre la especie neutra $Fe(Benzene)_2$ y sus forma $[Fe(Benzene)_2]^+$, mostrando además, el valor del PI.

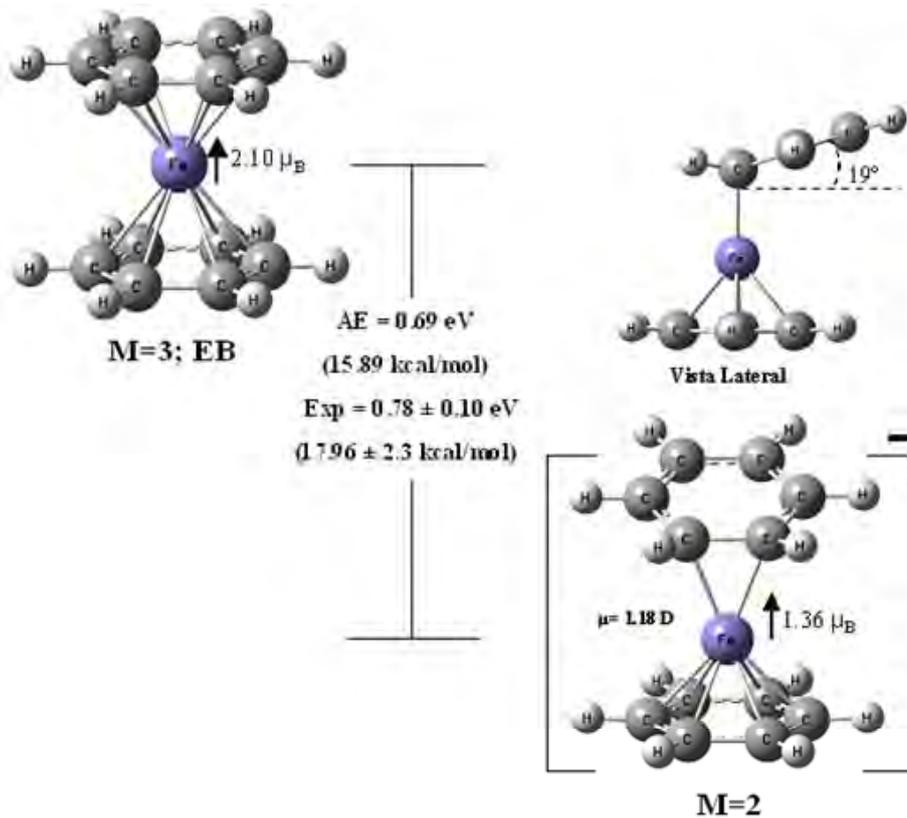


Figura 12a. Comparación entre la especie neutra $Fe(Benceno)_2$ y sus forma $[Fe(Benceno)_2]$, mostrando además, el valor de AE.

Al comparar estos valores con el cúmulo anteriormente estudiado, el cual es más sencillo, podemos ver que en cuanto al PI, se tiene una diferencia que no es tan grande (1.25 eV), es decir, se requiere de una mayor energía para formar el cúmulo de $[Fe(Benceno)]^+$ a partir de su especie neutra; por lo tanto es razonable decir que la formación del catión de $[Fe(Benceno)_2]^+$, da como resultado una especie catiónica más estable aunque la molécula de este segundo cúmulo es más compleja que la primera. Esto puede ser debido a que al contar con la presencia de una segunda molécula de ligante, se tiene más densidad electrónica disponible para el centro de metal de transición y por lo tanto se puede compensar mejor la pérdida de un electrón y la carga que gana dicho átomo de Fe.

En lo que respecta a la afinidad electrónica, si se comparan los valores obtenidos, con aquellos correspondientes a la especie aniónica con una sola molécula de ligante, se puede ver que el valor de la especie $[Fe(Benceno)_2]^-$ tiene una mayor magnitud y por lo tanto, podemos decir que es un anión más estable a pesar de ser una especie más compleja en su estructura y a pesar de que tiene menor simetría que el cúmulo $[Fe-Benceno]^-$.

6.1.4. Energías de unión.

Así como se hizo para las especies más sencillas, para aquellas que contienen en su estructura dos moléculas de benceno, se calcularon también sus energías de unión. Esto fue, para la especie neutra que corresponde al estado basal (“sándwich perfecto”; $M = 3$) y para sus derivados iónicos monocargados.

Analizando bien el proceso de formación de todas las especies, se decidieron explorar dos formas en las que esas reacciones se pudieran llevar a cabo. La primera vía es la reacción entre el átomo de hierro (si la reacción es para la formación del catión, se trata del catión de Fe^+ o de la especie de Fe^- si se trata del anión) y dos equivalentes del ligante, suponiendo que ambas moléculas de benceno se coordinan al mismo tiempo y después se acomodan en el espacio estabilizando el complejo (Dichos esquemas de reacción se muestran en la *Figura 13*). Siguiendo este modelo, se obtuvieron valores de energías de enlace de 58.96 kcal/mol para la formación del complejo neutro, es decir, 29.48 kcal/mol por cada ligante. Para la formación del catión se calculó un valor de 119 kcal/mol, o bien, 59.88 kcal/mol por cada molécula de ligante presente en el complejo. En el último caso, el anión, presenta una energía de unión de 60.80 kcal/mol, lo cual indica que cada ligante en la especie $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^-$, tiene una energía de unión de 30.40 kcal/mol.

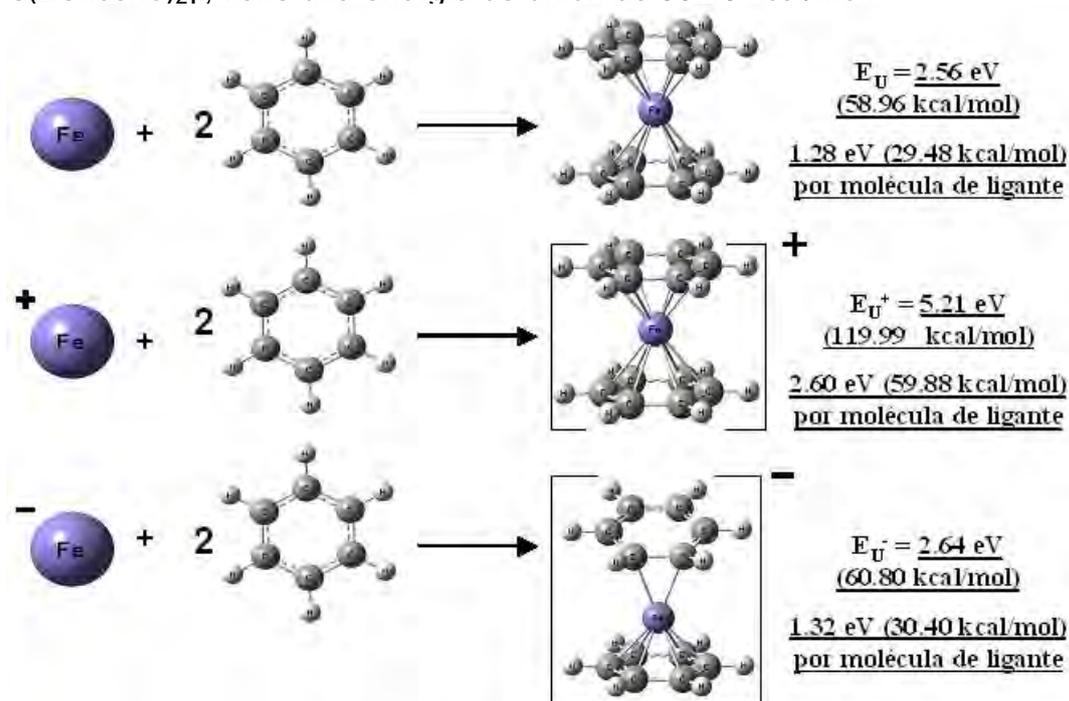


Figura 13. Primer modelo de esquema de reacciones que describen los procesos mediante los cuales se calcularon las energías de unión de cada especie mencionada en 6.1.4.

El segundo esquema de reacción que se planteó (*Figura 14*), fue una reacción en dos etapas. La primera etapa se da al reaccionar una molécula de ligante con el hierro (Fe, Fe⁺ ó Fe⁻, según la especie de que se trate) para formar el complejo más sencillo, es decir, una de las tres especies analizadas en el capítulo 5. Una vez terminada esta etapa, la segunda molécula de ligante se coordina a este complejo ya existente para dar paso a aquel con dos bencenos. Esta propuesta arroja valores diferentes para las energías de unión, los cuales representan la disociación de una de las dos moléculas de ligante presentes en cada especie. En el caso del complejo neutro se tiene una energía de 24.41 kcal/mol. En la especie catiónica se calculó una energía de unión de 53.43 kcal/mol y para el anión, un valor de 29.48 kcal/mol.

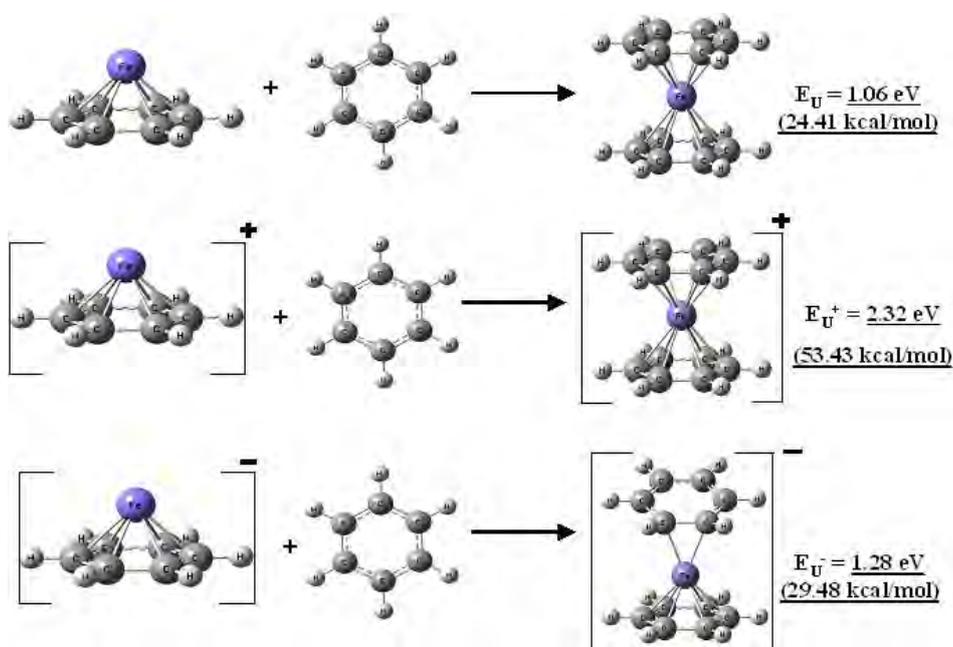


Figura 14. Segundo modelo de esquema de reacciones que describen los procesos mediante los cuales se calcularon las energías de unión de cada especie mencionada en 6.1.4.

Si comparamos los valores obtenidos para cada especie en estos dos esquemas de reacción, podemos ver que en todos los casos, al seguir el primer modelo se tiene un valor más grande de energía de unión, lo cual quiere decir que siguiendo esa ruta se forma un complejo termodinámicamente más estable. Ahora bien, si analizamos cada caso detenidamente, veremos que para el complejo neutro y su catión, la diferencia si es considerable, siguiendo un modelo u otro (5.07 kcal/mol y 6.45 kcal/mol, respectivamente). Por lo que en este caso, si es posible decir que la vía para la formación del complejo termodinámico, es la propuesta en la *Figura 13*. Para el caso del anión no es

tan fácil discernir entre las dos rutas. La diferencia entre una u otra manera de llevar a cabo la formación del anión es de solo 0.92 kcal/mol. Podemos decir que las dos vías dan el mismo resultado, por lo que en esta reacción se puede argumentar que se pueden coordinar los dos ligantes al mismo tiempo pero las repulsiones ocasionan el desplazamiento del ligante superior, o bien, se puede decir que otra vía es la formación del anión de [Fe-Benceno]⁻, y que al acercarse la segunda molécula de ligante, la densidad electrónica sobre el hierro no permite que se forme una estructura tipo “metaloceno”. De acuerdo con los datos calculados de energía de unión, ambas explicaciones son válidas y ambas reacciones ocurren al formar el anión.

6.2. Propiedades electrónicas y magnéticas.

6.2.1. Distribución de cargas en el cúmulo neutro.

La distribución de las cargas en las 3 estructuras que se comparan en la *Figura 9* y cuyos datos se condensan en la *Tabla 2*, es bastante diversa, como diversas son las geometrías que se analizan.

Recordando que este complejo debe cumplir el principio de electroneutralidad, para el estado basal ($M = 3$, con geometría de “sándwich perfecto”) se tienen cargas dentro del pequeño intervalo entre -0.21 y -0.20 para los carbonos del complejo; esto es en ambas moléculas de ligante, mientras que los protones tienen una deficiencia de carga que los deja cargados positivamente, equivalente a 0.11. El átomo de Fe del complejo, tiene una carga parcial que equivale a una deficiencia de 1.12.

Como ocurrió con el primer cúmulo, al cambiar de multiplicidad, la distribución de las cargas en cada átomo, que presentaba la molécula, cambió. El primer estado excitado de la especie neutra este complejo, disminuye a la mitad la carga presente en el átomo de hierro, además de que la distribución que era relativamente simétrica para las cargas sobre los carbonos, cambia de forma tal, que el ligante inferior presenta una carga diferente para cada uno de sus 6 carbonos, abarcando un intervalo bastante amplio de valores (-0.22 hasta -0.04). El ligante superior también ve modificada su distribución considerablemente, presentando 4 valores distintos de carga dentro del intervalo que va de -0.28 a -0.13, esto es el equivalente en ganancia de

electrones. En el caso de los protones del anillo aromático superior, cambia bastante su distribución de carga con respecto a la estructura de estado basal, mientras que para el ligante inferior aunque se ve modificada, se mantienen los valores en intervalo corto.

En el caso de la segunda geometría superior en energía, las variaciones en las distribuciones de carga son notorias, pero menos importantes que en el caso anterior. Aunque los valores no son los mismos (como podría esperarse), se tiene una distribución mucho más simétrica al comparar un ligante con otro. Es importante notar que el átomo de hierro del complejo no disminuye tanto su carga parcial como en el caso de la geometría más cercana en energía al estado basal. En este caso (geometría de “sándwich perfecto”, $M = 5$), el átomo de hierro tiene una carga equivalente a una deficiencia de 0.95.

6.2.2. Distribución de cargas en las formas iónicas del cúmulo.

Para el caso de las especies iónicas monocargadas de este segundo cúmulo analizado, la distribución de cargas que presentan es, en el caso del catión, bastante simétrica, presentando dos valores distintos de carga. Uno de ellos para los carbonos que se inclinan hacia el centro del metal de transición, que es de -0.03 y el otro, equivalente a la ganancia de 0.22 para cada carbono restante. Esto aplica para cada ligante. Todos los protones de la molécula tienen una carga que equivale a la pérdida de 0.16 . Una distribución de carga tan uniforme es de esperarse, debido a que el catión de $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^+$, conserva una simetría relativamente alta en su estructura, y solo dos carbonos de cada ligante tiene la inclinación hacia el centro del complejo. Si comparamos la carga del átomo de hierro en el catión (1.18) con la presente en la especie neutra (1.12), veremos que no es tanta la diferencia que se ocasiono al perder un electrón; no obstante, la carga sigue concentrándose en el átomo de hierro. Es importante mencionar que esta carga es poco más de 2 veces y media más grande que la que se calculó para el átomo de hierro en el complejo catiónico con una sola molécula de ligante. Quiere decir que al haber más moléculas de ligante, el metal dona mayor densidad de carga y al perderse un electrón es él quien soporta mejor la pérdida y concentra la carga positiva.

Para el anión es un caso sumamente diferente, como diferente es la geometría que se adopta en esta especie. La distribución de carga en los

ligantes es muy diferente si se comparan entre sí. Para el ligante inferior (el que se mantiene coordinado η^6 , las cargas abarcan un intervalo que va de -0.27 a -0.14 en los átomos de carbono y valores de 0.07 ó 0.08 para la carga de los protones. Por otro lado, el ligante superior, que presenta un desplazamiento y una inclinación ya mencionados, tiene una distribución de carga con una desigualdad muy notoria tanto entre sus carbonos como entre sus protones. Lo más interesante es que la carga del hierro permanece positiva (perdida equivalente a 0.57) a pesar de que se habla de la especie aniónica, lo cual podría implicar que probablemente, al estar en forma de complejo, la carga negativa se concentra en los ligantes (o bien, solo en uno de ellos). Aunque cabe decir que en diversos datos de la literatura acerca de experimentos fotoelectrónicos, al disociarse la especie aniónica, es el metal en quien se localiza la carga negativa.

6.2.3. Momentos dipolares y momentos magnéticos.

Para este segundo grupo de especies estudiadas, es decir, las correspondientes al $\text{Fe}(\text{Benceno})_2$ y sus correspondientes derivados iónicos monocargados, se tiene una variación importante en la magnitud de los momentos dipolares de las especies que se mencionan a lo largo de este capítulo 6. Es importante ver que la especie de menor energía (esto se puede ver en las *Figuras 9, 12a y 12b*), no presenta una polarización importante y por lo tanto, su momento dipolar es de cero. Esto correlaciona muy bien con el hecho de encontrar poca actividad espectroscópica (lo cual se analizará más adelante). En cambio, si analizamos las especies neutras en estados excitados, encontraremos la diferencia de inmediato. La especie más alejada en energía, entre las 3 geometrías considerada en este análisis, tiene un momento dipolar ligeramente mayor (0.31 D), mientras que la especie que yace a menos de 2 kcal/mol, aumenta su polaridad a más del doble (0.70 D), esto se puede explicar debido a la deformación que se da en el ligante superior al momento de coordinarse, lo cual resta uniformidad a la distribución de la densidad electrónica en la molécula, polarizándola más. Recordemos que en este caso, se tiene la misma cantidad de electrones desapareados pero la geometría es menos simétrica.

Al analizar las especies iónicas, es lógico pensar que si la simetría del catión es muy similar a la que presenta el complejo neutro, el momento dipolar fuera similar. Esto es en efecto cierto, ya que la molécula también carece de momento dipolar, a pesar de la deformación de la parte central de los ligantes. Podemos decir que la pérdida del electrón no provoca que la distribución de la carga se pierda uniformidad, a pesar del ligero cambio en la geometría. Esto no ocurre con el anión. El cambio que se da en la geometría de esta especie, al ganar un electrón, provoca que la distribución de las cargas sea muy diferente y esta diferencia conlleva una polarización muy importante. La especie de $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^-$ es la más polar de las que se mencionan en esta sección. El valor de su momento dipolar es de 1.18 D. Tener el mayor valor de momento dipolar nos da la capacidad de hacer la primera suposición de que el anión en cuestión es la especie más reactiva de entre $\text{Fe}(\text{Benceno})_2$ y $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^{\pm}$. Aunque es claro que hay que analizar otros parámetros para poder tener más certeza de esto. Es importante recalcar como la coordinación de una segunda molécula de ligante, trae consigo una pérdida considerable en el momento dipolar, ya que si comparamos los valores de dicho parámetro en las especies de dos bencenos con aquellas que solo tiene una molécula de ligante, la polarización es mucho mayor en los complejos más sencillos.

Los momentos magnéticos de interés en las especies con dos moléculas de ligante, son nuevamente, aquellos que presenta el átomo de hierro en cada caso. Para la molécula que corresponde al estado basal, el momento magnético tiene un valor de $2.10 \mu_B$ mientras que el primer estado excitado tiene prácticamente el mismo valor ($2.20 \mu_B$). De aquí podemos resaltar que el desplazamiento del ligante, observado en dicho estado excitado, no confiere ni altera las propiedades magnéticas del cúmulo. La segunda geometría correspondiente a una especie de mayor energía, tiene un momento magnético de $2.95 \mu_B$ en el átomo de hierro. Lo cual es normal dada la multiplicidad de spin que presenta ($M = 5$). Las especies iónicas tienen la cualidad de que al formarse se tienen menos electrones desapareados (dado que disminuye la multiplicidad en ambos casos). El momento magnético para el átomo de hierro en el catión es de tan solo $0.96 \mu_B$, lo cual es un valor mucho más bajo que el que se tenía en al especie neutra, sobre todo si consideramos que el hierro

tiende a ser altamente magnético. Para el complejo aniónico, el momento magnético también se ve reducido sustancialmente debido a que el electrón que se gana en el sistema reduce también la multiplicidad. El valor de este parámetro es de $1.36 \mu_B$, lo cual representa una reducción de casi el 50% de la magnitud en el complejo neutro. Es aquí donde cabe otra comparación con los complejos de un solo ligante, ya que estos aumentan sus propiedades magnéticas al momento de formar las especies iónicas, mientras que las especies neutras tienen prácticamente el mismo valor en este parámetro. Es entonces que conviene plantearse que especie es más conveniente, según lo que se requiera. En este caso, si se busca aprovechar las propiedades magnéticas, entonces es conveniente trabajar con las especies más sencillas.

6.2.4. Los modos vibracionales en IR, del cúmulo de Fe(Benceno)₂ y de sus formas iónicas.

También se realizó el análisis vibracional para los modos en la región de IR de las especies coordinadas a dos bencenos (nuevamente, el complejo neutro de menor energía y sus especies iónicas monocargadas). Conforme a lo presentado en la *Tabla 3*, se pueden comentar de forma principal, tres cosas. La primera es que se conserva la tendencia en los desplazamientos de las bandas características del benceno. La banda de “doblamiento C-H fuera del plano” sufre un corrimiento hacia el azul en los tres complejos, la banda correspondiente al “doblamiento C-H en el plano” sufre un corrimiento hacia el rojo en las tres especies, aquella que corresponde a una “distorsión del anillo aromático”, sufre un desplazamiento hacia zonas de menor energía en todos los casos y la banda de “estiramiento asimétrico C-H” se desplaza hacia el rojo en cada caso.

La segunda característica importante es que algunas bandas que en el benceno libre no presentan actividad en el IR, se vuelven permitidas en alguno de los tres complejos o en todos.

La tercera observación importante es la aparición de vibraciones en una región de muy baja energía, las cuales corresponden a modos que involucran a

Modo	Benceno		Benceno en:					
	Teoria		Fe-(C ₆ H ₆) ₂		[Fe-(C ₆ H ₆) ₂] ⁺		[Fe-(C ₆ H ₆) ₂] ⁻	
	v [cm ⁻¹]	Int.	v [cm ⁻¹]	Int.	v [cm ⁻¹]	Int.	v [cm ⁻¹]	Int.
Fe + γ(CCC) _z + (sw) _T	----	----					326.8	3.8
Fe + γ(CCC) _z + (sw) _I	----	----					327.6	3.2
Fe + (sw)	----	----			238.1(S,I)	7.4		
Fe + (sw)	----	----			349.2(S,I)	12.4		
Fe + γ(CCC)	----	----	241.4	72.5	339.1(S,I)	61.2		
γ(CCC)	393.9	0			382.1(S,I)	5.1	361.0(S,I)	22.0
γ(CCC) _I	393.9	0					393.6(I)	1.8
δ(CCC) _z + γ(C-H) _T	603.15/699.0	0/0					523.8	2.6
δ(CCC)	603.1	0			588.2(S,I)	1.4	587.5(S)	1.2
δ(CCC)	603.1	0					602.9(I)	2.1
γ(C-H)	661.1	108.7	704.3(S,I)	98.4	772.2(S,I)	73.6	649.2(S)	103.7
γ(C-H)	661.1	108.7					717.5(I)	5.5
γ(CCC)	699.0	0			603.6	4.1		
γ(C-H)	830.6	0	823.1(S,I)	1.1	907.4(S,I)	6.7	768.7(S,I)	6.8
γ(C-H)	830.6	0					754.0(S)	52.9
γ(C-H)	830.6	0					766.3(I)	14.3
γ(C-H)	830.7	0	822.6(S,I)	1.1			773.0(S,I)	5.1
γ(C-H)	946.8	0					866.0(S)	20.2
γ(C-H)	946.8	0					885.3(S)	10.5
γ(C-H)	946.8	0					881.5(S)	1.2
δ(CCC)	989.9	0	963.5(S,I)	17.8			952.2(I)	13.4
δ(C-H)	997.6	0					963.6(S)	8.8
δ(C-H)	997.6	0					968.2(I)	4.6
δ(C-H)	1034.2	5.8	999.2(S,I)	12.8	1022.9(S,I)	7.6	967.2(S)	23.0
δ(C-H)	1034.2	5.8					969.7(I)	14.2
δ(C-H)	1034.2	5.8	999.4(S,I)	12.8	993.1(S,I)	4.1	975.0(I)	4.4
δ(C-H)	1034.2	5.8					992.4(S)	2.6
δ(CCC)	1167.3	0					1083.9(S)	2.5
ν(C=C)	1330.7	0			1356.6(S,I)	9.8	1324.2(S)	36.0
ν'(C=C)	1472.4	6.1	1433.9(S,I)	6.4	1451.9(S,I)	23.6	1402.2(I)	1.1
ν'(C=C)	1472.4	6.1					1428.2(S)	14.9
ν'(C=C)	1472.4	6.1	1434.1(S,I)	6.4	1431.6(S,I)	30.0	1405.2(I)	1.4
ν(C=C)	1588.2	0					1468.5(S)	11.8
ν(C=C)	1588.2	0			1517.9(S,I)	2.2		
ν(C-H)	3095.9	0					2997.1(S)	20.6
ν(C-H)	3095.9	0					3045.0(I)	8.7
ν(C-H)	3105.5	0					3015.4(S)	64.9
ν(C-H)	3105.5	0					3051.9(S)	23.8
ν(C-H)	3105.5	0					3054.9(I)	86.4
ν(C-H)	3105.6	0					3046.6(S)	22.9
ν(C-H)	3105.6	0					3058.2(I)	20.1
ν'(C-H)	3121.1	36.8	3119.6(S,I)	70.9			3064.4(I)	209.7
ν'(C-H)	3121.1	36.8	3119.7(S,I)	70.8			3068.3(I)	152.3
ν'(C-H)	3121.1	36.8					3071.4(S)	160.0
ν(C-H)	3131.5	0	3126.1(S,I)	25.3			3076.2(I)	114.1
ν(C-H)	3131.5	0					3089.9(S)	71.2

Tabla 3. Comparación de valores calculados y experimentales para las especies analizadas, con respecto a al Benceno. La nomenclatura usada corresponde a: "balanceo(sw)" "doblamiento fuera del plano(γ)"; "doblamiento en el plano(δ)"; "estiramiento simétrico(ν)" y "estiramiento asimétrico(ν'). Las letras "S" e "I", indican que ligante se ve afectado, es decir, "S" es el ligante superior e "I", el ligante inferior. En negritas se resaltan aquellas vibraciones que solo son activas en el complejo y no en el ligante.

los ligantes y al átomo de hierro. Es decir, vibraciones influenciadas por ambas entidades del complejo. Ahondando más en el aspecto de los corrimientos en las bandas, debidos a la coordinación de los ligantes, se puede ver en la misma

Tabla 3, que en el complejo neutro existen relativamente pocas vibraciones activas. Se tienen 12 modos activos en IR para este complejo, lo cual representa el mismo número que se tenía para su análogo de un solo ligante. Es importante señalar que todas las vibraciones se presentan en fase, es decir, el sentido de la vibración del ligante superior es el mismo que el del ligante inferior. Para esta especie se tiene una vibración que involucra un doblamiento fuera del plano combinada con un modo del átomo de hierro en 241.4 cm^{-1} . Esta vibración, obviamente, no se encuentra en el benceno libre pero tampoco se encuentra en la especie análoga de un solo ligante. Posteriormente no se tiene actividad sino hasta la banda característica de “doblamiento C-H fuera del plano” que se desplaza hacia el azul para situarse en 704.3 cm^{-1} ($\Delta\nu = 43.2 \text{ cm}^{-1}$). Esta banda es la señal base en el espectro calculado para el complejo neutro (Figura 15). La siguiente vibración, otra forma de “doblamiento C-H fuera del plano” que no es activa en el benceno libre, se activa en el complejo y se desplaza hacia el rojo en 823.1 cm^{-1} ($\Delta\nu = -7.5 \text{ cm}^{-1}$). Esta vibración está degenerada en el benceno libre y conserva este fenómeno, ya que también hay otra banda un poco antes en 822.6 cm^{-1} , que corresponde a la banda degenerada que en el benceno libre es de mayor energía, es decir, en el complejo se intercambia el orden en que se presentan estas vibraciones en la escala de energía. La siguiente banda se trata de una “distorsión del anillo” conocida como modo de “respiración” en la que, de forma simétrica, el anillo se expande y se contrae simulando una especie de caja torácica. Este modo tampoco es activo en el ligante libre pero se activa en el complejo y yace en 963.5 cm^{-1} ($\Delta\nu = -26.4 \text{ cm}^{-1}$) indicando un corrimiento hacia el rojo. Las bandas características que en el ligante libre se encuentran cercanas a 1034 cm^{-1} (doblamiento C-H en el plano), se desplazan hacia el rojo en el complejo ($\Delta\nu = -35 \text{ cm}^{-1}$). Esta banda conserva la degeneración que originalmente se presenta en el ligante libre. Las bandas de “distorsión del anillo aromático” que en el benceno se ubican alrededor de 1472 cm^{-1} , sufren un corrimiento hacia el rojo al haber dos moléculas de ligante coordinadas al centro de hierro. Se conserva la degeneración y su nueva ubicación es alrededor de 1434 cm^{-1} ($\Delta\nu = -38 \text{ cm}^{-1}$). En el espectro correspondiente de IR calculado, se muestra que no hay bandas a partir de esta zona sino hasta la parte en que aparecen las

vibraciones de estiramiento C-H. La forma asimétrica de estos modos, presenta un desplazamiento hacia el rojo, (conservando la degeneración existente en el ligante libre) yaciendo en 3119.6 y 3119.7 cm^{-1} ($\Delta\nu = -0.5 \text{ cm}^{-1}$). La última banda del espectro de esta especie corresponde a un estiramiento C-H simétrico, que es inactivo en el ligante libre pero se activa en el complejo. Esa vibración se sitúa en 3126.1 cm^{-1} ($\Delta\nu = -5.4 \text{ cm}^{-1}$) lo que indica un corrimiento hacia el rojo.

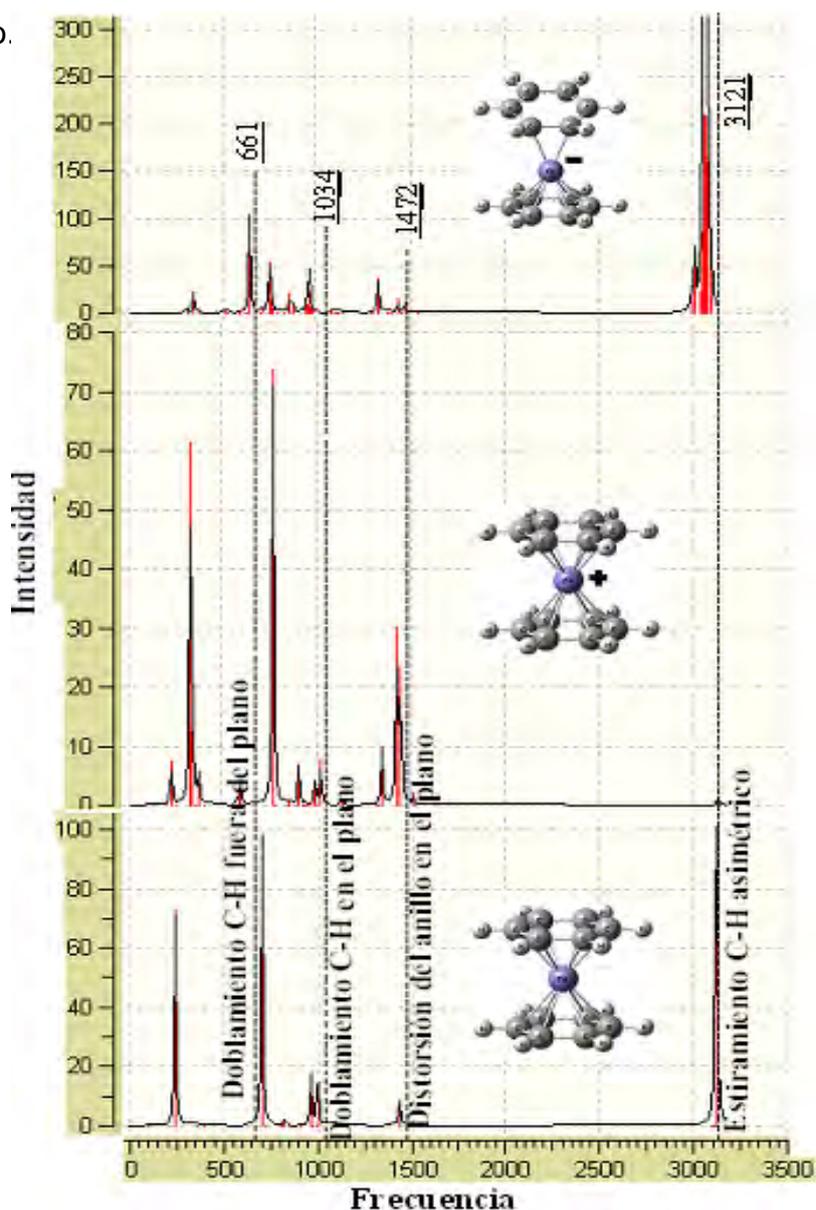


Figura 15. Espectros de infrarrojo calculados para el cúmulo de $\text{Fe}-(\text{Benceno})_2$ y para las especies iónicas de $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^+$. Las líneas punteadas y los valores sobre estas representan las vibraciones IR-activas del benceno libre

En lo correspondiente a la zona de baja energía, se tienen 3 bandas. En 238.1 cm^{-1} y 349.2 cm^{-1} se tienen bandas que combinan la vibración del átomo de hierro coordinado y un movimiento de “balanceo” por parte de los ligantes, las cuales no son activas en el complejo neutro. En esta misma región, se

repite la vibración combinada entre el átomo y los ligantes (doblamiento fuera del plano combinado con un modo del átomo de hierro) ahora en 339.1 cm^{-1} , es decir, a una mayor energía que en la especie neutra. La banda que en el benceno se sitúa en 393.9 cm^{-1} y es inactiva, se localiza en 382.1 cm^{-1} ($\Delta\nu = -11.8\text{ cm}^{-1}$) como señal activa, lo que implica un corrimiento hacia el rojo. La siguiente vibración activa en esta especie, se trata de un modo del tipo “distorsión del anillo en el plano” la cual se sitúa, en el ligante libre, en una zona de energía relativamente baja para la región del IR (603 cm^{-1}), sufre un corrimiento hacia del rojo desplazándose hasta llegar a 588.2 cm^{-1} . Cabe resaltar que aquí se presenta un fenómeno interesante dado que el movimiento de los ligantes no se realiza hacia la misma dirección uno con respecto del otro, es decir, vibran “fuera de fase”. Estas vibraciones fuera de fase se dan a lo largo del espectro de esta especie. Posteriormente, en el espectro se da un fenómeno interesante ya que la siguiente banda en orden energético no corresponde en el orden de comparación con el ligante libre. La vibración que en el benceno se encontraría en 699 cm^{-1} , baja su energía en 95.4 unidades, para situarse en 603.6 cm^{-1} (En ese modo, los ligantes vibran fuera de fase) mientras que la banda que se localizaría a menor energía y que se trata una de las bandas arquetípicas del benceno, es decir, el “doblamiento C-H fuera del plano” que se ubica en 661 cm^{-1} sufre un desplazamiento hacia el azul, de 111 unidades, situándose en 772.2 cm^{-1} en este complejo. En el catión, esta vibración sigue siendo la causante del pico base del espectro, aunque con una intensidad menor que en el ligante libre (sólo 73.6 km/mol). La siguiente asignación es en 907.4 cm^{-1} ; vibración que se desplaza 76.8 unidades hacia el azul y una vez más, los ligantes realizan la vibración fuera de fase. Avanzando en la escala de energía, continuamos con la vibración correspondiente a otro modo arquetípico del benceno (de tipo “doblamiento C-H en el plano”), localizado en 1034.2 cm^{-1} en el ligante libre y que en el complejo yace en 993.1 cm^{-1} ($\Delta\nu = -41.2\text{ cm}^{-1}$). La degeneración energética de este modo vibracional se pierde ya que ahora se tiene otra banda en 1022.9 cm^{-1} , es decir, con un desplazamiento hacia el rojo de 11.3 unidades. Se observa que lo que antes presentaba una degeneración, ahora se separa 29.3 unidades, lo cual es un desdoblamiento significativo. Lo más interesante de esta sección del espectro es que aunque dichas bandas pierden la degeneración que tenían

originalmente en el ligante libre, gana una nueva, es decir, cada una de estas señales se degenera a su vez dando origen a dos modos en cada caso: una vibración en fase y otra fuera de fase. Es importante mencionar que solo las vibraciones “en fase” presentan actividad en IR. En 1356.6 cm^{-1} se localiza una señal desplazada hacia el azul en 26 unidades. Esta vibración originalmente se haya en 1330.7 cm^{-1} cuando se observa el espectro del ligante libre. En la tercera zona arquetípica para el benceno (distorsión del anillo en el plano, 1472.4 cm^{-1}) se pueden asignar un par de señales que corresponderían al comportamiento degenerado en el ligante por sí sólo. En el caso del complejo catiónico en cuestión, se repite el fenómeno en el que dicha degeneración se pierde para dar paso a dos señales separadas y bien definidas, de intensidad sumamente significativa. La primera de ellas en 1431.6 cm^{-1} (desplazada 40.8 unidades hacia el rojo) y la segunda 1451.9 cm^{-1} ($\Delta\nu = -20.5\text{ cm}^{-1}$). Cabe señalar que el orden en que aparecerían dichas bandas en el ligante libre, se ve invertido. En esa sección ocurre el mismo fenómeno que en la parte correspondiente al doblamiento C-H en el plano, es decir, las bandas que pierden la degeneración se degeneran a su vez dando origen a dos modos cada una. Uno en el que los ligantes vibran en fase y otro donde lo hacen fuera de fase, en donde solo aquellas vibraciones en fase son activas en IR. La última banda en el espectro calculado de IR para el catión de $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^+$, se trata de una vibración de estiramiento simétrico de los carbonos aromáticos. Esta vibración no es activa en el ligante libre (1588.2 cm^{-1}) pero en el complejo se vuelve activa ligeramente. Se ubica en 1518 cm^{-1} , lo que indica un corrimiento hacia el rojo de 70.8 unidades. A partir de esta zona, no se localiza ninguna otra vibración en el espectro calculado, lo que quiere decir que la pérdida de un electrón (al pasar del complejo neutro al catión) y la ligera deformación de los ligantes de la molécula, provocan un cambio significativo en la distribución electrónica presente, disminuyendo la polaridad de los enlaces C-H y modificando la simetría de las vibraciones de “estiramiento”. Esto explicaría que todas las bandas de ese tipo (estiramiento C-H) se vuelvan inactivas). También es importante mencionar que todas las vibraciones, tanto del cúmulo neutro como del catión afectan de la misma forma a ambos ligantes. En el caso de este catión, si es posible hacer una comparación más eficiente entre los resultados presentados y los obtenidos de forma experimental por

Duncan [3]. Para el modo de doblamiento C-H fuera del plano, el determinó una vibración de 768 cm^{-1} y la que se presenta en esta tesis es de 772.2 cm^{-1} , es decir, una discrepancia de solo 4 unidades. Esto es una diferencia aceptable entre un valor teórico y uno experimental. Para el modo de que se encontraría, el benceno libre, en 992 cm^{-1} , el determina una frecuencia experimental de 996 unidades. En el cálculo cuyo resultado se presenta aquí, se da una degeneración energética que divide esta vibración en dos. La primera, en la que ambos ligantes realizan el movimiento vibracional en la misma dirección y al mismo tiempo, es decir, “en fase” se determinó con una magnitud de 996.1 cm^{-1} mientras la otra banda corresponde a este modo pero con los ligantes “fuera de fase”, es decir, vibrando de la misma forma pero en direcciones contrarias entre sí; esta vibración degenerada yace en 1000.1 cm^{-1} y la diferencia con lo presentado por Duncan, radica en que dicho modo no se calcula como activo en IR mediante el método empleado. El tercer modo presentado por Duncan, corresponde a la distorsión del anillo en el plano que el determina de 1472 cm^{-1} mientras que es este trabajo teórico se obtuvo un valor de 1452 cm^{-1} con lo que en la forma libre del ligante era una banda degenerada, situada ahora en 1431.6 cm^{-1} . La primera representa un error del 1.4% y la segunda del 2.7%. Valores que muestran una buena concordancia entre teoría y experimento.

En el análisis de las vibraciones presentes en el anión, lo primero que podemos ver de la *Tabla 3*, es que dicho complejo posee un número mucho mayor de modos vibracionales con respecto a sus análogos, neutro y catiónico. Esto puede explicarse en primera instancia a la aparición de un momento dipolar debido a la conformación espacial del segundo ligante (recordando que tiene una inclinación importante). Este momento dipolar significativo, altera la simetría de la molécula y la polaridad de los enlaces de tal forma que se nota un aumento muy importante en el número de vibraciones activas en IR para dicho anión.

La primera vibración consiste en un modo que combina al átomo de hierro y a los dos ligantes. Lo interesante en esta vibración, además de su relativamente baja energía (326.8 cm^{-1}) es que los dos ligantes realizan vibraciones diferentes. El ligante superior realiza un doblamiento del anillo fuera del plano mientras que el ligante inferior lleva a cabo un “balanceo”. Es

importante notar esto, ya que para las dos especies analizadas en esta parte de la tesis, los modos vibracionales eran iguales en todo momento para ambas moléculas de ligante. La siguiente señal del espectro calculado, activa en IR para el anión yace en 327.6 teniendo las mismas características que el modo anterior, mas bajo en energía. La siguiente vibración, se encuentra en 361 cm^{-1} ($\Delta\nu = -32.9 \text{ cm}^{-1}$) e involucra nuevamente a ambos ligantes vibrando en fase, se trata de un doblamiento fuera del plano para el anillo que en el benceno libre se sitúa (inactivo en el ligante, activo en el complejo, en la región del IR) en 693.9 cm^{-1} . Esta vibración se repite involucrando ahora solo al ligante inferior, aumentando la energía en que se sitúa hasta 393.1 cm^{-1} ($\Delta\nu = -0.80 \text{ cm}^{-1}$), lo que permite decir que el ligante superior está enlazado de forma muy sutil con el centro del metal de transición debido a que este modo solo se corre hacia el rojo de forma muy ligera. El siguiente modo activo en IR para la forma aniónica del complejo presenta un particularidad muy interesante; se trata de modo combinado, en el que el ligante superior vibra de forma análoga a como lo haría el benceno libre en 603 cm^{-1} , es decir, un doblamiento del anillo, dentro del plano mientras que el ligante inferior vibra de forma equivalente al doblamiento C-H fuera del plano del benceno libre. Esta vibración combinada se encuentra en 523.8 cm^{-1} . Es decir, podríamos decir que se tienen dos vibraciones en las cuales referenciar este modo del anión. Por lo que si hablamos del ligante superior, tenemos un corrimiento hacia el rojo de 79.9 cm^{-1} y un corrimiento hacia el rojo de 175.2 cm^{-1} para el ligante inferior. Las siguientes dos bandas, corresponden a un doblamiento del anillo, en el plano (603 cm^{-1} en el ligante libre). La razón de la presencia de dos bandas, es debido a que se tiene una para el ligante superior, en 587.5 cm^{-1} ($\Delta\nu = -15.8 \text{ cm}^{-1}$) y otra para el ligante inferior en 602.9 cm^{-1} la cual está desplazada hacia el rojo, solamente 0.2 unidades. La siguiente zona de análisis es la región arquetípica correspondiente al doblamiento C-H fuera del plano. La banda característica de esta región que siempre presenta una intensidad que le confiere la etiqueta de señal base, en esta ocasión no lo es. Aunque si conserva una intensidad muy alta, ya no es la más intensa. En el anión, yace desplazada hacia el rojo 11 unidades (algo que no había ocurrido en ninguna otra especie analizada hasta el momento), situada en 649.2 cm^{-1} . Este modo solo afecta al ligante superior,

pero como ha ocurrido en las regiones de menor energía, se dobletea para generar el modo que afecta solamente al ligante inferior. Esta otra vibración se desplaza hacia el azul (manteniendo la analogía con los otros complejos analizados) 56.4 cm^{-1} . La siguiente región del espectro calculado es de las más interesantes (830.6 cm^{-1} , en el ligante libre) debido a que además de presentar una vibración para cada ligante, presenta un modo adicional en el que vibran ambos ligantes al mismo tiempo, fuera de fase. La primera vibración se sitúa en 754 cm^{-1} (76.6 cm^{-1} de desplazamiento hacia el rojo) y presenta la mayor intensidad de las tres señales mencionadas. La segunda vibración, en 766.6 cm^{-1} , se haya desplazada, 64.3 cm^{-1} hacia el rojo y afecta solo al ligante inferior y es la segunda en intensidad. La tercera de este bloque de doblamientos C-H fuera del plano, es la más energética pero la menos intensa y afecta a ambas moléculas de ligante, con la particularidad de ser el único modo que provoca la vibración fuera de fase de los ligantes, en todo el espectro de IR de la especie; yace en 768.7 cm^{-1} ($\Delta\nu = -61.9\text{ cm}^{-1}$). En el ligante libre, esta zona presenta una degeneración que provoca la existencia de dos bandas; para el complejo aniónico en cuestión, la vibración análoga a dicha banda degenerada se sitúa en 773 cm^{-1} , lo que implica un corrimiento hacia el rojo de 57.7 unidades. Este modo afecta a los dos ligantes, generando una vibración en fase. Posteriormente se tiene la región que hace referencia al doblamiento C-H fuera del plano que se encuentra en 946.8 cm^{-1} en el benceno libre. Una vez más. Se tiene una serie de señales que correspondían a una previa degeneración de las bandas de esta zona del espectro. Aquí se presentan tres bandas, con la peculiaridad de ser todas, vibraciones que afectan solo al ligante superior. La primera en 866 cm^{-1} , se desplazó hacia el rojo 80.2 unidades, siendo la banda más intensa de la serie. La segunda y menos intensa, se encuentra en 881.5, es decir, con un corrimiento hacia el rojo de 65.53 unidades. La tercera banda, que es la más energética, se sitúa en 885.3 cm^{-1} ($\Delta\nu = -61.5\text{ cm}^{-1}$). La siguiente vibración corresponde al llamado “movimiento de respiración” del anillo de benceno (en este caso, el ligante inferior) que consiste en un doblamiento en el plano, de todos los carbonos del anillo aromático, de forma simétrica. En este caso, dicha vibración (989.9 cm^{-1} en el benceno libre) se haya en 952.2 cm^{-1} , es decir, desplazada 37.7 unidades hacia el rojo. Es importante mencionar que esta vibración requiere de menor energía que la que se requiere en el complejo

neutro (hay una diferencia de poco más de 11 cm^{-1}), es decir, el enlace C-C para el complejo aniónico es ligeramente más débil que el presente en el complejo neutro. Esto concuerda con las distancias de enlace, ya que en el anión son ligeramente mayores (como se aprecia si se compara lo mencionado en la *Tabla 2* y lo mostrado en la *Figura 10*). La siguiente comparación es entre la banda que yace en 997.6 cm^{-1} para el benceno y que se desplaza 34 unidades hacia el rojo para quedar en 963.6 cm^{-1} , afectando solo al ligante superior. Hay una degeneración para esta banda que se sitúa en 968.2 cm^{-1} y solo afecta al ligante inferior ($\Delta\nu = -29.4 \text{ cm}^{-1}$). Desde la banda en 768.7 cm^{-1} hasta la que recién se mencionó, en 968.2 cm^{-1} , son modos que en el ligante por si solo no son activos en IR, pero al coordinarse 2 moléculas de éste, con el anión de Fe^- , se hacen activas. Si nos fijamos bien, se puede ver un patrón en el que prácticamente siempre que se tiene una vibración que solo afecta a un ligante, se genera otra que afectará al ligante opuesto. En su mayoría, las vibraciones que afectan solo la ligante inferior son más energéticas que las que afectan solo al superior. La siguiente serie, corresponde a la región arquetípica de doblamiento C-H en el plano que está en 1034 cm^{-1} en el ligante libre. Esta señal presenta una degeneración de forma habitual y en el anión, cada una de estas bandas degeneradas, se degenera a su vez, provocando la existencia de 4 bandas. Dos de ellas, situadas en 967.2 y 992.4 cm^{-1} , solo afectan al ligante superior ($\Delta\nu = -66.8$ y -41.6 cm^{-1} , respectivamente) mientras que dos de ellas, solo afectan al ligante inferior y se hayan en 969.7 y 975 cm^{-1} las cuales se desplazan hacia el rojo una cantidad de 64.3 y 59 unidades, respectivamente. Las próximas dos señales en el espectro calculado, no eran activas en el benceno sino hasta formar el complejo, de hecho, la primera de éstas, en 1083.9 cm^{-1} ($\Delta\nu = -83.4 \text{ cm}^{-1}$), que toma como referencia la vibración del benceno en 1167.3 cm^{-1} , solo es activa en este complejo aniónico, mientras que la segunda, en 1324.2 cm^{-1} (referenciada con respecto a 1330.7 cm^{-1} y con $\Delta\nu = -6.5 \text{ cm}^{-1}$), es activa solo en las formas iónicas. Ambas vibraciones solo afectan al ligante superior del complejo. Posteriormente, se presenta la región del espectro que corresponde a la vibración arquetípica del benceno de distorsión del anillo, en el plano. Esta vibración está localizada en 1472 cm^{-1} . Para esta región se calcularon 3 señales. En el benceno, esta vibración está

degenerada y en el anión de $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^-$ se conserva esa degeneración para el ligante inferior con dos señales, una en 1402.2 y la otra en 1405.2 cm^{-1} con corrimientos hacia el rojo de 69.8 y 66.8 unidades, respectivamente. La tercera señal, en 1428.2 cm^{-1} ($\Delta\nu = -43.8 \text{ cm}^{-1}$), afecta solo al ligante superior y es la más intensa de las tres bandas. Un aspecto importante de notar en las especies iónicas del complejo analizado, es que confieren actividad en IR a la vibración simétrica correspondiente al enlace C=C en el anillo aromático. Esta vibración yace en 1588.2 cm^{-1} en el ligante libre y se desplaza 119.7 unidades hacia el rojo en el ligante superior para situarse en 1468.5 cm^{-1} , lo cual indica no solamente la aparición de una nueva señal en el espectro, sino que además nos habla de una disminución en la energía de vibración C=C, es decir, nos habla de una activación. Posteriormente se tiene la última región de análisis, es decir la zona superior a 3000 cm^{-1} que es donde se encuentra las vibraciones de estiramiento C-H tanto asimétricas como simétricas. En el anión, desde 2997.1 hasta 3058.2 cm^{-1} , hay aparición de señales que en el benceno solo no son activas para su espectro de IR, las cuales tiene una intensidad importante. Si nos fijamos en la *Figura 15*, podemos ver que todas las señales de esta región, además de ser intensas se encuentran en menores energías con respecto a la diferencia trazada, por lo que podemos decir que en el anión tenemos también una activación del enlace C-H. Las señales referenciadas con respecto a 3095.9 cm^{-1} , se localizan en 2997.1 y 3045 unidades afectando, respectivamente, al ligante superior e inferior ($\Delta\nu = -98.8$ y 50.9 cm^{-1} , respectivamente). Sigue una zona donde originalmente se presenta una degeneración (las referencias yace en 3105.5 y 3105.6 cm^{-1}), la cual se conserva ligeramente, “desdoblándose” para afectar por separado a cada ligante, es decir, en 3051.9 y 3046.6 cm^{-1} se localizan, desplazadas 53.6 y 59 unidades hacia el rojo, las vibraciones que afectan al ligante superior. Las que afectan al ligante inferior se localizan desplazadas 50.6 y 47.4 unidades hacia el rojo, en 3054.9 y 3058.2 cm^{-1} , respectivamente. Existe además una quinta señal que afecta al ligante superior solamente, localizada en 3015.4 cm^{-1} ($\Delta\nu = -90.1 \text{ cm}^{-1}$). La región de estiramiento C-H asimétrico, presenta 3 señales, de las cuales, dos afectan al ligante inferior y una al superior. Dichas señales se sitúan en 3121 cm^{-1} en el ligante libre. Estas tres señales, puede decirse,

presentan una ligera degeneración, situándose en 3064.4, 3068.3 (las que afectan al ligante inferior) y 3071.4 cm^{-1} (la que afecta al ligante superior). Estas tres señales son las que poseen mayor intensidad en todo el espectro, llegando hasta 209.7 km/mol , la más intensa. Esto indica una polarización notable del enlace C-H. Las últimas dos vibraciones del espectro calculado, se vuelven activas en IR al tener el complejo formado y corresponden a estiramientos C-H simétricos, en donde participan todos los protones al mismo tiempo. La vibración que afecta al ligante inferior es la menos energética y yace en 3076.2 cm^{-1} ($\Delta\nu = -55.3 \text{ cm}^{-1}$) mientras la que afecta al ligante superior se sitúa en 3089.9 cm^{-1} ($\Delta\nu = -41.6 \text{ cm}^{-1}$). Es prudente reiterar que todas las señales de esta región, se desplazan hacia el rojo (denotando una activación de enlaces) y que todos los corrimientos son bastante grandes, siendo en todos los casos, mayores de 40 unidades.

6.3. Representación de orbitales moleculares.

6.3.1. Los orbitales frontera de la especie neutra $\text{Fe}(\text{Benceno})_2$ y de las formas iónicas $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^\pm$.

En la *Figura 16* se puede observar la representación de los orbitales moleculares frontera correspondientes al complejo de $\text{Fe}(\text{Benceno})_2$. En el caso de los orbitales de spin α , para el HOMO se nota la presencia de un orbital “d” producto de coordenadas y la nube π de los ligantes. El orbital LUMO^\uparrow , solo involucra la contribución de las nubes π de las moléculas de benceno. Observando los orbitales de spin β , se nota que el HOMO contiene, la contribución del orbital “ d_z^2 ” del átomo de hierro, en un claro traslape en fase con la nube π de ambos ligantes. Además, se aprecia la contribución de los orbitales “s” de los protones aromáticos. El LUMO^\downarrow tiene prácticamente las mismas características que su contraparte de spin de configuración alfa. De aquí se pueden comentar dos cosas; la primera es que dado que no se ve que haya traslape de orbitales en fase en el HOMO^\uparrow y dado que para la formación del catión, la multiplicidad debe bajar, quiere decir que es de este orbital que sale el electrón. El hecho de la falta de traslape repercute en las distancias de enlace, es decir, al formarse el catión, el orbital en cuestión pierde el electrón y

a su vez disminuyen las distancias Fe-C del complejo y C-C del anillo; esto quiere decir que este orbital es no enlazante. Si observamos la *Figura 17* veremos que casi todos los orbitales moleculares frontera del catión, tienen carácter de no enlace o de enlace débil dada la falta de traslape entre los ligantes y el centro de metal de transición.

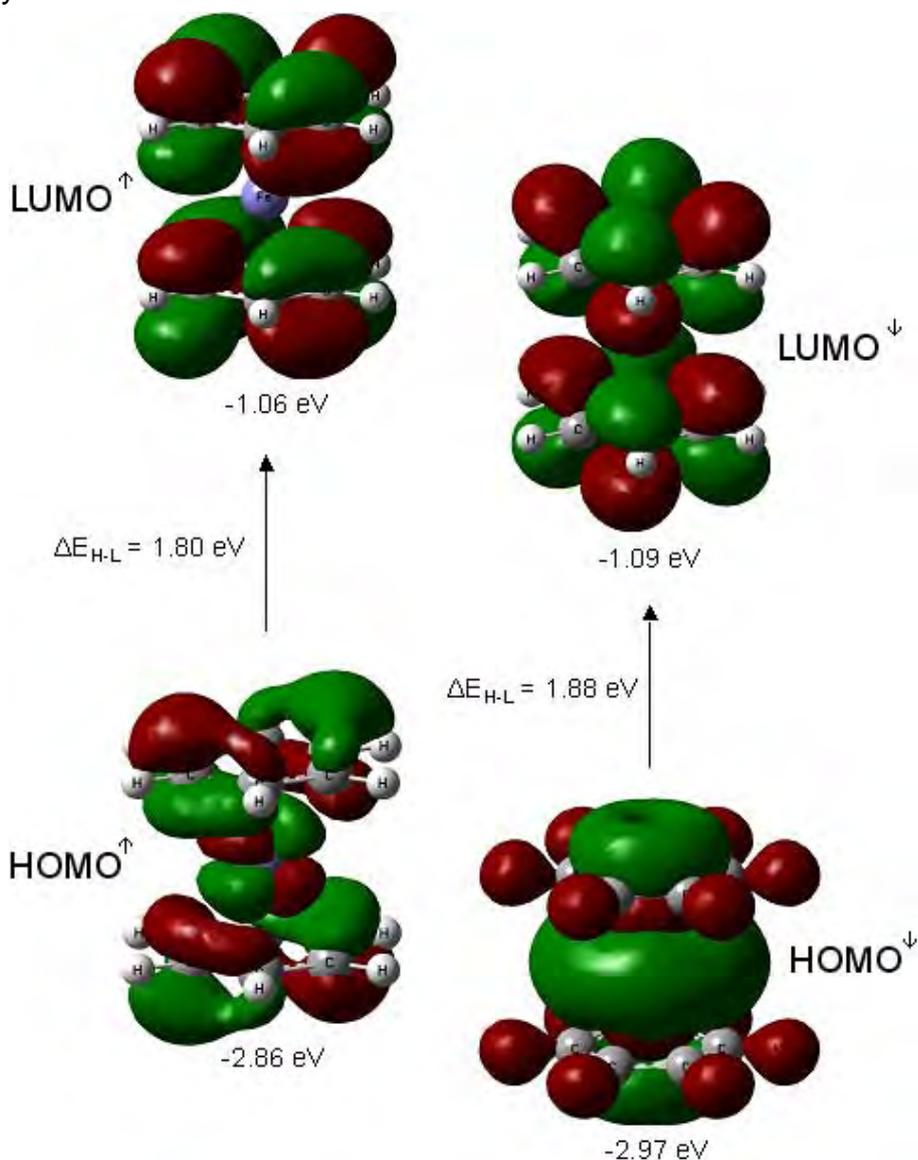


Figura 16. Representación de los orbitales moleculares frontera con el valor de su brecha energética para la especie Fe(Benceno)₂.

Solo el HOMO[↓] tiene una contribución enlazante compuesta por parte de las nubes π y el orbital “d_{z²” del átomo de hierro.}

Si hablamos ahora de la formación del anión, sabremos que al ganarse el electrón, el complejo disminuye su multiplicidad de $M = 3$ a $M = 2$ por lo que se deduce que el electrón fue añadido al orbital LUMO[↓]. Al ocurrir este fenómeno, las distancias de enlace Fe-C disminuyen, por lo que podemos decir

que se trata de un orbital de enlace en lo que respecta a las interacciones M-C. Al observar los orbitales moleculares frontera para el anión (*Figura 18*), veremos que los dos orbitales HOMO presentan la contribución “ d_z^2 ” por parte del hierro y por parte del ligante, un traslape por medio de la nube π .

6.3.2. La brecha energética entre los orbitales frontera de la especie neutra y de sus formas iónicas.

También en este caso se calcularon los valores de las brechas energéticas entre los orbitales frontera. Dichos valores, son respectivamente para el spin α y β , 1.80 y 1.88 eV en la especie neutra. Para el catión se determinaron los valores de 0.55 y 2.20 eV; estimando además, para el anión, la brecha HOMO-LUMO de spin β en 1.00 eV. Nuevamente podemos tomar como criterio de reactividad entre los complejos de esta serie, la magnitud de la brecha HOMO-LUMO de importancia.

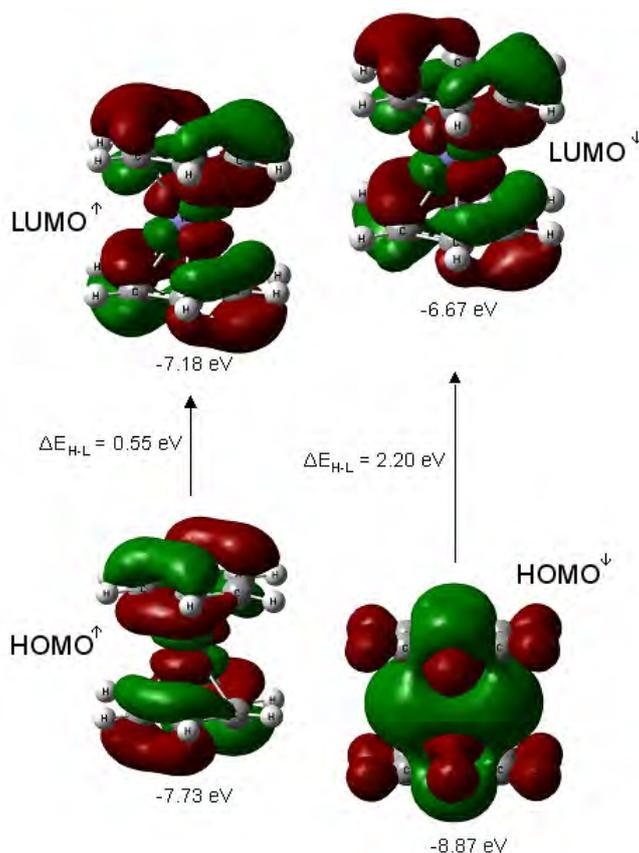


Figura 17. Representación de los orbitales moleculares frontera con el valor de su brecha energética para la especie $[Fe(Benceno)_2]^+$.

En este caso dichas brechas son HOMO[↑] → LUMO[↑] para el complejo neutro; HOMO[↑] → LUMO[↑] para el complejo catiónico y por último, HOMO[↓] →

LUMO[↓] para el anión. Dichos valores nos ayudan a decir de forma cualitativa, que el catión sería la especie más reactiva de esta serie. Si comparamos los valores para las brechas energéticas de todos los complejos con un átomo de hierro, estudiados hasta este punto y seguimos el criterio ya mencionado, veremos que el complejo con un benceno es más reactivo, si se trata de la especie neutra y la catiónica, pero el complejo con dos ligantes es más reactivo al hablar de los aniones. Este criterio nos diría que el catión de $[\text{Fe}(\text{Benceno})]^+$, es la especie más reactiva de entre los 6 complejos estudiados con la fórmula $\text{Fe}(\text{Benceno})_m$ y $[\text{Fe}(\text{Benceno})_m]^{\pm}$, $m = 1, 2$.

Ahora bien, si seguimos los demás criterios, una vez la presencia de un momento dipolar relativamente alto en el anión, la gran cantidad de modos vibracionales activados en éste y la menor energía de unión, indican que también para esta segunda serie de complejos, la especie más reactiva es el anión. Si retomamos la comparación para los 6 complejos con un solo átomo de hierro, aunque el momento dipolar en el primer anión más sencillo es mucho mayor, los demás efectos considerados apuntan a decir que la especie más reactiva es el anión de $[\text{Fe}(\text{Benceno})]^-$.

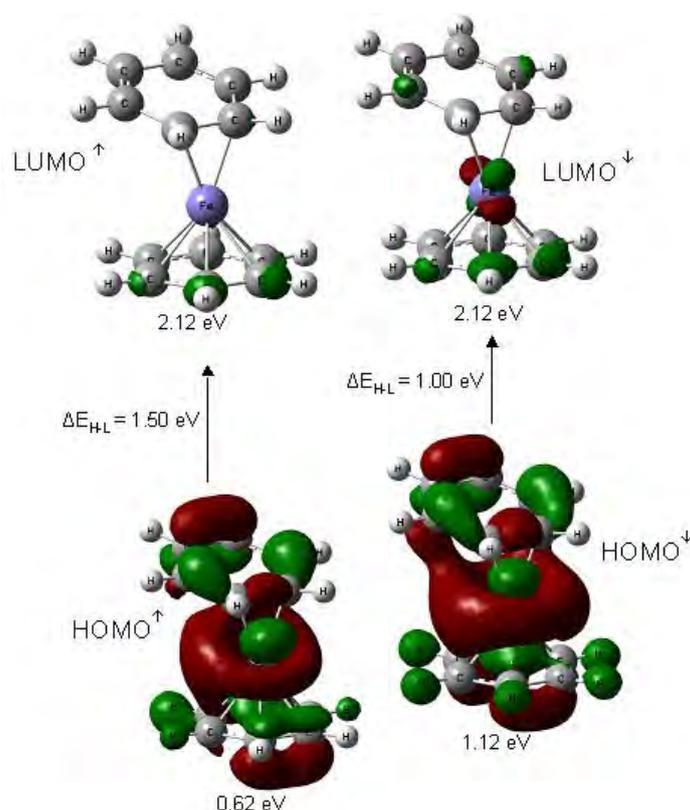


Figura 18. Representación de los orbitales moleculares frontera con el valor de su brecha energética para la especie $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]$.

TERCERA PARTE.

**Los resultados de la investigación y el análisis de estos: complejos con
Fe₂**

7. El cúmulo de Fe₂(Benceno).

7.1. Propiedades estructurales y energéticas.

7.1.1. La estructura del estado basal.

En esta parte de la presente tesis, se aborda el primer complejo formado utilizando el cúmulo de Fe₂. Las características de las especies analizadas en esta parte, son de diferencias notables con las anteriores, ya que en muchos de los casos, se encuentran ahora, enlaces metal-metal.

Especie	Geometría Adoptada	Multiplicidad	Dist. Fe-Fe	Dist. Fe-C	Dist. C-C	Momento magnético en Fe
Fe ₂ -(benceno)	Perpendicular (EB)	3	2.19	2.10 (x3); 2.11 (x2); 2.12	1.42 (x6)	Fe(1): 1.79; Fe(2): 3.70
	Perpendicular	5	2.06	2.06; 2.13; 2.15	1.42 (x3); 1.43 (x3)	Fe(1): 0.42; Fe(2): 3.63
	Paralela	5	2.15	Fe(1): 2.02 (x2) Fe(2): 2.05 (x2)	1.43 (x3); 1.45; 1.46 (x2)	Fe(1): 1.89; Fe(2): 2.47
	Sandwich	5	x	Fe(1): 2.12 (x6) Fe(2): 2.12 (x6)	1.46 (x6)	Fe(1): 2.08; Fe(2): 2.08
Especie	Geometría Adoptada	Multiplicidad	Momento dipolar	Carga sobre Fe	Carga sobre C	Carga sobre H
Fe ₂ -(benceno)	Perpendicular (EB)	3	0.77	Fe(1): 0.16; Fe(2): -0.20	-0.14; -0.13 (x2); -0.10 (x3)	0.12 (x6)
	Perpendicular	5	1.15	Fe(1): 0.30; Fe(2): 0.32	-0.16; -0.15; -0.14; -0.12; -0.10; -0.05	0.12 (x4); 0.13
	Paralela	5	0.798	Fe(1): 0.15; Fe(2): -0.001	-0.16 (x2); -0.18 (x2); -0.05 (x2)	0.12 (x4); 0.15 (x2)
	Sandwich	5	0.00	Fe(1): 0.01; Fe(2): 0.01	-0.12 (x6)	0.12 (x6)

Tabla 4. Conjunto de propiedades estructurales y electrónicas de las diferentes geometrías calculadas para el complejo de Fe₂(Benceno)₂. Las distancias se dan en Angstrom (Å), los momentos magnéticos en Magnetones Bohr (μ_B), los momentos dipolares en Debye (D) y las cargas en electrones (e⁻)

Para este primer complejo, la estructura correspondiente al estado basal, se encontró que se trata del cúmulo de Fe₂, dispuesto de forma perpendicular sobre el plano del anillo aromático. Esta disposición espacial, genera un estado de spin triplete. Solo el átomo de hierro cercano al anillo de benceno se coordina, con una hapticidad de η⁶. La densidad electrónica del cúmulo, aunada a la que posee el benceno provoca una ligera desviación de la completa perpendicularidad del sistema (cerca de 12°). La distancia del enlace Fe-Fe es de 2.19. En el cúmulo de Fe₂ por sí solo, esta distancia es de 2.00 Å por lo que podemos decir que la coordinación con el benceno debilita el enlace metal-metal. Los enlaces Fe-C en el complejo no son todos iguales, lo cual se puede entender dado que la estructura no es totalmente simétrica. Dichas distancias abarcan el intervalo entre 2.10 Å – 2.12 Å. El efecto del ligante, se

puede ver en la elongación de los enlaces $C_{Ar}-C_{Ar}$. Dichas distancias, en el anillo, son todas iguales a 1.42 Å. Se calculó también, el estado con multiplicidad de spin de $M = 5$, el cual tiene una coordinación diferente en hapticidad (η^3), lo cual puede explicarse debido a la magnitud de la densidad de electrónica al tener más electrones desapareados. La deformación se mantiene, es decir, la desviación del cúmulo con respecto al ángulo de 90° necesario para ser completamente perpendicular. Este estado excitado se encuentra 2.76 kcal/mol por encima del estado basal, lo que indica una cercanía considerable. No obstante la similitud energética entre estas dos moléculas, las propiedades estructurales son significativamente diferentes. Las distancias Fe-C (que ya se dijeron, pasan de ser 6 enlaces Fe-C a 3) son de 2.06, 2.13 y 2.15 Å. La distancia del enlace metal-metal es menor en el estado excitado (2.06 Å), mientras que el efecto de la coordinación, afecta de forma diferente al anillo aromático, ya que ahora se tiene algunas distancias $C_{Ar}-C_{Ar}$ de 1.42 Å y otras de 1.43 Å.

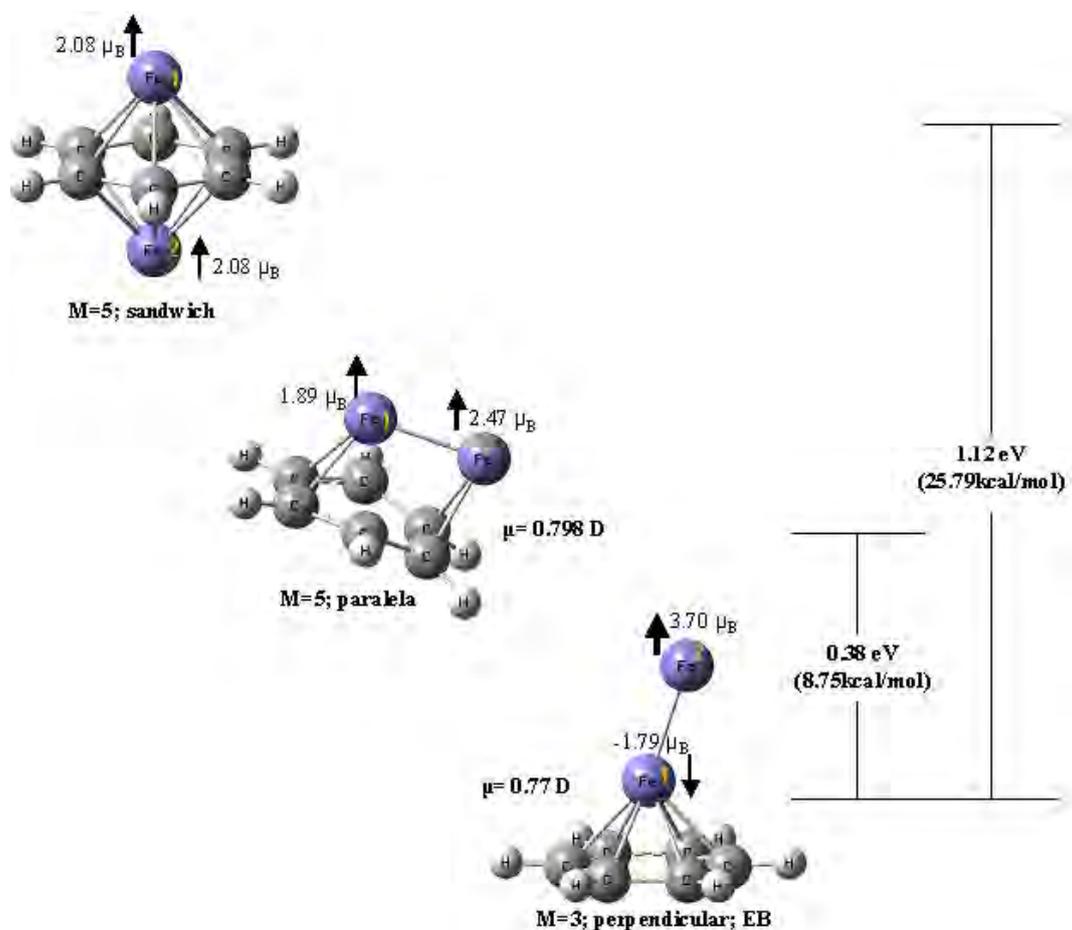


Figura 19. Representaciones moleculares para la especie de $Fe_2(\text{Benceno})$. Se representa la estructura determinada como estado basal así como los primeros dos estados excitados para las geometrías consideradas.

Para este sistema, se probaron dos geometrías más con dos multiplicidades cada una. Se calcularon las estructuras denominadas en la *Figura 19*, como “paralela”, que consiste en una geometría en la cual el cúmulo de Fe₂ se encuentra orientado de la misma forma que el anillo de benceno, es decir, paralelo uno con respecto a otro. La otra geometría fue de tipo “sándwich” en la cual se tiene la secuencia metal-ligante-metal, o bien, η^2 . Para ambas se calcularon los estados electrónicos de M = 3, 5. Como se puede ver en la figura arriba mencionada, las formas más cercanas en energía al estado basal, son la estructura paralela de M = 5 (8.75 kcal/mol por arriba del estado basal) y la estructura de tipo sándwich con M = 5 que es energéticamente más alta por 25.79 kcal/mol. Las características estructurales de estas especies excitadas se mencionan en la *Tabla 4*. En ésta, se puede ver que la estructura paralela presenta una coordinación η^2 para cada átomo de hierro que forma el cúmulo. Este fragmento de la molécula se encuentra ligeramente hacia uno de los extremos, ocasionando que cada uno de dichos átomos de Fe, posea valores distintos de distancias Fe-C. Las distancias para uno de ellos son de 2.02 Å (átomo designado como 1, en la *Figura 19*) mientras que el otro tiene distancias más largas, de 2.05 Å. La distancias del enlace metal-metal que tiene el cúmulo de Fe₂ es de 2.15 Å viendo que en esta conformación, el enlace Fe-Fe también se encuentra debilitado de forma importante. Las distancias C_{Ar}-C_{Ar}, se encuentran en el intervalo entre 1.43-1.46 Å, lo que implica que a su vez, la coordinación en esta geometría también debilita de forma importante los enlaces dentro del anillo aromático.

La otra geometría explorada para este complejo fue la mencionada como sándwich. En esta, dada la secuencia en la que se disponen los fragmentos que la conforman, no se cuenta con la presencia de un enlace Fe-Fe. Sin embargo, hay que notar que esta es la estructura más simétrica, aunque no la más baja en energía. La hapticidad para cada átomo de hierro es de η^6 por lo que se esperaría que el anillo aromático sufriera cambios importantes en su estructura. Las distancias Fe-C son de 2.12 Å para los seis enlaces que tiene cada hierro. Es importante decir que al tener tantos enlaces, el ligante no pierde su cualidad de ser plano, pero si presenta una elongación de enlaces C-C. La distancias de dichas uniones es de 1.46 Å, lo cual es bastante más largo que lo que se tiene normalmente en el ligante libre.

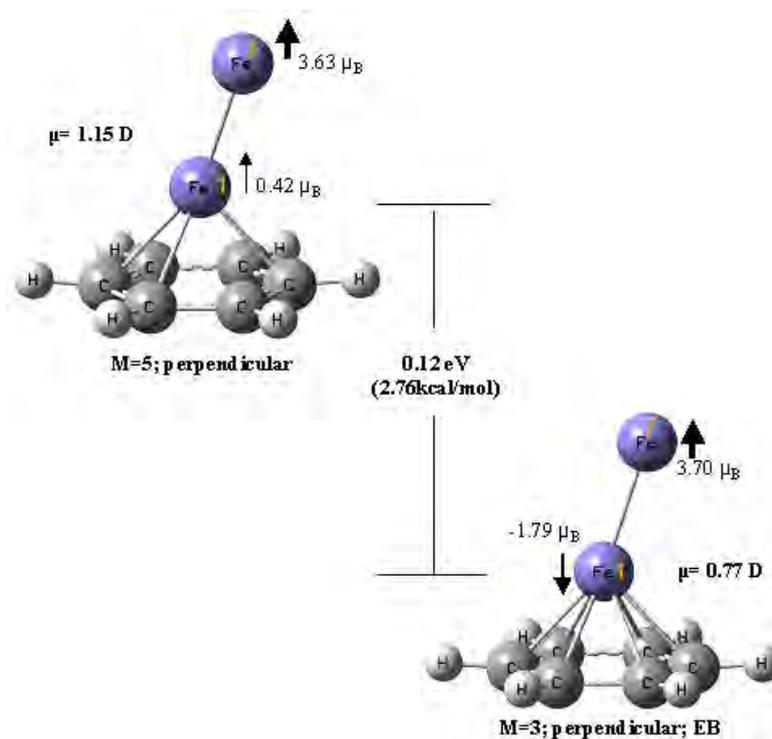


Figura 20. Comparación entre el estado basal del complejo de $Fe_2(\text{Benceno})$ y el estado excitado más cercano.

7.1.2. La estructura para el complejo $[Fe_2(\text{Benceno})]^\pm$.

El estudio de las especies iónicas monocargadas del complejo arrojó resultados interesantes que abarcan tanto la parte estructural como la parte energética. Las características de dichas especies se pueden observar tanto en la *Figura 21* como en la *Figura 22*.

Para el catión de $[Fe_2(\text{Benceno})]^+$ se encontró un estado de $M = 6$, lo cual resulta muy poco común. Lo que se hace para determinar la geometría adoptada por las especies iónicas monocargadas es lo siguiente: se toman en cuenta los tres estados de mínima energía para las geometrías consideradas, que en este caso serían, la estructura perpendicular con $M = 3$, la estructura paralela con $M = 5$ y la geometría de Sándwich con $M = 5$. Para cada una de estas especies, se calculan dos cationes. Dado que al remover un electrón de la configuración de estas especies, el proceso puede llevarse a cabo desde el orbital HOMO, ya sea de spin alfa o de spin beta, se calculan los dos caminos. Esto quiere decir, que si el catión se elimina del orbital $HOMO^\uparrow$, el catión tendrá una multiplicidad de spin menor dado que ahora habrá menos electrones desapareados. Por otro lado, si el electrón se abstrae del $HOMO^\downarrow$, se tendría una configuración electrónica con más electrones desapareados y por lo tanto

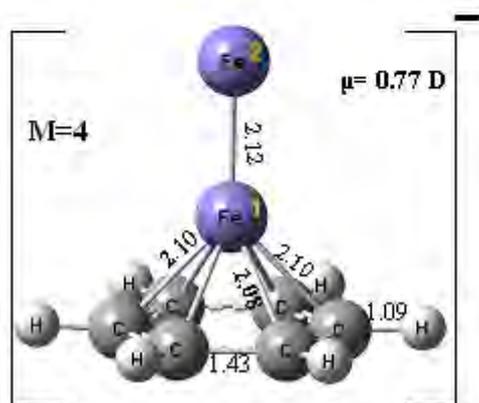
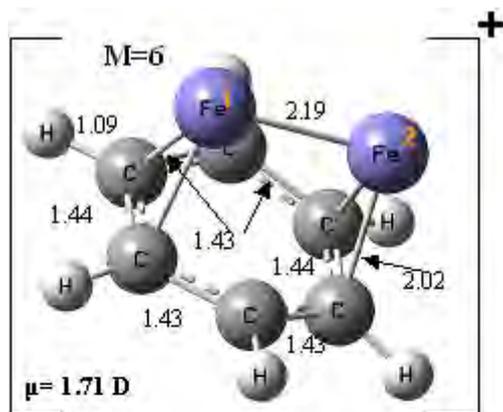


Figura 21. Distancias de enlace en las especies iónicas $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^\pm$.

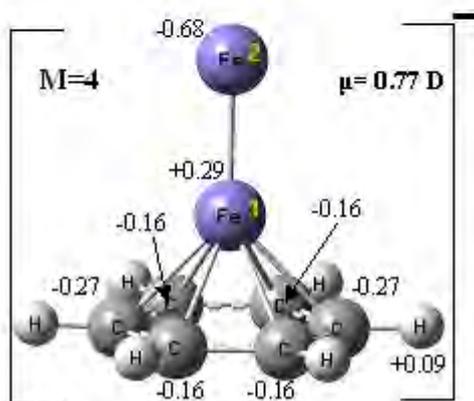
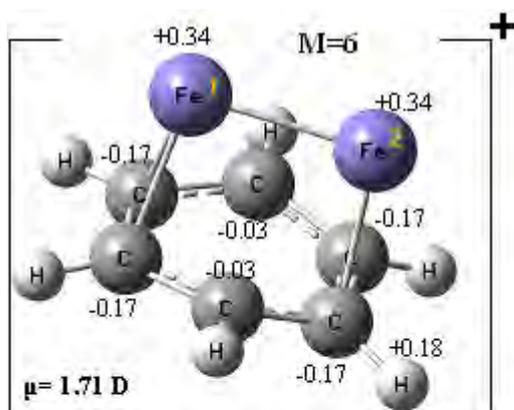


Figura 22. Distribución de cargas en las especies iónicas $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^\pm$.

una mayor multiplicidad de spin. Es por eso que se deben calcular dos multiplicidades para cada caso. Se calcularon, dado lo anterior, los cationes con $M = 2, 4$ para la estructura perpendicular, los cationes con $M = 4, 6$ para la estructura paralela y por último, las especies catiónicas de $M = 4, 6$ con geometrías de Sándwich. Al final se tenían 6 cationes de los cuales, el que fuera de menor energía, correspondería al catión verdadero para el complejo en cuestión. Tras realizar esto, se determinó que el catión de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^+$ corresponde a una estructura de tipo paralela con una multiplicidad de spin de 6. Esta especie presenta características estructurales muy semejantes a su análogo neutro. Es decir, un enlace metal-metal muy parecido de 2.19 Å. Cada átomo de Fe en el cúmulo se coordina de la misma forma al ligante, es decir, con hapticidades η^2 . Este catión es bastante simétrico, presentando cuatro distancias Fe-C iguales, de 2.02 Å. El anillo aromático presenta distancias C-C en un intervalo pequeño de 1.43-1.44 Å. Existe una ligera inclinación del de los dos átomos de carbono que no se coordinan con el cúmulo, en dirección hacia éste, que es lo que genera la diferencia entre las distancias C-C.

En el caso del anión, se determinó una especie con geometría perpendicular y $M = 4$. En este anión, a comparación de la especie neutra, el fragmento de Fe_2 se localiza completamente perpendicular al ligante. El enlace Fe-Fe es de 2.12, lo cual es mayor que en la especie neutra pero menor que en el catión. De nueva cuenta, el átomo de hierro que si se enlaza con el benceno, lo hace mediante una coordinación de tipo η^6 con enlaces en el intervalo entre 2.08 Å y 2.10 Å. El anillo aromático se altera uniformemente, presentando todas sus distancias iguales, de 1.43 Å. Es importante notar que las diferencias entre las estructuras de las especies neutra, catiónica y aniónica, pueden estar determinadas por la densidad electrónica presente entre los fragmentos que forman los complejos, es decir, el cúmulo de Fe_2 y el benceno.

Partimos de la estructura perpendicular, inclinada 12° , presentada por el complejo neutro. Debido a la densidad electrónica tan importante que hay en el cúmulo de Fe_2 , podría darse dicha inclinación. Ahora bien, al abstraer un electrón y formar el catión (se puede establecer que el electrón sale del cúmulo de Fe_2 , dado que el PI para dicho cúmulo, mostrado en el **Apéndice A**, es de 6.68 eV, valor que está en cercano acuerdo con el valor experimental 6.30 reportado por Gutsev [5], es mucho menor que el correspondiente al benceno

es de 9.24 eV; por lo que es más fácil desprender un electrón del cúmulo, que de el ligante), la densidad electrónica en el cúmulo disminuye y con ella, las repulsiones electrostáticas con la nube electrónica del ligante. Esta disminución de repulsiones, facilita que el fragmento de Fe_2 se acerque más hacia el benceno y se coloque de forma paralela a éste. Es por esto que el catión adopta dicha estructura paralela. Ahora, si vemos el proceso recíproco, es decir, la ganancia de un electrón por parte del cúmulo (esto se debe a que la diferencia de AEs entre el cúmulo y el ligante, favorece que el electrón sea ganado por el Fe_2 y no por el benceno), podemos decir que ese electrón extra aumenta las repulsiones electrostáticas entre el cúmulo de Fe_2 y el ligante, lo cual provoca que para estabilizar la densidad electrónica proporcionada por este electrón, el fragmento del metal de transición pierda la inclinación que tenía en la especie neutra y logre colocarse forma totalmente perpendicular al benceno. Lo que correspondería ahora, es explicar cómo es que se pasa de una estructura perpendicular con $M = 3$ (la correspondiente al estado basal del complejo neutro), a un catión paralelo con $M = 6$. Pero dado que esto ya conlleva el proceso de la determinación del PI, se tratará un poco más adelante, en la siguiente sección.

7.1.3. Potencial de ionización y afinidad electrónica.

En las *Figuras 23a-b* aparecen las representaciones gráficas de las diferencias energéticas que dan origen a las especies iónicas y por lo tanto, al PI y a la AE.

Nuevamente se utilizan las correcciones de “punto cero” para calcular estos parámetros termodinámicos. En el caso del catión, se reitera que se tiene una estructura de tipo paralela con $M = 6$. El PI se calculó en 5.82 eV. Por desgracia, no hay un valor experimental reportado para esta especie con el cual poder comparar la efectividad del cálculo. Pero podemos suponer que el desempeño del método empleado, si se compara lo obtenido en las primeras dos series de complejos, puede darnos cierta confianza en que el valor del PI es cercano al valor real.

Es importante retomar el hecho de que la formación del catión de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^+$, conlleva un aumento del número de electrones desapareados que se tienen en la configuración electrónica. Se tiene un aumento que va de

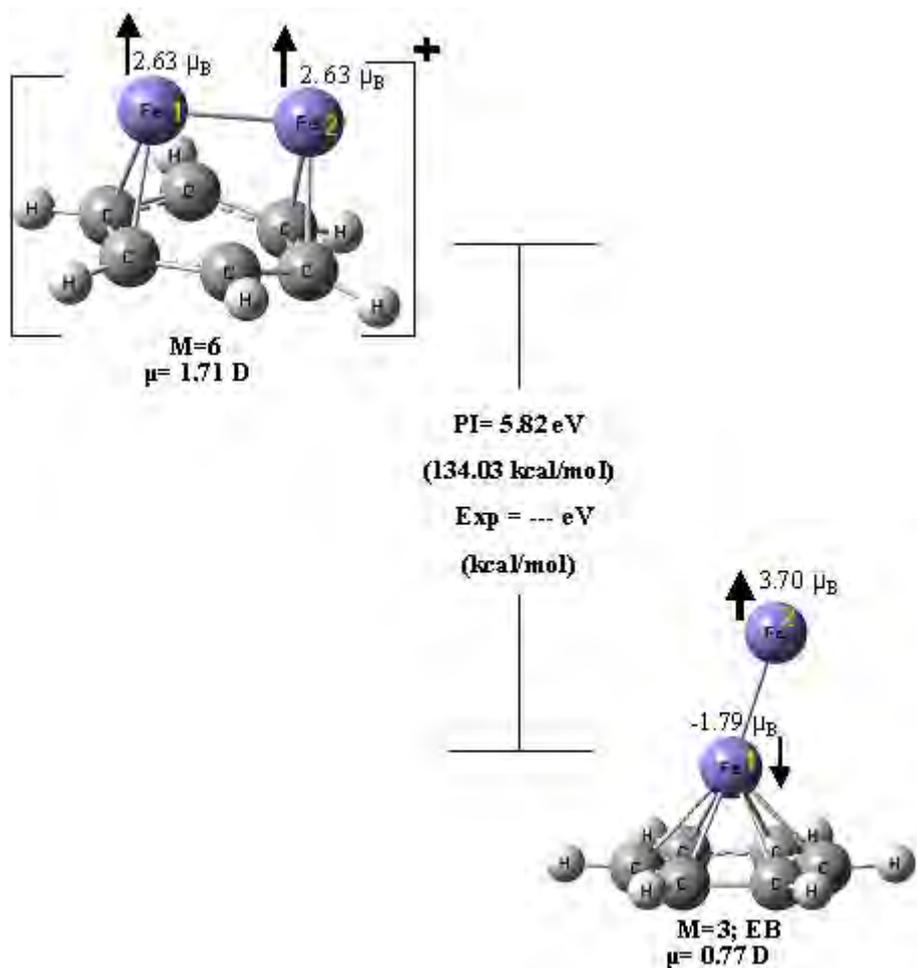


Figura 23a. Comparación entre la especie neutra $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$ y sus forma $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^*$, mostrando además, el valor del PI.

dos electrones a 5 electrones. Ahora bien, si tomamos en cuenta la forma en que se sintetizan estos complejos, es decir, mediante vaporización láser, en donde se manejan temperaturas altas y por lo tanto, cantidades considerables de energía se proporcionan a los sistemas, se puede pensar en lo siguiente. Al momento de la síntesis en la cual se da la vaporización de los cúmulos, se forma la especie neutra en su estado basal, pero al haber más energía disponible, esto resulta en que se genere el primer estado neutro excitado, el cual como ya dijimos, se encuentra muy cerca en cuanto a energía se refiere (menos de 3 kcal/mol). Obviamente, la energía que se proporciona al sistema mediante el láser será suficiente como para dar lugar también, al segundo estado excitado más cercano en energía, el cual aún se mantiene relativamente cerca (8.75 kcal/mol). Una vez alcanzado este segundo estado, de geometría paralela y $M = 5$, se entiende de forma más fácil que la estructura

del catión sea tan semejante a ésta, es decir, geometría paralela. Esta serie de pasos se representa en la *Figura 24*.

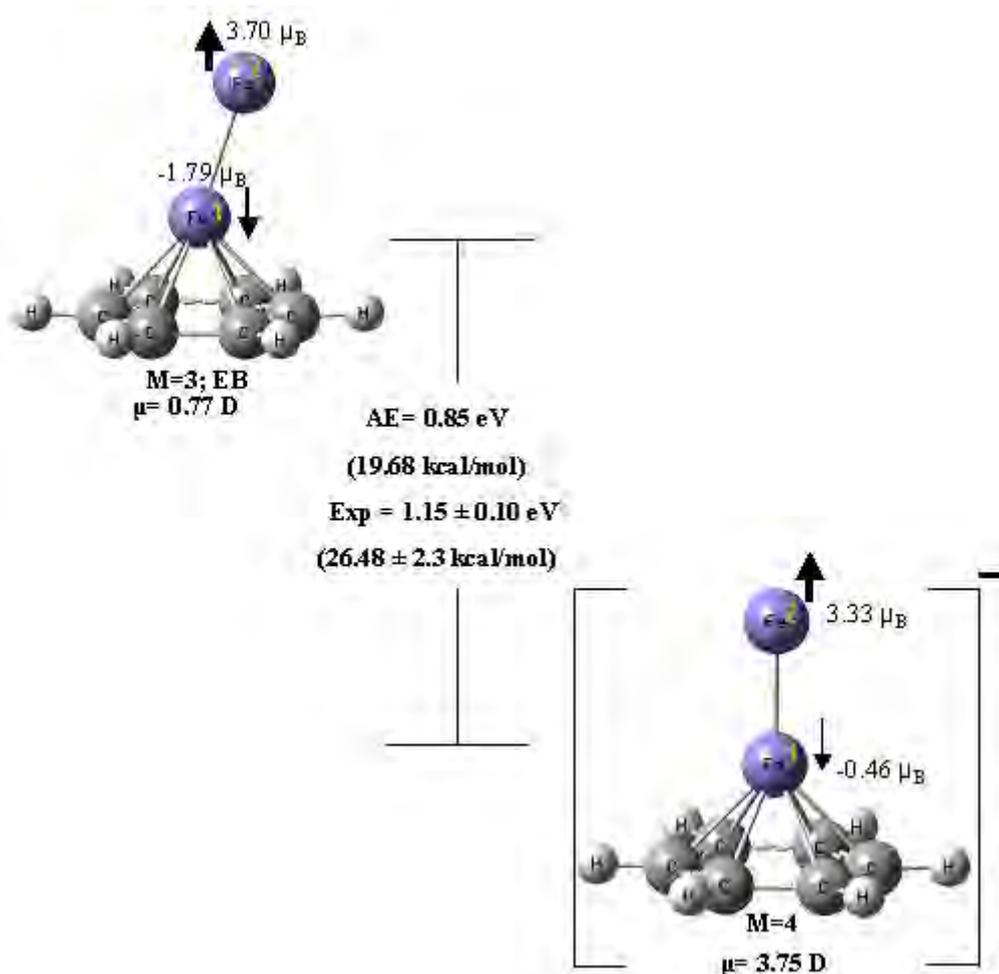


Figura 23b. Comparación entre la especie neutra $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$ y sus forma $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^+$, mostrando además, el valor de AE.

En el caso del anión $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^-$, se determinó una geometría perpendicular con $M = 4$. La AE se calculó en 0.85 eV, resultado que difiere del valor experimental de $1.15 \pm 0.10 \text{ eV}$, reportado por Zheng y colaboradores [2], en un 26.1 %. Esta diferencia podría llegar a considerarse relativamente alta, pero se pueden proporcionar dos explicaciones para la obtención de dicho valor. Se debe recordar que se puede tener errores relativamente grandes debido a la dificultad que se tiene para describir de forma exacta las funciones de onda mediante los funcionales de correlación-intercambio.

Por otra parte, se puede también mencionar nuevamente el hecho de que las temperaturas utilizadas para la síntesis de estos complejos iónicos son muy elevadas debido a que la energía de vaporización de las superficies metálicas es alta.

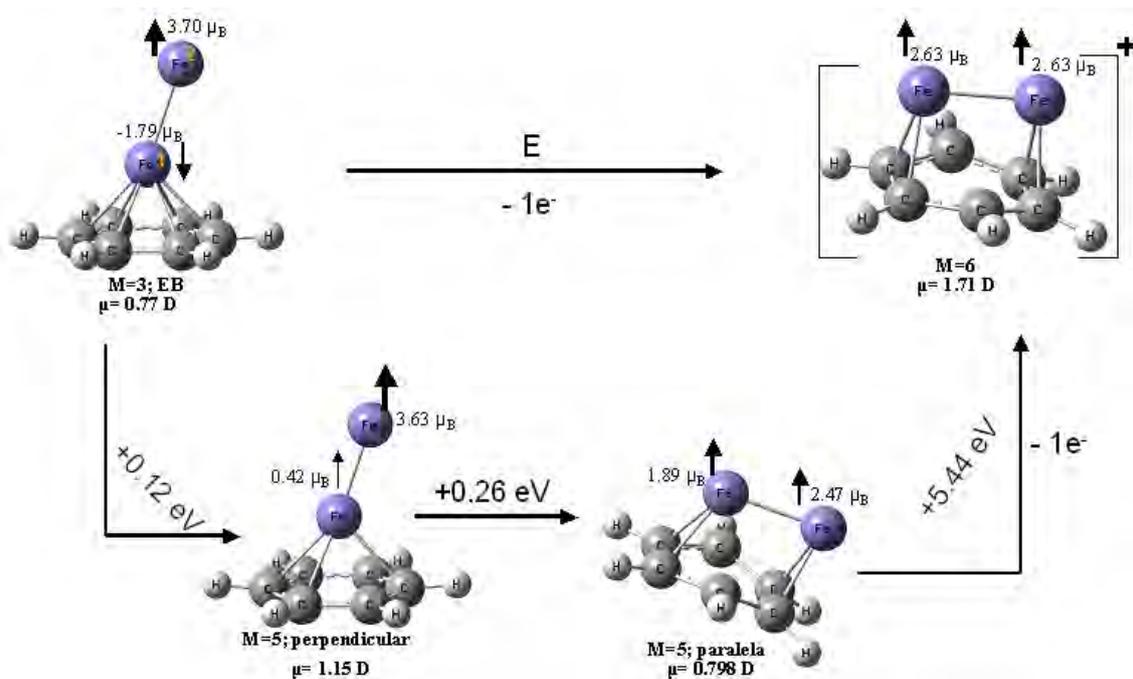


Figura 24. Esquema mediante el cual se propone la formación del catión de $[Fe_2(Benceno)]^+$. Se trata de explicar el paso de la estructura perpendicular de $M = 3$ (neutra) al catión de estructura paralela y $M = 6$.

En el caso de la determinación de la estructura aniónica, se hizo lo mismo que en el caso del catión, es decir, probar con dos multiplicidades para cada una de las geometrías consideradas. En este caso, la estructura perpendicular con $M = 2, 4$, la estructura paralela de $M = 4, 6$ y la geometría tipo Sándwich con $M = 4, 6$. De estos 6 cationes, el más estable corresponde a la especie perpendicular de $M = 4$. Los estados excitados más cercanos a este anión, son la estructura paralela de $M = 2$, que se encuentra 1.28 kcal/mol arriba del cuarteto y después, la estructura paralela de $M = 4$, la cual yace a 2.02 kcal/mol del anión de menor energía. Entonces, si tomamos el anión paralelo de $M = 4$ y el complejo neutro paralelo de $M = 5$ y calculamos su diferencia energética con correcciones por “punto cero”, o dicho en otras palabras, su AE, se determina un valor idéntico al experimental de 1.15 eV. De aquí podemos decir que probablemente, el complejo aniónico con estructura paralela de $M = 4$ se trata del producto cinético para la formación de la especie $[Fe_2(Benceno)]^-$. Entonces, si al formar los aniones en cuestión se emplean temperaturas tan altas, se puede presentar el caso de que se estén formando los productos cinéticos y no los termodinámicos, lo que explicaría que Zheng y colaboradores reporten el valor de 1.15 eV, como el correspondiente a AE. De las dos anteriores explicaciones, podemos decir nuevamente que el método

empleado en la presente tesis puede considerarse como bueno, para modelar los sistemas en cuestión.

7.1.4. Energías de unión.

Los procesos de formación que involucran la síntesis de los complejos de esta primera serie para el Fe_2 , pueden apreciarse en los esquemas de reacción presentados en la *Figura 25*. En este caso podemos ver que solo se considera una ruta de síntesis para cada complejo, es decir, la formación de los estados basales de cada especie, corresponde a aquella que da como resultado el producto termodinámico.

Ya se habló sobre la posibilidad que existe de que en el experimento de formación del anión, se reporte aquella concerniente a un producto cinético que correspondería a un estado excitado para el anión.

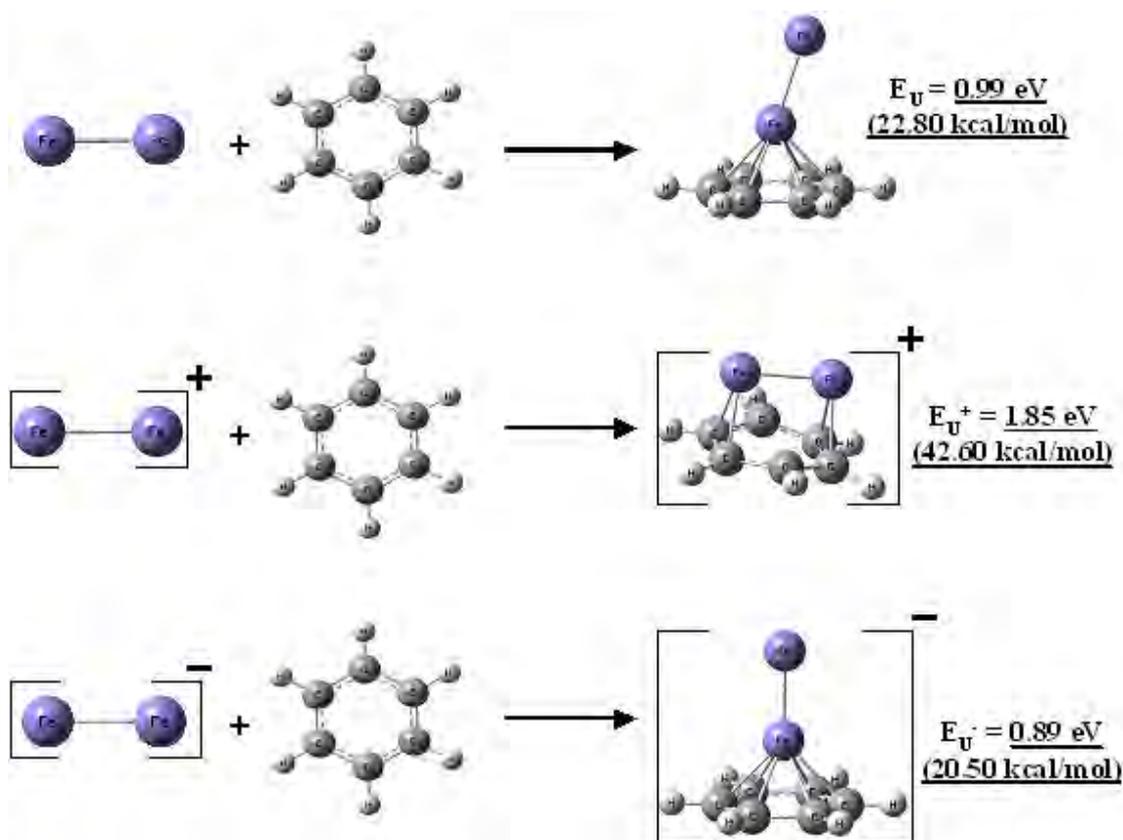


Figura 25. Esquema de las reacciones que describen los procesos mediante los cuales se calcularon las energías de unión de cada especie mencionada en 7.1.4. Se mencionan también, los valores de dichas energías.

Un vez retomado esto, podemos mencionar que los valores determinados para estos parámetros termodinámicos son de 0.99 eV (22.80 kcal/mol) para el complejo neutro, 1.85 eV (42.60 kcal/mol) y 0.89 eV (22.50

kcal/mol). Algo importante de comentar es el hecho de que se sigue cierta tendencia hacia un valor mayor de energía de unión para el catión con respecto a los otros dos complejos. Esto se puede observar en todos los casos que se han estudiado hasta el momento. Esto se debe a que en el momento de la coordinación con el ligante, al tener la carga positiva concentrada en su mayor parte en el fragmento de Fe_2 , provoca una polarización aún mayor entre la carga del complejo y la nube π del benceno, fortaleciendo el enlace Fe-C.

Estas cantidades tienen la particularidad de que solo para la especie neutra y la aniónica nos dan una proporción igual de la energía que posee cada enlace debido a que ambos complejos poseen el mismo tipo de coordinación. Esto nos daría, 3.80 kcal/mol contenidas en cada enlace del complejo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$, mientras que la especie aniónica tiene 3.42 kcal/mol por cada uno de sus enlaces Fe-C. Para el caso del catión, la energía de unión calculada corresponde a 4 enlaces Fe-C, que son los que se observan en la estructura del catión. Esto nos da un resultado de 10.65 kcal/mol en cada uno de los enlaces Fe-C. Se puede notar que la energía de los enlaces del complejo de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^+$ es mucho mayor que en las otras especies de esta serie de compuestos, prácticamente, 3 veces mayor.

7.2. Propiedades electrónicas y magnéticas.

7.2.1. Distribución de cargas en el cúmulo neutro.

De acuerdo a lo presentado en la Tabla 4, es decir, los datos de distribución de cargas de tipo Mülliken, para las estructuras de los complejos representados en las *Figuras 19-20*, podemos decir que dicha distribución es bastante asimétrica para todas las geometrías consideradas, excepto para la especie que adopta una estructura tipo Sándwich con $M = 5$. Es esta especie, que es la que se sitúa en un mayor estado energético entre los complejos neutros considerados, los dos átomos de hierro poseen la misma carga, es decir, una deficiencia equivalente a 0.01, las cargas en los átomos de carbono son todas correspondientes a una ganancia de 0.12 y en los protones del benceno, este valor (el mismo en todos los casos) es el contrario con respecto a los carbonos (0.12). Recordando además, que estos valores están redondeados y por lo tanto parecería que la suma de las cargas no da como

consecuencia una especie neutra, pero esto es solo el efecto de dicho redondeo.

Para las demás geometrías consideradas, las variaciones en estos parámetros son notables. Por ejemplo, en el estado basal se tienen una carga de 0.16 en el hierro denominado como "1". Este átomo es el que se encuentra coordinado al anillo de benceno, por lo que podemos decir que el ligante recibe una donación de carga por parte de este átomo. El otro átomo de hierro tiene una carga de signo contrario y de mayor magnitud (-0.20). Los carbonos poseen cargas que abarcan un intervalo amplio que va desde -0.14 a -0.10. Los protones de este sistema tienen una distribución simétrica de su carga positiva, teniendo todos, valores de 0.12.

Para el caso de los dos estados excitados restantes (estructura perpendicular con $M = 5$ y estructura paralela con $M = 5$), la distribución de la carga es totalmente asimétrica, habiendo diferencia de valores para cada tipo de átomo en los complejos (Fe, C y H). En el estado energético más cercano al basal, es decir, el complejo de geometría perpendicular con $M = 5$, los átomos de hierro tienen ambos, una carga positiva pero con diferentes magnitudes. El que se identifica como Fe (1), tiene una carga de 0.30 mientras que el Fe (2) posee una carga de 0.32. Para los carbonos se tiene un intervalo de valores de carga aún mayor que en el estado basal (-0.16 a -0.05) y para los hidrógenos, se pierde la simetría que se había estado mencionando, para dar paso a un intervalo pequeño (0.13 - 0.14). En el complejo de estructura paralela y $M = 5$, es de esperar que la magnitud de la carga para los átomos de hierro difiera con respecto a las demás estructuras y además difiera entre cada átomo de hierro, debido a que la fuerza y distancia de enlaces que se tienen para las uniones Fe-C, no es igual incluso dentro de la misma molécula. Las cargas para los átomos de Fe (1) y Fe (2) son de 0.15 y -0.001, respectivamente por lo que es muy interesante ver que uno de los átomos prácticamente permanece neutro mientras que el otro dona carga hacia el anillo. Estas dos formas diferentes de interactuar con el fragmento de Fe_2 , dan como resultado tres distintos valores de carga para los carbonos del benceno. Uno de estos valores corresponde a los carbonos coordinados con el Fe (1), otro valor corresponde a los carbonos coordinados al Fe (2) y el tercer valor pertenece a los átomos de C que no

participan en un enlace de coordinación. Dichos valores son -0.23, -0.05 y -0.18, respectivamente.

7.2.2. Distribución de cargas en las formas iónicas del cúmulo.

Para visualizar las distribuciones de carga en las especies $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^+$ y $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^-$, habrá que remitirse a la *Figura 21*. Sobre ésta, es notable decir que si se observa conjuntamente la *Figura 22*, analizando al catión, se puede ver claramente la relación que existe entre estructura y ambiente electrónico ya que al observar las características estructurales del catión se puede entender la distribución de cargas en éste. La especie catiónica $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^+$, tiene una simetría que genera que se tenga un solo valor de distancias Fe-C. La densidad electrónica en estas uniones genera a su vez una carga equivalente a una deficiencia de 0.34 para cada átomo de hierro. Se dijo que la estructura se inclina un poco en la parte de los átomos de C no enlazados al fragmento de Fe_2 , lo cual provoca la existencia de dos valores de distancias C-C. Esto tiene una estrecha relación con la presencia de dos valores de carga en la distribución para los átomos de carbono. Aquellos que se enlazan al fragmento de Fe_2 reciben la donación de carga de dicho fragmento y tiene una carga de mayor magnitud que los que no están enlazados. Ambas cargas son negativas (-0.17 y -0.03). Es importante ver que este efecto no tiene tanta repercusión en los átomos de Fe. Solamente provocan que la magnitud de la carga sea mayor, con respecto a las otras especies (0.18).

Para el anión, se presenta un fenómeno similar. Primero es importante mencionar que los valores de las cargas para los átomos de Fe (1) y Fe (2) son de 0.29 y -0.68, respectivamente y recordando que es el Fe (1) el que se coordina con el benceno. En el anión se tienen dos distancias Fe-C. Los cuatro enlaces que son más cortos (2.08 Å), tienen una carga de -0.16, mientras que aquellos cuyas uniones son más largas (2.10 Å), tiene una carga más negativa (-0.27). Esto podría indicar que la densidad electrónica que favorece una mayor fuerza de enlace, no favorece la donación de carga por parte del fragmento de Fe_2 . Dada la gran magnitud de las cargas negativas en los átomos de carbono y en el Fe (2), tiene que haber una compensación para que la carga global de complejo sea de -1. La carga para cada protón del benceno es de 0.09.

7.2.3. Momentos dipolares y momentos magnéticos.

Para el caso de la serie de complejos Fe(Benceno) y $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^\pm$, se tienen valores de momentos dipolares muy variados.

En el caso de la especie que corresponde al estado basal, el momento dipolar tiene un valor relativamente pequeño de 0.77 D. Para los estados excitados que se consideraron para su estudio, se tienen valores de 1.15 D (estructura perpendicular con $M = 5$), lo cual iría de la mano con las diferencias de enlace y distribución electrónica que se ha mencionado. El complejo paralelo de $M = 5$ tiene un momento dipolar muy parecido al estado basal, de 0.80 D. Esta ligera polarización podría deberse al hecho de que la estructura se inclina hacia uno de sus lados (lo que provoca, como ya se mencionó la diferencia entre los enlaces Fe-C), lo cual distribuye la carga de tal forma que se genere la polarización. La especie que adopta una geometría de tipo sándwich, al ser tan simétrica, dificulta mucho la presencia de un momento dipolar, por lo que éste es de 0.00 D. En el caso de las especies iónicas, tenemos valores muy disímiles, lo cual ha sido una tendencia a lo largo de lo presentado en este estudio.

Para el catión, se tiene un momento dipolar alto de 1.71 D, lo cual se debe a la alta polarización que existe al tener un fragmento cargado positivamente (Fe_2) y uno tan rico en densidad electrónica (la nube π del ligante), fenómeno que ya se había expuesto para explicar la alta energía de unión de las especies catiónicas.

El complejo $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^-$ tiene un momento dipolar sumamente alto de 3.75 D, lo cual nos menciona una gran polarización en la molécula. Esto podría darse debido a la gran cantidad de carga negativa presente en el sistema, tanto de forma parcial como global.

Hemos visto, a lo largo de la presente tesis, como el momento dipolar más alto de entre las especies de más interés, es decir, aquel complejo neutro de estado basal (EB), la especie catiónica y la aniónica, se relaciona estrechamente con las energías de unión y con la forma como se activa el anillo aromático en estos complejos (lo que se ha estudiado mediante los análisis espectroscópicos). Esta relación nos ha ayudado a concluir cual de las especies podría ser la más reactiva y con aquella que se podría tener una mejor activación.

Para esta serie, al ver solamente los valores de momento dipolar, se puede suponer que la especie más reactiva sería aquella que sea más polarizable, en este caso, el complejo de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^-$.

Pasando ahora a los momentos magnéticos sobre los átomos de hierro, podemos ver que en este caso se tiene la primera variación realmente importante en cuanto a todas las series de complejos estudiados. Tanto el complejo neutro de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$ y el $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^-$, presentan antiferromagnetismo, es decir, valores negativos de momento magnético, de magnitud significativa. Aunque esto solo se da en el átomo de Fe (1), es importante ver que este fenómeno modificaría las propiedades magnéticas de estos compuestos de manera sustancial y los haría sumamente diferentes a todos los demás que se han considerado hasta ahora.

Para la especie que corresponde a la de menor energía, los valores de momento magnético son: $-1.79 \mu_B$ para el Fe (1) y $3.70 \mu_B$ para el Fe (2). En el anión, se tienen valores $-0.46 \mu_B$ para el Fe (1) y $3.33 \mu_B$ para el Fe (2).

El caso del catión correlaciona más con las especies de las otras series de complejos estudiadas en la SEGUNDA PARTE de la presente tesis, debido a que ambos átomos de hierro mantienen momentos magnéticos altos y positivos. Debido a la simetría de la molécula, ambos átomos de hierro poseen el mismo valor para esta propiedad. Dicho valor es de $2.63 \mu_B$, lo cual nos daría una suma poco mayor a 5. Este valor de 5, correspondería al número total de electrones desapareados que hay en la configuración del complejo. Esto quiere decir que prácticamente todas las propiedades magnéticas que podría presentar esta especie estarán conferidas gracias al fragmento de Fe_2 .

7.2.4. Los modos vibracionales en IR, del cúmulo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$ y de sus formas iónicas.

Para visualizar mejor lo descrito en este capítulo, es recomendable remitirse a la *Tabla 5* y a la *Figura 26*. En la primera se muestran los valores en que se localizan y la notación correspondiente al tipo de vibración, de todos aquellos modos de principal actividad en los tres complejos de la presente serie: $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$, $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^+$ y $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^-$.

Modo	Benceno		Benceno en:					
	Teoría		$\text{Fe}_2\text{-C}_6\text{H}_6$		$[\text{Fe}_2\text{-C}_6\text{H}_6]^+$		$[\text{Fe}_2\text{-C}_6\text{H}_6]^-$	
	ν [cm^{-1}]	Int.	ν [cm^{-1}]	Int.	ν [cm^{-1}]	Int.	ν [cm^{-1}]	Int.
$\text{Fe}_2 + \gamma(\text{CCC})$	----	----	192.2	7.9	277.7	1.5	205.6	3.1
$\text{Fe}_2 + (\text{sw})$	----	----	323.4	3.6	404.9	3.6	76.9	1.7
$\text{Fe}_2 + (\text{sw})$	----	----	324.5	2.2			317.3	1.1
$\text{Fe}_2 + (\text{sw})$	----	----					342.6	1.8
$\text{Fe}_2 + \gamma(\text{CCC})$	----	----	368.9	16.5			369.4	4.7
$\text{Fe}_2 + \gamma(\text{CCC})$	----	----					389.8	4.0
$\gamma(\text{CCC})$	393.9	0			481.9	1.6		
$\delta(\text{CCC})$	603.15	0			562.6	1.3		
$\gamma(\text{C-H})$	661.1	108.7	762.7	60.5	764.5	52.2	714.8	66.1
$\gamma(\text{C-H})$	830.6	0			808.7	19.8		
$\gamma(\text{C-H})$	830.7	0			826.9	5.2		
$\gamma(\text{C-H})$	946.8	0					783.4	8.1
$\delta(\text{CCC})$	989.9	0	963.2	3.8			950.0	8.8
$\delta(\text{C-H})$	997.6	0			982.6	2.1	973.5	1.3
$\delta(\text{C-H})$	1034.2	5.8	992.8	8.4	954.4	9.0	966.9	9.9
$\delta(\text{C-H})$	1034.2	5.8	993.2	9.2	967.8	4.3	978.5	9.3
$\nu(\text{C=C})$	1330.7	0			1310.3	1.6		
$\nu'(\text{C=C})$	1472.4	6.1	1423.1	2.0	1403.9	12.1		
$\nu'(\text{C=C})$	1472.4	6.1	1423.4	2.0	1384.3	8.3		
$\nu(\text{C-H})$	3105.54	0			3123.5	2.0	3079.6	1.0
$\nu'(\text{C-H})$	3121.06	36.8	3135.0	3.2	3139.1	6.0	3089.2	115.5
$\nu'(\text{C-H})$	3121.11	36.8	3135.3	9.7	3126.1	11.0	3089.9	107.1
$\nu(\text{C-H})$	3131.52	0	3142.5	6.6			3096.9	95.3

Tabla 5. Comparación de valores calculados y experimentales para los cúmulos analizados, con respecto al Benceno. La nomenclatura usada corresponde a: "balanceo(sw)" "doblamiento fuera del plano(γ)"; "doblamiento en el plano(δ)"; "estiramiento simétrico(ν)" y "estiramiento asimétrico(ν'). En negritas se resaltan aquellas vibraciones que solo son activas en el complejo y no en el ligante.

Para el caso del complejo neutro, la primera región de señales importantes en intensidad, corresponde a un conjunto de modos que involucran la participación tanto del ligante, como del fragmento de Fe_2 . Es evidente que todas estas vibraciones no pueden referenciarse, ya que ninguna de ellas aparece en el benceno libre. Aunque es importante señalar que la forma en que vibra el ligante en el complejo, al estar en esta zona del espectro, correlacionaría con la primera región del espectro de ligante libre, es decir, vibraciones de tipo "doblamiento C-H fuera de plano". Esta región de modos combinados Fe_2 -ligante, activas en IR, abarca de 192.2-368.9 cm^{-1} , siendo la última la más intensa con 16.5 km/mol.

La siguiente señal activa en IR en el complejo neutro, corresponde a la señal base, la cual tiene una intensidad de 60.5 y corresponde al estiramiento

C-H fuera del plano. Como ha ocurrido con todos los complejos que se han analizado hasta el momento, esta señal presenta un corrimiento hacia el azul, es decir, la vibración se vuelve mucho más energética de lo que es en el ligante libre. Dicho modo se encuentra en 762.7 cm^{-1} lo que implica un aumento de 101.7 unidades con respecto a la referencia en el ligante libre. De acuerdo al espectro calculado (mostrado en la *Figura 26*), continúa una región en donde no se presentan vibraciones, hasta llegar hasta los 963.2 cm^{-1} . En esta región, se localiza una vibración que se hace activa en el complejo y que no lo es en el ligante libre. Se encuentra desplazada 26.7 cm^{-1} hacia el rojo (referenciada a 989.9 cm^{-1} en el ligante libre) y corresponde a un doblamiento C-C en el plano. La siguiente región importante en el espectro calculado, corresponde a la zona donde aparecen las vibraciones arquetípicas del ligante libre de tipo “doblamiento C-H en el plano”. Estos modos aparecen en 1034.2 cm^{-1} y se trata de dos vibraciones degeneradas. En el complejo, dichos modos presentan un desplazamiento hacia el rojo, situándose en 992.8 cm^{-1} y 993.2 cm^{-1} (lo que implica dos $\Delta\nu$, el primero de -41.4 cm^{-1} y el segundo de -41.0 cm^{-1}). Posteriormente hay un intervalo de poco más de 400 cm^{-1} en donde no se presenta ninguna vibración. Esto es importante de notar ya que prácticamente es el mismo intervalo que existe en el benceno, lo que nos dice que el comportamiento espectroscópico de este complejo es muy similar al del ligante libre. En 1423.1 y 1423.4 cm^{-1} , se localizan los modos vibracionales degenerados, correspondientes a la distorsión del anillo aromático. Estas bandas se encuentran referenciadas a 1472.4 cm^{-1} , lo que implica que en el complejo, se presentan desplazadas hacia el rojo (lo que evidenciaría un debilitamiento de los enlaces C-C del ligante), 49.3 y 49.0 unidades, respectivamente. Posteriormente, como ha ocurrido también en todos los complejos que se han estudiado, la región que va de 1500 a poco más de 3000 cm^{-1} , no presente ninguna vibración. Es hasta que se llega a 3135.0 y 3135.3 cm^{-1} que aparecen nuevamente señales activas en IR de intensidad significativa para este complejo. Se trata de las vibraciones de estiramiento asimétrico C-H. Estos modos se localizan alrededor de 3121 cm^{-1} en el benceno libre, es decir, en la especie de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$, se encuentran desplazadas hacia el azul poco más de 14 unidades. La última vibración activa en IR para este complejo se trata del estiramiento simétrico C-H que

normalmente es inactiva en el ligante libre. En el benceno, dicha vibración yace en 3131.5 cm^{-1} , mientras que en el complejo se localiza en 3142.5 cm^{-1} ($\Delta\nu = 11.0\text{ cm}^{-1}$), de acuerdo con lo calculado. Es importante notar que si comparamos el espectro calculado de este complejo y el del benceno libre (**Apéndice A**), podemos ver que son muy parecidos, de hecho, solo este complejo guarda un parecido tan alto con el espectro del ligante libre. Esto sería evidencia de que la presencia del fragmento de Fe_2 en esta especie, no altera significativamente al benceno. Dicho de una mejor manera, podríamos afirmar que es mayor la influencia que tiene el ligante sobre el cúmulo que viceversa, ya que la única vibración que presenta el Fe_2 no es activa en IR, mientras que en el complejo existen dos modos combinados cúmulo-ligante que incluyen el modo de estiramiento para el Fe_2 y ambos son activos en IR. Esto ayudaría a estudiar mejor dicha vibración. Por otra parte, el cúmulo solo provoca que 2 bandas que no eran activas en el benceno, lo sean en el complejo.

En el caso del catión de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^+$, las diferencias son notables con respecto a la especie neutra. La primera diferencia es que la cantidad de modos combinados cúmulo-ligante se reduce, dejando solo dos vibraciones. Una en 277.7 cm^{-1} y la otra en 404.9 cm^{-1} . En el caso del catión, si se da la presencia de bandas en una región más baja energéticamente a 661 cm^{-1} . Se tiene una señal en 481.9 cm^{-1} , que corresponde a un doblamiento fuera del plano, para el anillo de benceno y que en su forma libre yace en 393.9 cm^{-1} , es decir, se tiene un desplazamiento hacia el azul de 88.0 unidades. También se tiene una señal en 562.6 cm^{-1} , desplazada hacia el rojo en 40.6 unidades, ya que su vibración de referencia se localiza en 603.2 cm^{-1} en el ligante libre. Todas estas señales son débiles en intensidad y no superan los 4 km/mol, lo cual es muy poco, tomando en cuenta que el pico base es de 52.5 km/mol. Dicho pico base corresponde una vez más al doblamiento C-H fuera del plano (661 cm^{-1} en el ligante libre), localizado en esta especie catiónica, desplazado hacia el azul 101.6 unidades, en 762.7 cm^{-1} . Otra vibración que no es activa en IR en el benceno y que se vuelve activa en el complejo catiónico, es la localizada en 808.7 cm^{-1} (830.6 cm^{-1} en el benceno), desplazada 21.9 unidades hacia el rojo y que es la segunda en intensidad en todo el espectro calculado, con 19.8 km/mol. Dicha vibración, es degenerada en el ligante libre, pero pierde

esta cualidad en el complejo. El otro modo se encuentra en 826.9 ($\Delta\nu = -3.7$ cm^{-1}). Una banda más con esta propiedad de ser activa en el complejo y no en el ligante libre, es la que se encuentra en 982.6 cm^{-1} ($\Delta\nu = -15.5$ cm^{-1}). La siguiente región importante es la que corresponde a los doblamientos C-H dentro del plano. En este complejo se pierde la degeneración característica de estos modos y ahora se tienen dos vibraciones separadas significativamente, pero referenciadas con la misma señal del ligante libre. Una de ellas en 954.4 cm^{-1} ($\Delta\nu = 79.8$ cm^{-1}) y la otra en 967.8 ($\Delta\nu = -66.4$ cm^{-1}). Ambas desplazadas hacia el rojo y separadas más de 13 unidades entre sí. Una banda que aparece en 1310.3 cm^{-1} , tiene nuevamente la característica de volverse activa en IR al coordinarse el catión de Fe_2^+ con el benceno. Esta banda representa a un estiramiento simétrico entre carbonos aromáticos y se encuentra desplazada 20.4 unidades hacia el rojo. La siguiente región corresponde a la arquetípica vibración degenerada en 1472.4 en el benceno libre (distorsión del anillo en el plano). Para este modo se pierde otra vez la degeneración característica, generando dos modos separados por casi 20 unidades. El primero se localiza en 1384.3 cm^{-1} ($\Delta\nu = -90.1$ cm^{-1}) y el otro yace en 1403.9 cm^{-1} , lo que quiere decir que se desplaza 68.5 unidades hacia el rojo. Esta banda posee una intensidad considerable de 12.1 km/mol (la tercera en intensidad para el espectro calculado). La señal situada en 3123.5 cm^{-1} (referenciada a 3105.5 cm^{-1} en el ligante libre) adquiere actividad en IR en el complejo en cuestión. Esta banda se halla desplazada 18.0 cm^{-1} hacia el azul y se trata del segundo modo de estiramiento simétrico C-H. Siguiendo con este mismo tipo de vibración, se repite el patrón que se ha seguido en este complejo (las vibraciones que son degeneradas en el benceno, pierden su degeneración en el $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^+$). Se generan dos vibraciones, separadas por 13 unidades. Estas correspondían a los modos degenerados de estiramiento asimétrico C-H que yacen, en el ligante libre, en 3121.1 cm^{-1} . Podemos ver que la formación de esta especie, provoca que una de estas vibraciones de sitúe en 3126.1 cm^{-1} , desplazada 5 unidades hacia el azul mientras que la otra se haya a una energía mayor (3139.1 cm^{-1} ; $\Delta\nu = 18.0$ cm^{-1}). Para ese catión, el estiramiento simétrico C-H no adquiere actividad en IR, lo cual solo había ocurrido con el

catión de $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^+$, estudiado en el capítulo 6.2.4 perteniente a la SEGUNDA PARTE.

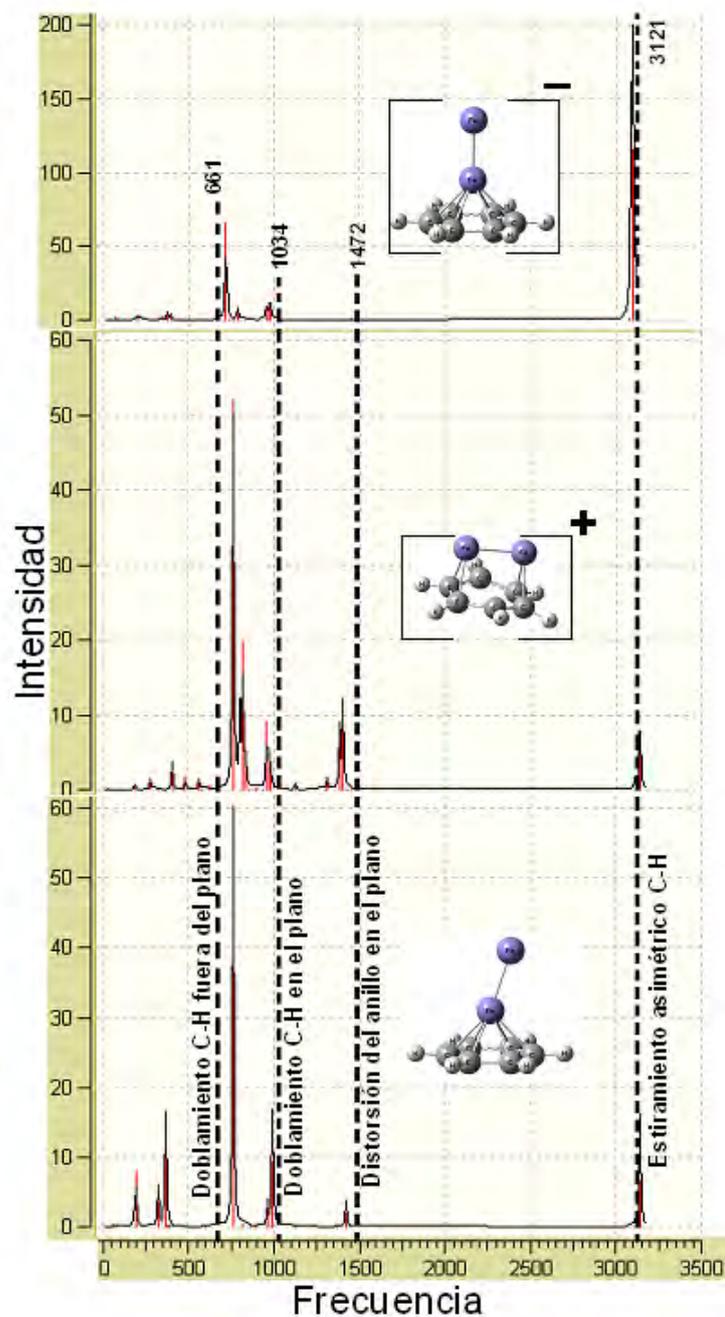


Figura 26. Espectros de infrarrojo calculados para el cúmulo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$ y para las especies iónicas de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^\pm$. Las líneas punteadas y los valores sobre estas representan las vibraciones IR-activas del benceno libre

El anión de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^-$ es la especie, de esta serie de complejos, que presenta el mayor número de modos combinados cúmulo-ligante y además, dichas vibraciones se presentan en un intervalo amplio, que va desde $76.9\text{-}389.8\text{ cm}^{-1}$. Estos modos abarcan doblamientos del anillo en el plano y “balanceos” por parte del ligante; aunque cabe mencionar que las intensidades

que presentan no son altas, son lo suficientemente intensas para ser consideradas. A cambio de esta primera serie de modos vibracionales, el espectro calculado no presenta actividad en IR, a partir de estas hasta la región de doblamiento C-H fuera del plano, que había significado el pico base de los espectros calculados de los otros complejos de esta serie. Sin embargo, en el caso del anión, la señal situada en 714.8 cm^{-1} (661 cm^{-1} en el benceno), ya no es la señal más intensa del espectro. Con 66.1 km/mol , se vuelve la cuarta señal en cuanto a intensidades. Aunque mantiene la tendencia a yacer desplazada hacia el azul ($\Delta\nu = 53.7\text{ cm}^{-1}$). Posteriormente, se encuentran 3 vibraciones que adquieren actividad en IR en el complejo y que no la poseían en el benceno libre; la primera se localiza en 783.4 cm^{-1} (referenciada a 946.8 cm^{-1} en el benceno) se encuentre significativamente desplazada hacia una región menos energética ($\Delta\nu = -163.4\text{ cm}^{-1}$), la cual corresponde al último modo de doblamiento C-H fuera del plano. La siguiente señal es la que pertenece al movimiento de “respiración” del anillo, o dicho de otra forma, un doblamiento en el plano para el anillo aromático, simétrico para todos los carbonos. Se sitúa en 950.0 cm^{-1} , por lo que sufrió un desplazamiento de 39.9 unidades hacia el rojo. La disminución en esta energía, nos dice que hay cierta activación en los enlaces C-C. Se presenta también, una señal en 973.5 cm^{-1} que si se compara con su análoga en el benceno libre (997.6 cm^{-1}), se determina un desplazamiento de 24.1 unidades hacia el rojo. Siguiendo en el eje de la energía de vibración (la cual es relacionable con frecuencias), se llega a la región del espectro de IR del anión en la que se encuentra el doblamiento C-H en el plano. Aquí se presenta la vibración arquetípica degenerada en 1034.2 cm^{-1} en el ligante libre. Así como ocurrió con el catión, en este complejo se pierde esa degeneración para dar paso a dos modos, separados entre si por 11.6 unidades. La primera se sitúa en 966.9 cm^{-1} , desplazada 67.3 unidades hacia el rojo y la segunda yace en 978.5 cm^{-1} ($\Delta\nu = -55.7\text{ cm}^{-1}$). Al pasar esta región, nos podemos percatar que la *Figura 26* no muestra señales activas en IR sino hasta después de los 3000 cm^{-1} . De esto podemos destacar que las señales que aparecen normalmente para la distorsión del anillo en el plano, pierden su actividad en IR en el complejo aniónico. Lo que podríamos argumentar al respecto, es que si observamos la estructura del anión,

notaremos una simetría alta para su geometría. Esto genera que la distribución de las cargas y de la densidad electrónica sea uniforme; provocando que no se pueda dar una polarización significativa en los enlaces C-C. Ya que si recordamos lo mostrado en la *Figura 22*, la carga aportada por el átomo de Fe que se coordina con el benceno es bastante significativa y deja a dicho átomo con un valor importante, positivo. Esto generaría una gran cantidad de carga negativa en el anillo debido a que además de lo donado por el Fe_2 , se tiene la aportación de la nube π . Esto haría que la polarización de los enlaces C-C no sea ni efectiva ni suficiente como para conferirles actividad en IR.

Llegando a 3079.6 cm^{-1} , se encuentra una señal que no es activa en el ligante libre y que adquiere algo de actividad en el anión. Se referencia con respecto a 3105.5 cm^{-1} ($\Delta\nu = -25.9 \text{ cm}^{-1}$) y es el segundo modo existente en el benceno de estiramiento simétrico C-H. La siguiente región contiene la vibración arquetípica degenerada de estiramiento asimétrico C-H que en el benceno libre se localiza en 3121.1 cm^{-1} . En el anión se conserva dicha degeneración con dos bandas, la primera en 3089.2 cm^{-1} (desplazada 31.9 cm^{-1} hacia el rojo) y la segunda en 3089.9 cm^{-1} ($\Delta\nu = -31.2 \text{ cm}^{-1}$). La primera de estas dos señales se trata del pico base en el espectro calculado de IR, mientras que la segunda banda (degenerada) se trata de la segunda en intensidad (115.1 y 107.1 km/mol , respectivamente). Por último, el espectro calculado muestra una banda de estiramiento simétrico C-H que adquiere actividad en IR en el anión y que se localiza en 3096.9 cm^{-1} , es decir, desplazada 34.6 unidades hacia el rojo (referenciada a 3131.5 cm^{-1} , en el ligante libre).

7.3. Representación de Orbitales Moleculares.

7.3.1. Los orbitales frontera de la especie neutra $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$ y de las formas iónicas $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^\pm$.

Las representaciones de los orbitales moleculares frontera para las tres especies de esta serie pueden observarse en las *Figuras 27-29*. Para los tres complejos podemos ver algunas diferencias importantes. En el caso de los orbitales HOMO de spin alfa y beta para el cúmulo neutro, podemos observar

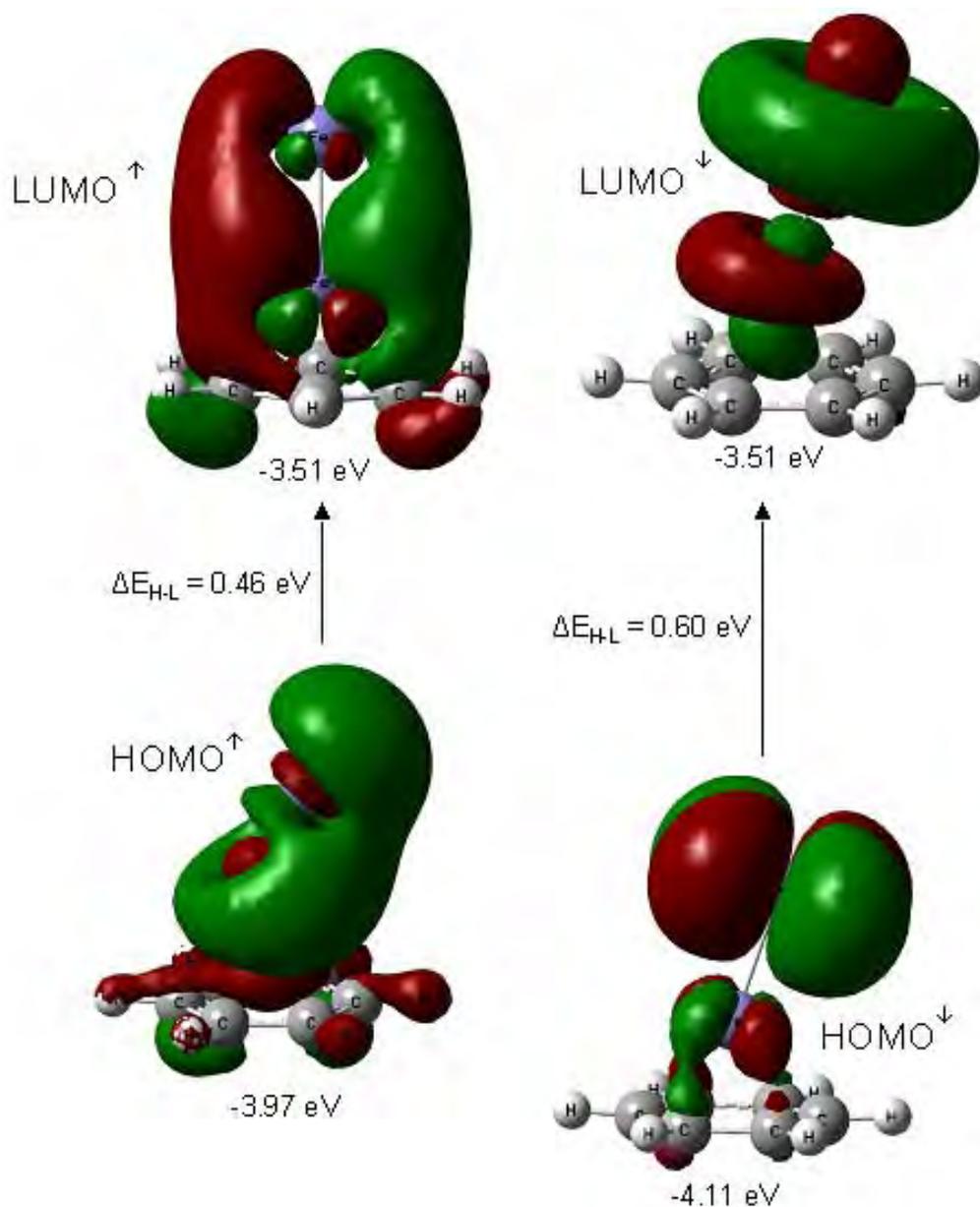


Figura 27. Representación de los orbitales moleculares frontera con el valor de su brecha energética para la especie $Fe_2(\text{Benceno})$.

que en el caso del primero, la aportación de los orbitales “ d_z^2 ” de los átomos que conforman al Fe_2 es mayoritaria. El enlace se ve evidenciado por el traslape de estos orbitales de los metales de transición con la aportación de los orbitales del ligante. En el caso del segundo, se observa que los átomos de hierro aportan orbitales en planos paralelos al del ligante (“ d_{xy} ” o “ $d_{x^2-y^2}$ ”). Se puede ver un ligero traslape débil con la nube π del benceno, lo que indicaría que este orbital es débilmente enlazante. Sabemos que la formación del catión a partir de la abstracción de un electrón de alguno de estos dos orbitales HOMO, propicia una serie de eventos en cascada, que sería la forma en que el

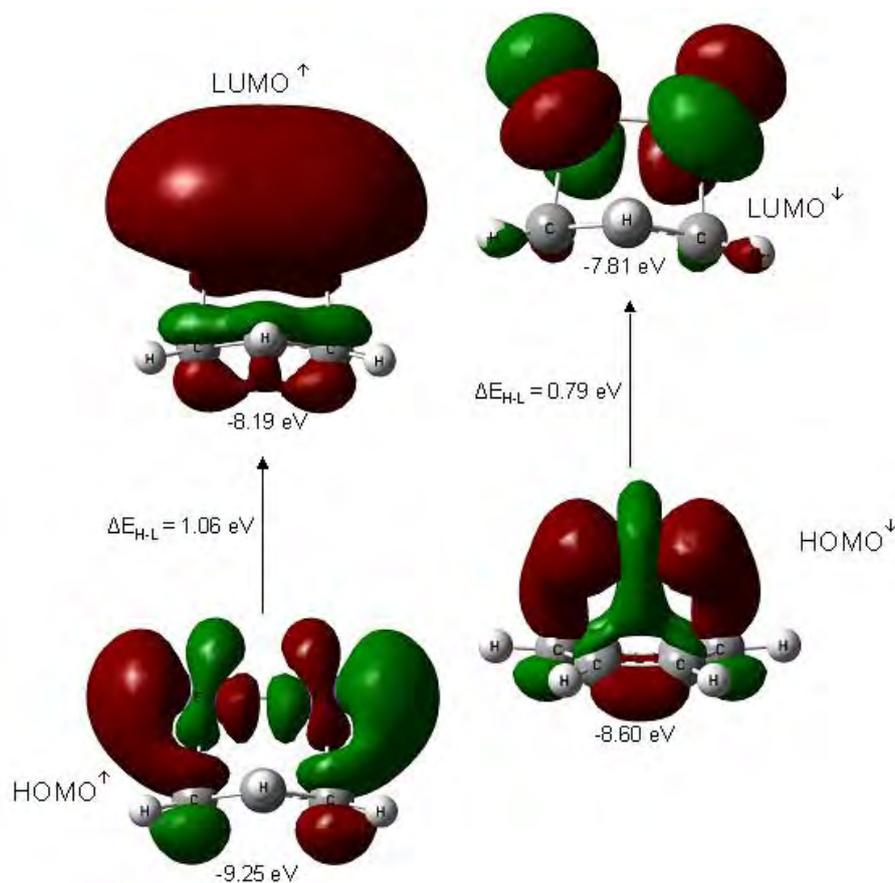


Figura 28. Representación de los orbitales moleculares frontera con el valor de su brecha energética para la especie $[Fe_2(\text{Benceno})]^+$.

estado neutro de $M = 3$, podría llegar al catión de $M = 6$. Pero es importante notar que las distancias de las uniones Fe-Fe tanto en el cúmulo neutro como en la especie catiónica se mantienen iguales, por lo que esta pérdida de un electrón no afecta a los orbitales que dan lugar al enlace metal-metal. Por otro lado, las distancias C-C en el anillo de benceno se elongan, por lo que podemos decir que el orbital de partida era enlazante; lo cual nos llevaría a suponer que el electrón que inicia la formación del catión y el cambio de estructura, en principio, podría salir del orbital $HOMO^\uparrow$, ya que muestra ser más enlazante que el $HOMO^\downarrow$. Para los orbitales LUMO del complejo neutro, el que se muestra de spin alfa presenta una contribución importante de orbitales producto de coordenadas de planos perpendiculares al del ligante (“ d_{xz} ” o “ d_{yz} ”), mientras que el LUMO de spin beta presenta casi en su totalidad la contribución de los orbitales “ d_z^{2*} ” del fragmento de Fe_2 . Ahora tomemos en cuenta el hecho de que se trata de uno de estos dos orbitales LUMO en donde se adiciona el electrón que da lugar al anión. Dado que la multiplicidad de spin del anión es mayor que la del estado neutro, podemos decir que el electrón

entra en el orbital LUMO[↑] para dar lugar a una especie iónica negativa, con mayor número de electrones desapareados. Al añadirse el electrón, se puede ver que la distancia Fe-Fe disminuye con respecto al complejo neutro. Es posible decir, que el orbital LUMO[↑] se trata de un orbital de enlace con respecto a la unión Fe-Fe. Aunque no es así para los enlaces C-C, en donde se registra un aumento.

En el caso de los orbitales frontera del catión (*Figura 28*), el orbital HOMO[↑] esta conformado por la aportación de orbitales de tipo “d” producto de coordenadas en un evidente traslape con la nube π del benceno, mientras que aquel de spin beta, se conforma de una aportación muy enlazante entre los orbitales “d_{z²” de ambos átomos de Fe en el cúmulo, con un importante traslape además, con la nube π del ligante. El orbital LUMO[↑] se conforma de la aportación de los orbitales “4s” de los átomos en el Fe₂, en una interacción débil con la nube electrónica del ligante, mientras que el LUMO[↓] es muy similar al HOMO de spin alfa, cuya diferencia radica en la posición de los orbitales producto de coordenadas, los cuales son prácticamente perpendiculares entre sí. Podríamos decir que, en el HOMO[↑] se tienen orbitales d_{xy}, en el LUMO[↓] se tienen orbitales d_{yz}.}

Para el complejo de [Fe₂(Benceno)]⁻, tenemos un orbital HOMO[↑] formado por las mismas contribuciones que el orbital LUMO[↑] del complejo neutro. Las mismas aportaciones son las que dan lugar al orbital LUMO del mismo spin. En el caso del orbital HOMO[↓] del anión, se tienen orbitales “d”, productos de coordenadas para cada átomo de hierro. Lo importante de notar en este caso, es el hecho de que dichos orbitales se localizan perpendiculares uno a otro, favoreciendo un ligero traslape con la nube del ligante.

7.3.2. La brecha energética entre los orbitales frontera de la especie neutra y de sus formas iónicas.

Los valores para las brechas energéticas entre los orbitales frontera de esta serie de complejos también pueden ser observados en las *Figuras 27-29*.

Para la brecha HOMO-LUMO de spin alfa en el complejo neutro tenemos un valor de 0.46 eV mientras que para la de spin beta se ve incrementado a 0.60 eV. En el caso del complejo catiónico, el valor de la diferencia energética HOMO-LUMO en el caso de spin alfa, es de 1.06 eV, lo cual es un valor alto

comparado tanto con la brecha de spin beta (0.79 eV) y los otros valores señalados para el complejo neutro. Aunque es un valor bajo si se compara con los que se reportan en este trabajo para otras brechas energéticas en complejos que, en principio, parecerían ser más sencillos. El anión tiene una brecha energética HOMO-LUMO de 0.43 eV en cuanto a spin alfa y de 0.52 eV para el spin beta.

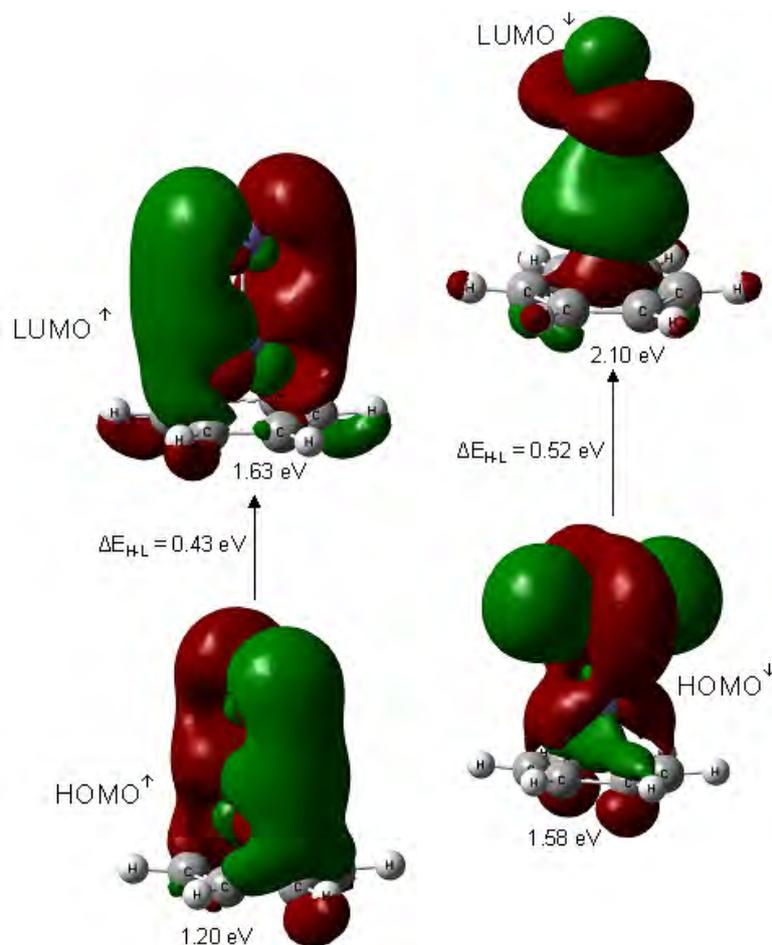


Figura 29. Representación de los orbitales moleculares frontera con el valor de su brecha energética para la especie $[Fe_2(\text{Benceno})]$.

Si tomamos en cuenta las brechas más importantes, es decir, (HOMO-LUMO)[↑], para todos los complejos de esta serie, podemos ver que el valor más pequeño para esta diferencia energética pertenece al anión. Así que si nos guiamos por este criterio cualitativo, podemos decir que la especie de más reactividad sería el anión de $[Fe_2(\text{Benceno})]$, compitiendo de cerca con el complejo neutro. Aunado a esto, tenemos nuevamente los otros dos criterios para analizar cualitativamente la reactividad de los complejos estudiados. En el caso de la polarizabilidad de la molécula, vemos que el anión tiene un

momento dipolar mucho más alto que sus análogos, neutro y catiónico. Además, la activación se ve favorecida, también en el anión, si tomamos en cuenta el análisis vibracional IR, sobre todo en la región de estiramiento de enlaces C-H, dirigiendo una activación de este tipo de enlaces, con miras hacia reacciones SEA o S_NA . Esto nos lleva a decir que la especie más reactiva de esta serie, sería el complejo de $[Fe_2(\text{Benceno})]^-$. Aunque es importante mencionar que en el caso de un enfoque de propiedades magnéticas, los usos serían muy variados y requerirían de un estudio más detallado para controlar el manejo de los acoplamientos antiferromagnéticos o ferromagnéticos, según sea el caso.

8. El cúmulo de $Fe_2(\text{Benceno})_2$.

8.1. Propiedades estructurales y energéticas.

8.1.1. La estructura del estado basal.

El último complejo a analizar en la presente tesis es el que seguiría en complejidad al presentado en el **Capítulo 7**. Lo siguiente en complejidad, tras haber añadido un átomo de hierro al estudio, sería añadir una segunda molécula de ligante para tener así los complejos de tipo $[Fe_2(\text{Benceno})_2]^n$, donde $n = -1, 0, 1$. Es decir toda la serie de complejos como han venido estudiándose, teniendo dos átomos de metal de transición y dos moléculas de benceno.

Se determinó que la estructura de mínima energía para el complejo de fórmula $Fe_2(\text{Benceno})_2$, corresponde a una geometría de tipo paralela en donde los ligantes y el cúmulo de Fe_2 (notando que también aquí se da la presencia de un enlace Fe-Fe en el estado basal de 2.17 Å), se encuentran de la forma ligante-cúmulo-ligante, o bien, $\parallel \parallel$, generando una distorsión significativamente grande en los anillos de benceno, ya sea en las distancias de enlace C-C o en los ángulos, generando inclinaciones por parte de los carbonos, en dirección del fragmento de Fe_2 y de los protones alejándose en dirección opuesta. Esto se puede apreciar en la *Figura 30*. Junto con lo ya dicho, se puede observar que la coordinación es muy diferente en relación a lo que se había venido

Especie	Geometría Adoptada	Multiplicidad	Dist. Fe-Fe	Dist. Fe-C	Dist. C-C	Momento magnético en Fe
Fe₂(Benceno)₂	Paralela	3	2.14	Fe(1)-Anillo Superior: 2.00 Fe(1)-Anillo Inferior: 1.96 Fe(2)-Anillo Superior: 2.01 Fe(2)-Anillo inferior: 2.02	Anillo superior: 1.43 (x3); 1.44; 1.45; 1.46 Anillo inferior: 1.37; 1.44 (x2); 1.45 (x2); 1.46	Fe(1): 0.41; Fe(2): 1.86
	Paralela (EB)	5	2.17	Fe(1)-Anillo Superior: 1.98 Fe(1)-Anillo Inferior: 2.04; 2.05 Fe(2)-Anillo Superior: 2.03 Fe(2)-Anillo inferior: 2.03; 2.07	Anillo superior: 1.38; 1.43; 1.44 (x2); 1.45 (x2) Anillo inferior: 1.43 (x2); 1.44 (x4)	Fe(1): 2.27; Fe(2): 2.54
	Paralela	7	2.22	Fe(1)-Anillo Superior: 2.08 Fe(1)-Anillo Inferior: 2.26 Fe(2)-Anillo Superior: 2.16 Fe(2)-Anillo inferior: 2.08; 2.10	Anillo superior: 1.41; 1.42 (x2); 1.43 1.46 (x2) Anillo inferior: 1.42 (x2); 1.44; 1.46 (x3)	Fe(1): 2.89; Fe(2): 2.86
	Perpendicular	5	2.31	Fe(1)-Anillo Superior: ---- Fe(1)-Anillo Inferior: 2.11 (x2); 2.12 (x3) Fe(2)-Anillo Superior: 2.19 Fe(2)-Anillo inferior: ----	Anillo superior: 1.42 (x2); 1.44; 1.44 (x3) Anillo inferior: 1.42 (x4); 1.43 (x2)	Fe(1): 1.85; Fe(2): 2.57
	Sandwich	5	x	Fe(1)-Anillo Superior: 2.04 Fe(1)-Anillo Inferior: 2.10; 2.11 (x3); 2.12; 2.13 Fe(2)-Anillo Superior: 2.05; 2.06; 2.07 (x2); 2.09 Fe(2)-Anillo inferior: ----	Anillo superior: 1.43 (x2); 1.44; 1.45; 1.46; 1.48 Anillo inferior: 1.42 (x4); 1.43 (x2)	Fe(1): 2.04; Fe(2): 2.35
Especie	Geometría Adoptada	Multiplicidad	Momento dipolar	Carga sobre Fe	Carga sobre C	Carga sobre H
Fe₂(Benceno)₂	Paralela	3	0.77	Fe(1): 0.004; Fe(2): -0.11	Anillo superior: -0.01; -0.03; -0.04; -0.11; -0.15; -0.17 Anillo inferior: -0.01; -0.07 (x2); -0.28; -0.29; -0.49	Anillo superior: 0.13 (x4); 0.14; 0.15 Anillo inferior: 0.11; 0.13 (x2); 0.15; 0.16; 0.17
	Paralela (EB)	5	0.62	Fe(1): 0.11; Fe(2): -0.10	Anillo superior: -0.02; -0.03; -0.06; -0.22; -0.23; -0.26 Anillo inferior: -0.01; -0.07; -0.11; -0.14; -0.16; -0.17	Anillo superior: 0.12; 0.13; 0.14; 0.15; 0.16; 0.17 Anillo inferior: 0.12 (x2); 0.14 (x3); 0.15
	Paralela	7	3.06	Fe(1): 0.12; Fe(2): 0.04	Anillo superior: 0.20; -0.02; -0.26 (x2); -0.32; -0.38 Anillo inferior: 0.16; 0.15; -0.24; -0.27; -0.32	Anillo superior: 0.14 (x); 0.15 (x2); 0.16 Anillo inferior: 0.13 (x3); 0.14 (x3)
	Perpendicular	5	0.76	Fe(1): 0.14; Fe(2): 0.11	Anillo superior: -0.11 (x2); -0.14 (x2); -0.23 (x2) Anillo inferior: 0.007; -0.05; -0.09 (x2); -0.23 (x2)	Anillo superior: 0.11 (x2); 0.12 (x2); 0.15 (x2) Anillo inferior: 0.11 (x2); 0.12 (x3); 0.14
	Sandwich	5	3.47	Fe(1): 0.72; Fe(2): 0.21	Anillo superior: -0.17; -0.19 (x2); -0.22; -0.23; -0.43 Anillo inferior: -0.07; -0.10; -0.19; -0.20; -0.23; -0.24	Anillo superior: 0.12 (x2); 0.13; 0.14; 0.19 (x2) Anillo inferior: 0.10 (x3); 0.11 (x3)

Tabla 6. Conjunto de propiedades estructurales y electrónicas de las diferentes geometrías calculadas para el complejo de Fe₂(Benceno)₂. Las distancias se dan en Ångstrom (Å), los momentos magnéticos en Magnetones Bohr (μ_B), los momentos dipolares en Debye (D) y las cargas en electrones (e^-).

observando en complejos más sencillos. El átomo de hierro marcado como “1”, se coordina con una hapticidad η^1 con el ligante superior y con una hapticidad η^2 con el ligante inferior. El mismo tipo de coordinación se da en el átomo de hierro marcado como “2”, por lo que podemos observar que, aunque se privilegia la existencia del enlace metal-metal, la presencia de una segunda molécula de ligante, genera una distribución muy diferente de la densidad electrónica que da origen a los enlaces de coordinación. Esto se ve reflejado en hapticidades más pequeñas pero que involucran a ambos átomos del

fragmento de Fe_2 . Dichos enlaces metal-carbono, para todos los complejos neutros considerados, se muestran en la *Tabla 6*. En el caso de la estructura de menor energía, los enlaces con el ligante superior son cortos, con una magnitud de 1.98 Å y 2.03 Å (para los átomos de Fe “1” y “2”, respectivamente). Las uniones que tiene el fragmento de Fe_2 con el ligante inferior son de 2.04 Å y 2.05 Å (para el Fe “1”) y de 2.03 Å y 2.07 Å (para el Fe “2”). Con estos valores podemos darnos cuenta de que no se esperaría una simetría muy alta para este complejo. Además, la coordinación de las moléculas de benceno con el Fe_2 genera una distorsión de las mismas, notable en el cambio de las distancias C-C. Para el ligante superior, dichas uniones se encuentran en el intervalo entre 1.38-1.45 Å, el cual es bastante amplio si se le compara con el que determina las distancias C-C en el ligante inferior (1.43-1.44 Å). Esto puede adjudicarse al tipo de coordinación. Al tener mayor número de enlaces de coordinación para el ligante inferior, las posibles distorsiones que pudieran provocarse por cambio de ángulos, se ven compensadas y corregidas en cierta medida por esos dos enlaces extra (en comparación con el ligante superior); visto de otra forma, dado que los dos enlaces con el benceno superior se encuentran dispuestos de una forma poco simétrica, generan una distorsión mayor, que aquella generada por los cuatro enlaces hacia el benceno inferior, que se disponen de una forma, aunque no muy simétrica, mucho más que en el ligante opuesto. Obviamente, al estar más distorsionado, las distancias C-C se ven afectadas en mayor medida.

Para corroborar que este estado de spin fuera el más estable para el complejo en cuestión, se calcularon también, las especies con multiplicidad de spin, $M = 3, 7$. Ambas especies correspondieron a estados excitados a 15.6 kcal/mol y 17.5 kcal/mol, respectivamente. Dichos complejos correspondientes a estados excitados, como se puede ver en la *Figura 31*, poseen una simetría muy baja y en el caso del compuesto con una $M = 7$, la distorsión de las moléculas de ligante es muy pronunciada. La distorsión en la especie de menor multiplicidad se aprecia mayor que la que se tiene para el estado basal, lo cual es un indicativo de que la cantidad de electrones desapareados afecta tanto en la coordinación como en la planaridad de las moléculas de benceno.

El complejo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$, $M = 3$ se observa con una coordinación menor en la que se tiene hapticidades η^1 para cada átomo de hierro con cada

ligante. Las distancias para el Fe "1" son de 2.00 Å y 1.96 Å, con el ligante superior e inferior, respectivamente. El átomo de Fe "2" tiene distancias Fe-C con magnitudes de 2.01 Å y 2.02 Å para los ligantes superior e inferior, respectivamente. Se puede ver con estos números, que la geometría nuevamente se apreciará distorsionada. Las distancias C-C en los anillos de benceno, se determinaron en intervalos amplios, para ambas moléculas de ligante. En el ligante superior, el intervalo de distancias en el benceno es de 1.43-1.46 Å y en el ligante inferior, este intervalo es aún mayor (1.37-1.46 Å).v El fragmento de Fe₂ se mantiene, presentando un enlace de 2.14 Å

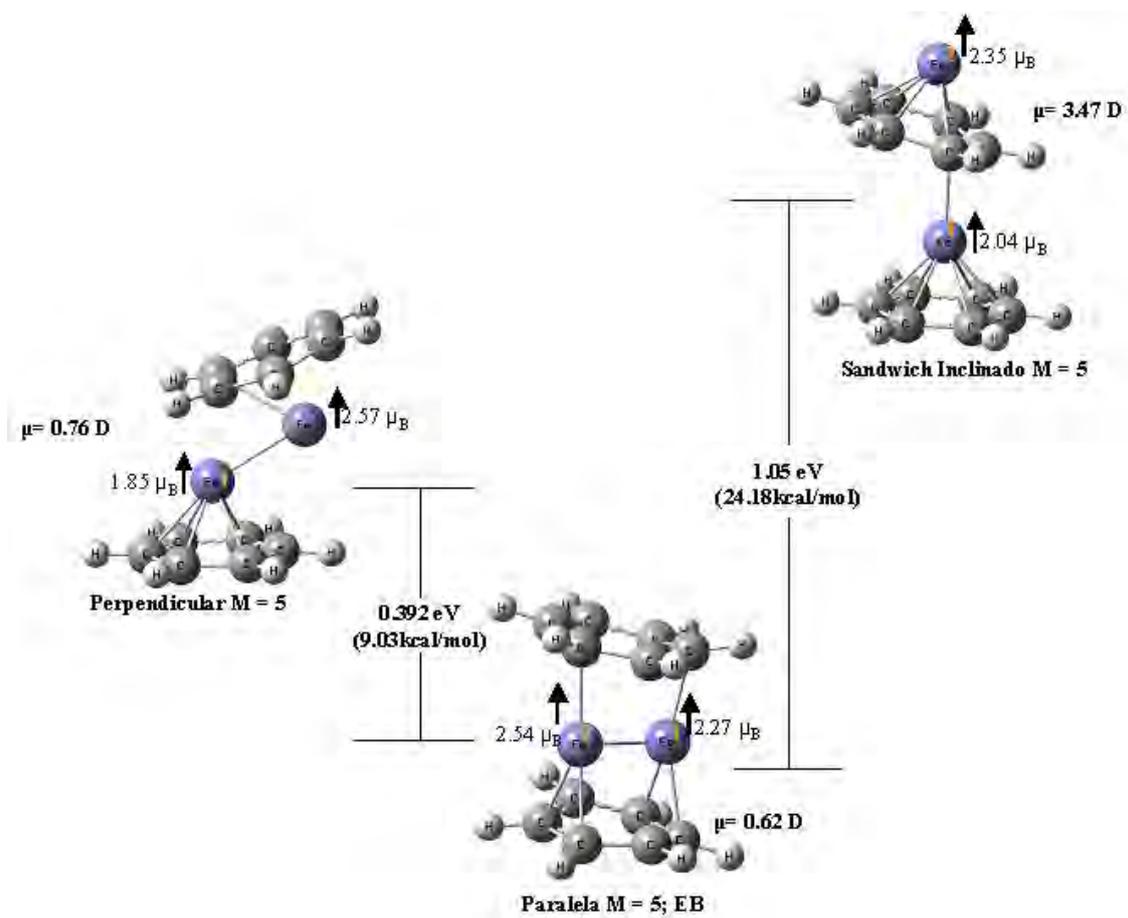


Figura 30. Representaciones moleculares para la especie de Fe₂(Benceno)₂. Se representa la estructura determinada como estado basal así como los primeros dos estados excitados para las geometrías consideradas.

Para la especie con una multiplicidad de spin, M = 7, la distorsión en las moléculas de ligante es pronunciada debido a la forma en que se coordina el fragmento de Fe₂, conservando su enlace metal-metal con una magnitud de 2.22 Å, siendo la mayor distancia de las tres especies calculadas. La coordinación se presenta con hapticidades de η¹ para el Fe "1" con ambos

ligantes y con hapticidad η^1 y η^2 , para el Fe "2", con los ligantes superior e inferior, respectivamente. Para este complejo, los enlaces Fe-C se dan en carbonos adyacentes, lo cual es el factor que genera la distorsión tan pronunciada. Si observamos las otras especies, dichos enlaces se dan en carbonos alternados e incluso en carbonos opuestos. Esto genera cierta compensación estructural, conservando un poco la simetría de los compuestos.

Como forma de comprobar que esta geometría (paralela) se trataba de la conformación correspondiente al estado de mínima energía, se llevaron a cabo los cálculos, en multiplicidades de spin $M = 3, 5, 7$, para dos tipos de conformación más: sándwich y perpendicular.

Las especies de $M = 5$ fueron las más cercanas en energía a aquella identificada ya como el estado basal. La especie de geometría perpendicular consiste en una secuencia en la que se presenta una molécula de ligante seguida del fragmento de Fe_2 y por último, la segunda molécula de ligante, es decir, una especie análoga a aquella identificada como el estado basal para el complejo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$ presentado en el **Capítulo 7**. De forma esquemática, podríamos representarlo como sigue: $|\text{---}|$. Tal y como pasó con el complejo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$, en cual se presentó una desviación del complejo, rompiendo la perpendicularidad, el complejo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$ no es del todo perpendicular. De hecho, se genera una distorsión sumamente grande (como se aprecia en la Figura 30) en la que los ligantes y el fragmento de Fe_2 se disponen espacialmente, casi de forma paralela. Si hablamos de la desviación con respecto a la perpendicularidad, vemos que es de cerca de 60° mientras que la desviación con respecto al plano del ligante inferior es de poco más de 30° .

En este complejo se mantiene la presencia del enlace Fe-Fe, propio de las estructuras de tipo "bola de arroz". Las hapticidades son muy diferentes para cada átomo de hierro, además de que cada átomo solo se enlaza con un solo ligante. El Fe "1" tiene una hapticidad de η^5 y solo se coordina con el ligante inferior. Dichas distancias se encuentran en el intervalo que comprende 2.11-2.12 Å, lo que indica que todos los enlaces son muy parecidos entre sí. Para el Fe "2", la coordinación solo se da con el ligante superior y se presenta en forma de hapticidad η^1 . Esta única distancia Fe-C tiene una magnitud de

2.19 Å, la cual es semejante pero mayor, comparada con el enlace Fe-Fe en el complejo correspondiente a la especie de mínima energía. Debido a que la coordinación solo se da con un solo átomo de Fe para cada ligante, no existe una contribución de densidad electrónica tal, que pueda distorsionar de forma importante a los ligantes. Los intervalos determinados para las uniones C-C (1.42-1.44 Å para el ligante superior y 1.42-1.43 Å para el ligante inferior) son lo suficientemente cortos como para no distorsionar de manera abrupta a dichas moléculas de benceno. Este complejo se calculó con una energía de poco más de 9 kcal/mol por encima de la especie considerada como el estado basal y es la más cercana de todos los complejos neutros considerados.

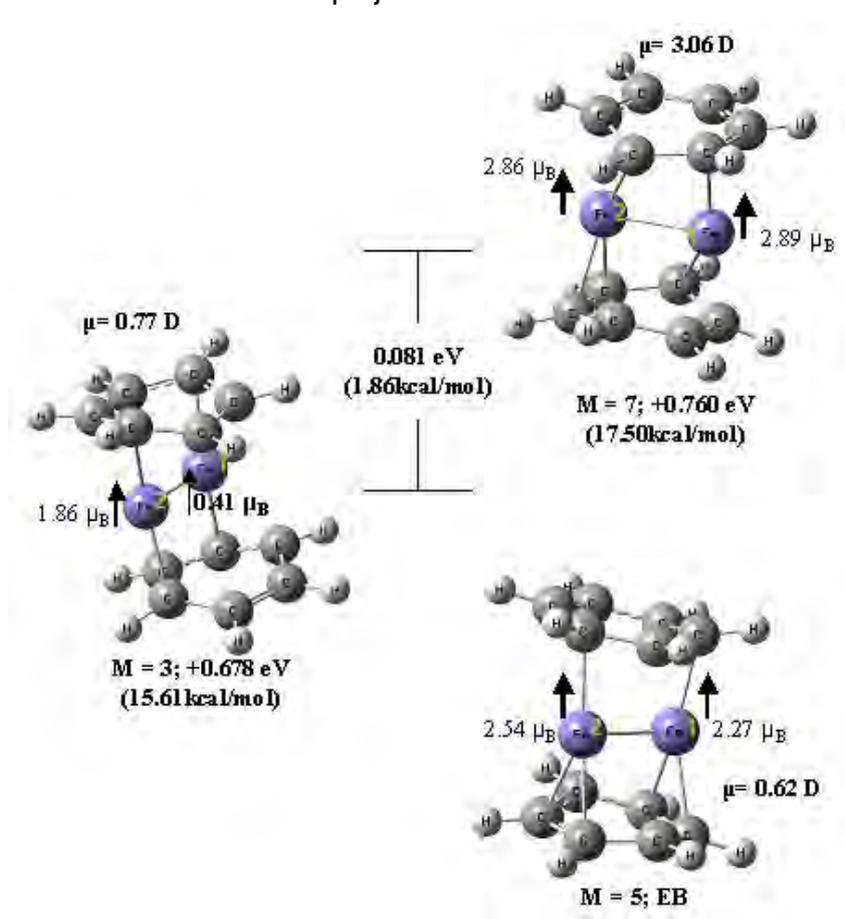


Figura 31. Comparación entre el estado basal del complejo de $Fe_2(Benceno)_2$ y aquellos estados excitados más cercanos que comparten geometría.

El complejo de estructura de sándwich con $M = 7$, que corresponde a lo que normalmente se llama “sándwich de muchas capas” debido a la secuencia en la que se presenta (ligante-átomo de metal-ligante-átomo de metal-...) se determinó en 24.18 kcal/mol por encima de la estructura del estado basal. En este caso, no se tiene ningún enlace metal-metal a diferencia de los demás

complejos analizados en este capítulo. En este caso, los modos de coordinación se presentan con hapticidades η^7 (seis enlaces del Fe “1” hacia el ligantes inferior más un contacto Fe-C con el ligante superior) y η^5 , con los ligantes inferior y superior, respectivamente. El átomo de Fe identificado como “1”, se enlaza con el ligante inferior con 6 distancias Fe-C que abarcan el intervalo de 2.10-2.13 Å mientras que con el ligantes superior solo tiene un enlace de coordinación. La distancias para este único enlace es de 2.04 Å. En contraste, el Fe “2” solamente se coordina con el ligante superior presentado 5 enlaces Fe-C cuyas distancias se encuentran en el intervalo comprendido entre 2.05-2.09 Å. Por lo que podemos decir que al haber menos enlaces entre el Fe “2” y el benceno superior en comparación con los que presente el Fe “1”, la fuerza de los enlaces disminuye conforme se presentan más enlaces metal-carbono. En la geometría adoptada por este isómero, no se perciben distorsiones importantes en la molécula de benceno coordinada en la parte inferior. Solo se determinaron las elongaciones propias, producto de la formación del complejo y de la aportación de carga del hacia orbitales de antienlace del benceno. Las distancias C-C para el ligante dicho ligante se encuentran en el intervalo de 1.42-1.43 Å. Por otro lado, el ligante superior, sufre una distorsión importante, la cual podría ser explicada debido a la inclinación que sufre este ligante al coordinarse con el átomo de Fe “2”, tomando en cuenta que los ligantes tienen una conformación eclipsada. Las distancias en este ligante se encuentran en un intervalo relativamente amplio de 1.43-1.48 Å.

8.1.2. La estructura para el complejo $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^+$.

Las características estructurales de las especies iónicas de esta serie de complejos, pueden apreciarse en las *Figuras 32a-b*. En ellas podemos apreciar la conformación que adoptan dichos iones.

El catión de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^+$ se determinó con una multiplicidad de spin de $M = 4$. En este complejo, los ligantes se encuentran en su confórmero eclipsado. De esta serie de complejos, esta especie catiónica es la que presenta una mayor simetría. Se puede apreciar que los 4 enlaces Fe-C presentes en la molécula tiene la misma distancia (2.02 Å), lo que haría de suponer, el hecho de que la geometría fuera relativamente regular.

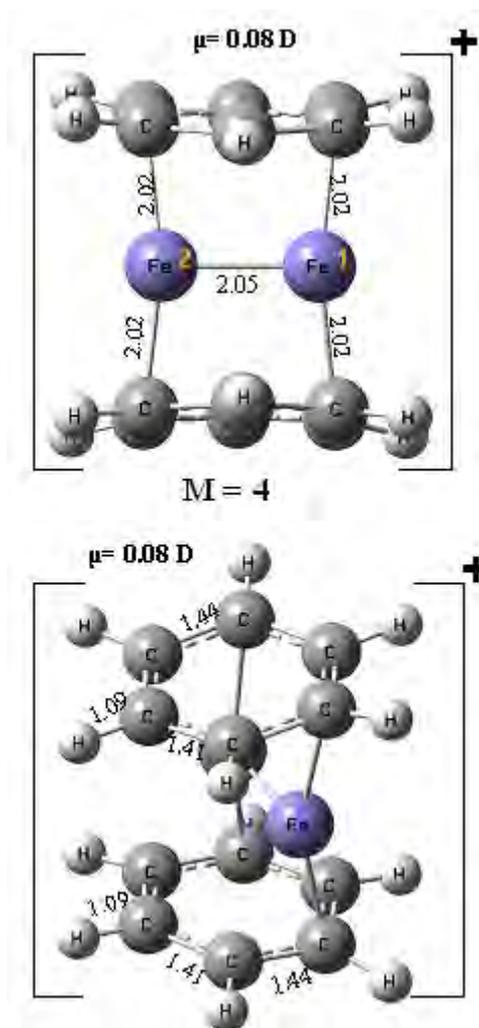


Figura 32a. Distancias de enlace en la especie iónica $[Fe_2(Benzene)_2]^+$.

Nuevamente se mantiene la presencia de un enlace Fe-Fe típico para la estructura de “bola de arroz”. Dicha unión tiene una magnitud de 2.05 Å, la cual es bastante corta. De hecho, es la más corta para esta serie de complejos. Cada átomo de hierro tiene dos enlaces de coordinación (uno con cada ligante) lo que nos da dos hapticidades η^1 para cada átomo de hierro. Debido a la forma en que se coordinan dichos átomos, se puede apreciar que se tiene una inclinación ligera de los ligantes, con una estructura similar a la que presentó el complejo neutro (estado excitado) de $Fe(Benzene)_2$, sándwich, $M = 5$, el cual se mostró en la *Figura 9*. Dada la forma de la coordinación de las moléculas de benceno con el fragmento de Fe_2 , dichos ligantes no sufren modificaciones estructurales tan severas como ocurrió en las formas neutras. En este caso se presentan solamente las elongaciones de los enlaces C-C. Solo hay dos valores para dichas distancias: 1.41 Å y 1.44 Å.

El complejo aniónico de esta serie también presentó una multiplicidad de spin, $M = 4$. En el caso de esta especie, se tienen modos de coordinación muy diferentes a los otros complejos de las serie, además de una simetría menor debido a estos.

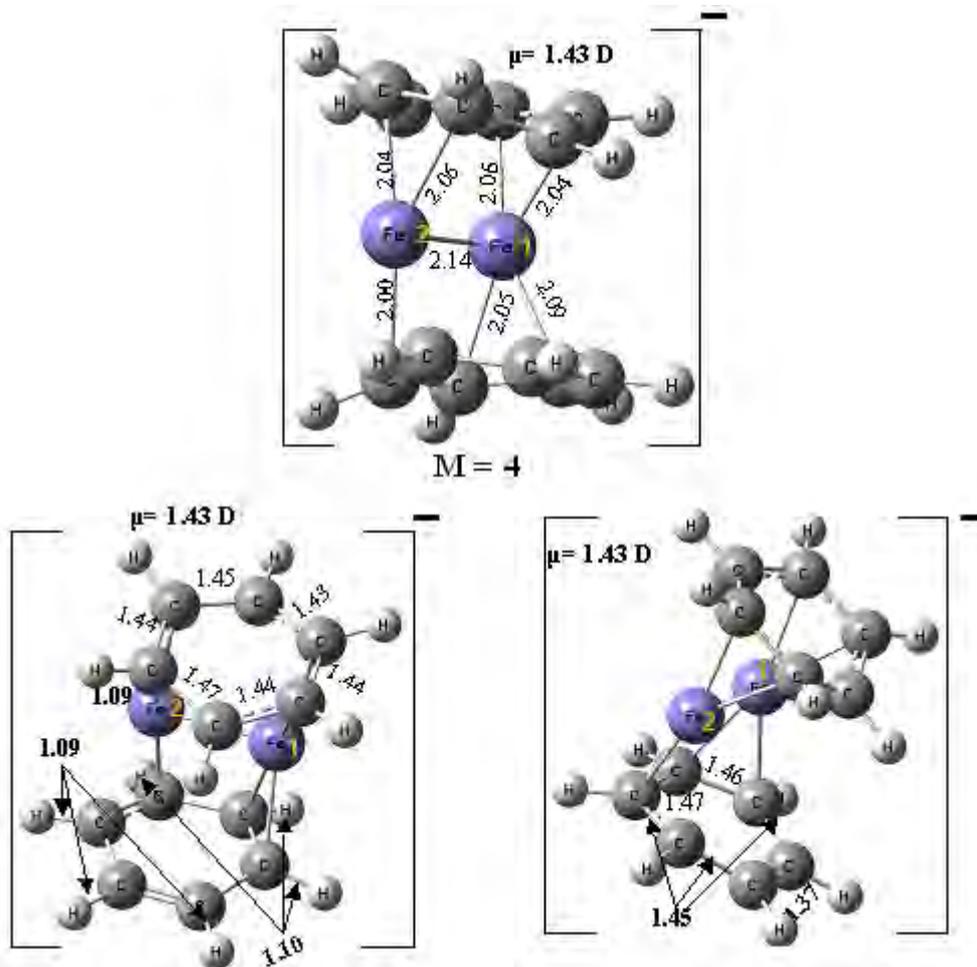


Figura 32b. Distancias de enlace en la especie iónica $[Fe_2(Benceno)_2]$.

Para este complejo, cada átomo de hierro presenta una hapticidad diferente aunque todos los enlaces metal-carbono se encuentran en un intervalo cercano de distancias. El átomo de Fe “1”, presenta cuatro enlaces de coordinación, η^2 con cada uno de los ligantes, los cuales tienen magnitudes de 2.05 y 2.09 Å con el ligante inferior y de 2.06 y 2.04 Å con el ligante superior.

En el caso del átomo marcado como “2”, se tienen tres enlaces Fe-C. Estos se distribuyen de tal forma que dicho átomo posee un hapticidad η^1 con el ligante inferior (2.00 Å) y una hapticidad η^2 con el ligante superior (2.04 y 2.06 Å).

Existen dos aspectos importantes de mencionar sobre este último complejo estudiado. El primero consiste en que las moléculas de los ligantes

adoptan una geometría paralela (nuevamente privilegiando el enlace Fe-Fe que en este caso es de 2.14 Å) pero además de esto, su disposición en el espacio corresponde al confórmero alternado. Lo cual difiere de las dos conformaciones eclipsadas, adoptadas por la especie neutra y la catiónica. El segundo aspecto se deriva del primero y se refiere a la forma en que se coordinan los ligantes. Mientras que en el ligante inferior los enlaces se reparten de manera poco simétrica, ocupando tres átomos de carbono consecutivos, en el ligante superior, al encontrarse alternado, dispone sus cuatro enlaces de tal forma que se pueda tener un poco más de simetría. Lo anterior contribuye sin duda a la disimilitud en las distancias de enlace C-C que se determinaron. En el ligante inferior, los enlaces para la molécula de benceno tiene una magnitud que va de 1.37-1.46 Å. El cual es sin duda, un intervalo amplio, tomando en consideración que parte de una molécula que contaba con su carga deslocalizada y por lo tanto con distancias iguales. La distorsión en este anillo se da hacia ambos sentidos, es decir, algunas distancias se observan activadas al haberse elongado casi hasta el punto de comportarse como enlaces $C_{sp^3}-C_{sp^3}$, mientras que otras se acortaron casi al punto de comportarse como enlaces $C_{sp^2}-C_{sp^2}$. Este fenómeno no ocurre en el ligante superior, el cual solo distorsiona las distancias C-C favoreciendo la activación, al haberse elongado lo suficiente para abarcar un intervalo de 1.43-1.47 Å.

Algo muy importante de mencionar es que se llevaron a cabo otros cálculos, para otro tipo de geometrías: los confórmeros alternados.

Como se puede apreciar en las *Figuras 30-33*, algunas de las especies presentan a los ligantes de benceno en forma eclipsada y algunos los presentan en forma alternada. Se debe mencionar que para todos los casos se calcularon los complejos con ambas conformaciones para poder corroborar cual de los isómeros correspondía al estado basal y como es que el efecto estereoquímico afectaba la energética de las series de complejos (es de notar que lo mismo se hizo para la otra serie de complejos en donde esto podría haber sido de importancia, es decir, para aquellos correspondientes a $Fe(Benceno)_2$).

En este momento es importante profundizar en este aspecto. Podemos observar que se tiene cierta tendencia para estas dos series de complejos, que

puede ayudar a explicar el porque la preferencia a adoptar una u otra conformación rotacional.

En el caso de los complejos neutros, se puede ver que se tienen multiplicidades de spin más altas que en el caso de los complejos iónicos, lo que significa más electrones desapareados y por lo tanto, más repulsión por carga negativa. Es por esto que parecería más importante y necesario fijar primero, el factor electrónico en estos complejos con más electrones desapareados. Al hacer esto, el complejo ya no se ve en la necesidad de involucrar el factor estereoquímico, dando como resultado que las especies neutras se mantengan como isómeros eclipsados en su estado basal.

Para los cationes, se reduce la cantidad de repulsión al eliminar un electrón además de que se tiene una mayor polarización entre la carga positiva que se concentra en la parte de la molécula donde se localiza el metal de transición y la nube π , que es una zona rica en electrones. Esto ayuda a que el factor electrónico se adapte de forma más fácil y por lo tanto la estabilidad estructural de los complejos catiónicos se logre sin recurrir al factor estérico.

El caso de los aniones es diferente debido a que aquí se tiene mayor carga negativa al añadir un electrón a la configuración. Esto se conjunta con el hecho de que las especies escogen como estructura electrónica más estable, aquella con menos electrones desapareados con el fin de disminuir interacciones repulsivas ($M = 2$ para $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^-$ y $M = 4$ para $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^-$, recordando que sus análogos neutros son $M = 3$ y $M = 5$).

Entonces podemos ver que aquí se tiene más carga negativa y los complejos trataron ya de eliminar la influencia del ambiente electrónico al tener pocos electrones desapareados. Sin embargo, esto pareciera no ser suficiente y por lo tanto se recurre al factor estereoquímico. En el caso del complejo de $[\text{Fe}(\text{Benceno})_2]^-$, lo que ocurre es la inclinación y desplazamiento lateral del ligante superior, lo cual se puede deber a que este complejo favorece la geometría de sándwich. Pero en el caso del complejo de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^-$, se recurre a adoptar la conformación alternada para los ligantes. En este caso, se puede decir que se recurre a esto, dado que para este complejo, se favorece la estructura paralela (que al privilegiar la presencia del fragmento de Fe-Fe, se trata de una estructura tipo "bola de arroz").

Es aquí que se comprendería una diferencia más entre estas dos geometrías adoptadas por los complejos con cúmulos de metales de transición además de que en el caso del hierro, debido a su posición en la tabla periódica, parecería compartir aspectos de los metales a su izquierda (que tienden a formar complejos, solo de tipo sándwich) y aquellos a su derecha (que tienden a formar complejos, solo de tipo “bola de arroz”).

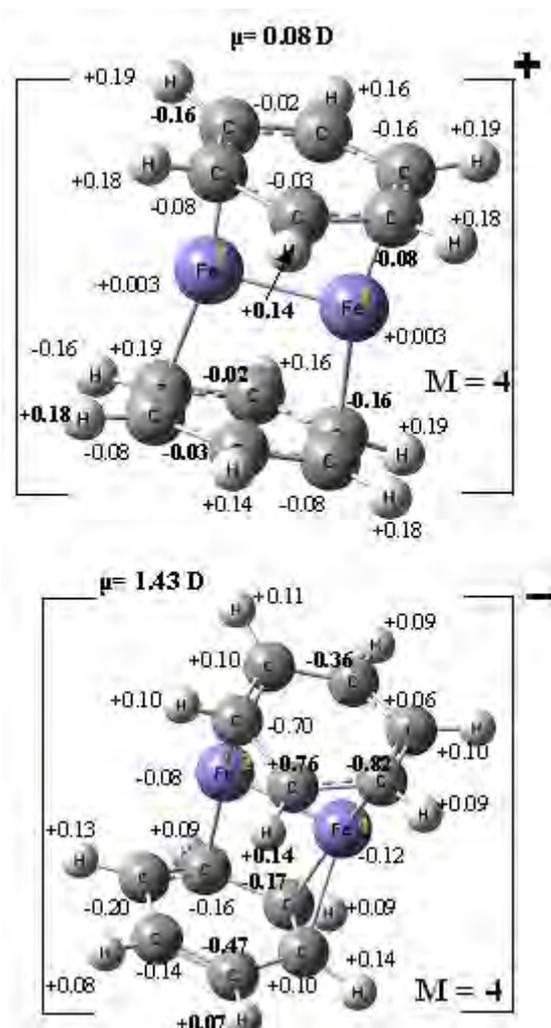


Figura 33. Distribución de cargas en las especies iónicas $[Fe_2(Benzene)_2]^{2+}$.

8.1.3. Potencial de ionización y afinidad electrónica.

Nuevamente se hace imprescindible mencionar la determinación teórica de las propiedades termodinámicas adiabáticas PI y AE.

Una vez determinadas las especies de menor energía para cada miembro de la serie, se recurre a calcular dichas propiedades.

Nuevamente, es prudente decir que para el cálculo de estas propiedades se requieren los valores de energías totales de las moléculas con su

correspondiente corrección por “punto cero”. En las Figuras 34a-b se esquematizan dichos procesos termodinámicos.

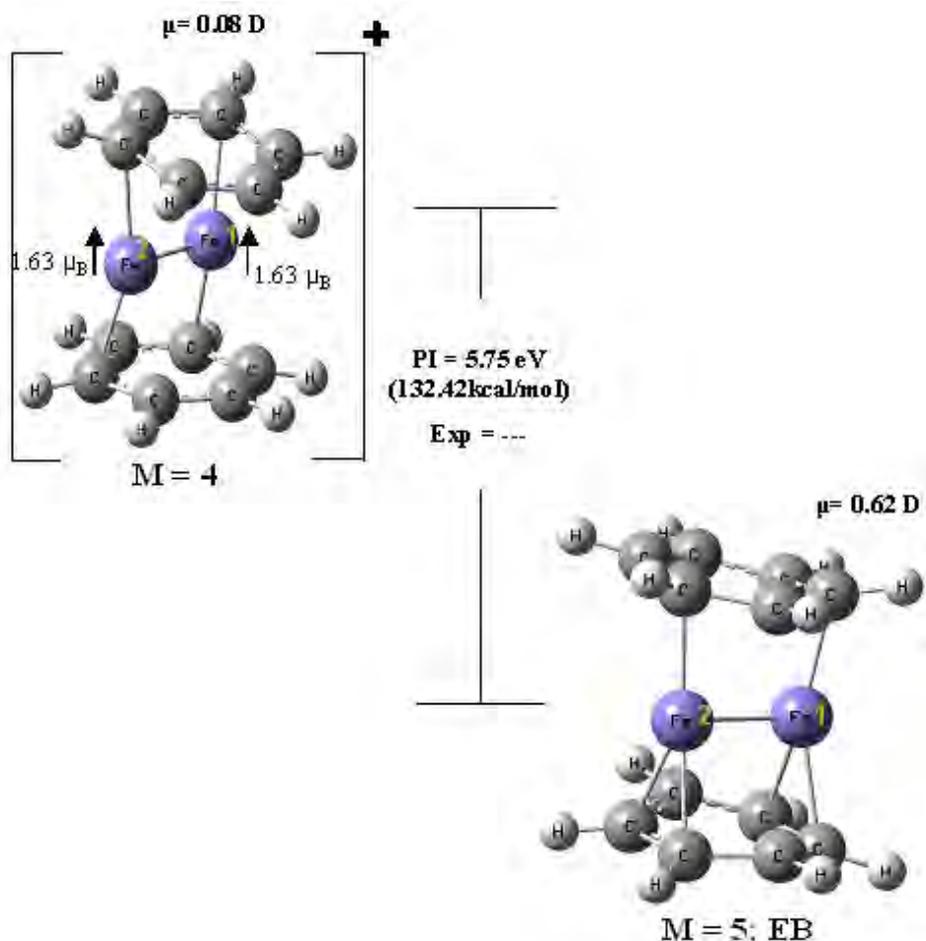


Figura 34a. Comparación entre la especie neutra $Fe_2(\text{Benceno})$ y sus forma $[Fe_2(\text{Benceno})]^+$, mostrando además, el valor del PI.

El potencial de ionización que se calculó para el complejo de $Fe_2(\text{Benceno})_2$ tiene un valor de 5.75 eV (137.4 kcal/mol). Por desgracia para este sistema tampoco se contó con un parámetro determinado experimentalmente con el que se pudiera comparar la efectividad del cálculo realizado.

Lo que se puede describir acerca del proceso que conllevaría la formación del catión, es que al retirar un electrón de la configuración del complejo neutro, es un proceso cuya energía se muestra en concordancia con la tendencia que siguen las otras especies: dado el centro de metal de transición (el fragmento de Fe_2 en este caso), se espera que conforme aumente el número de moléculas coordinadas a éste, el potencial de ionización disminuya. Sin embargo hay aspectos adicionales que vale la pena mencionar.

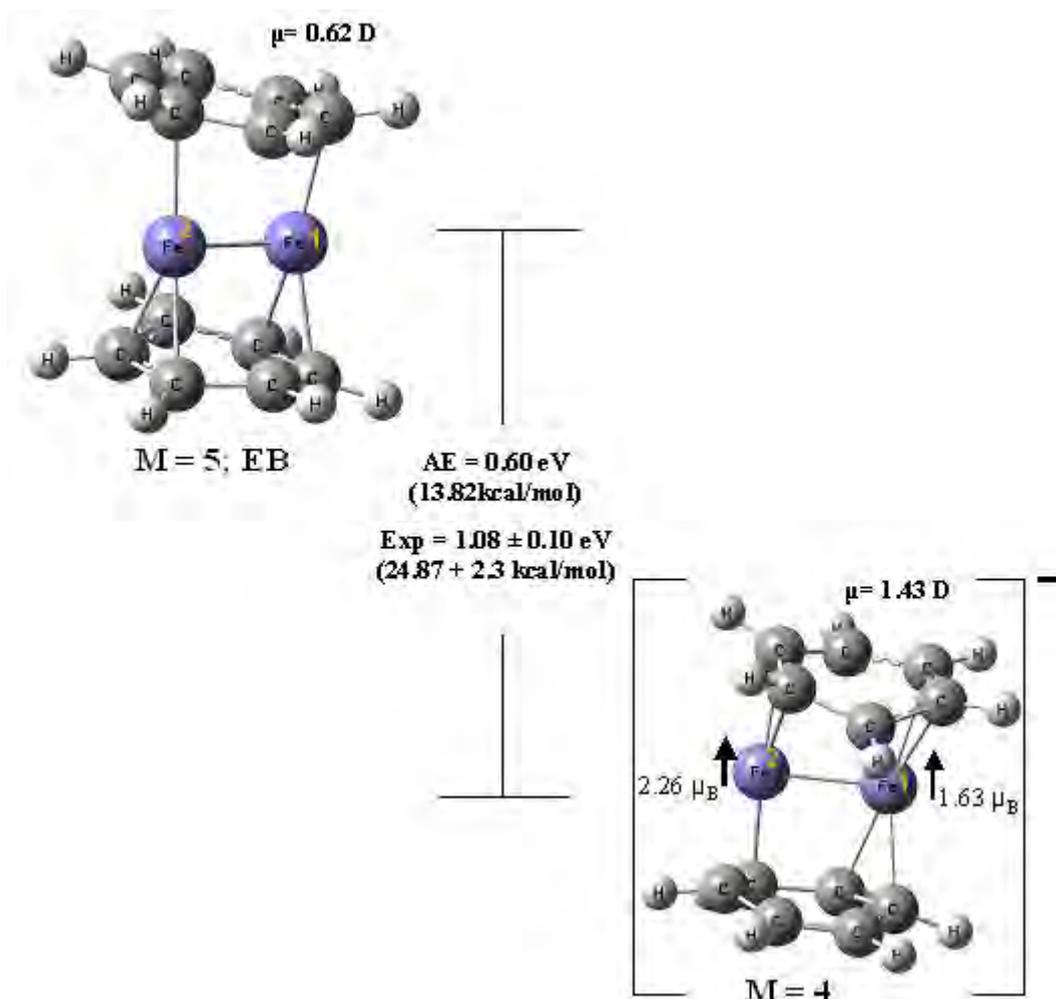


Figura 34b. Comparación entre la especie neutra $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$ y sus forma $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^+$, mostrando además, el valor de AE.

Lo primero que se puede observar una vez que se cuenta con todos los PI de competen al presente trabajo, es el hecho de que si se comparan los PI de los primeros dos complejos estudiados: $\text{Fe}(\text{Benceno}) = 6.44 \text{ eV}$ y $\text{Fe}(\text{Benceno})_2 = 5.19 \text{ eV}$, vemos que la diferencia de 1.25 eV es mucho mayor que la que se tiene para los dos complejos con el fragmento de Fe_2 . $\text{Fe}_2(\text{Benceno}) = 5.82 \text{ eV}$; $\Delta\text{PI} = 0.07 \text{ eV}$. Lo que podemos ver de estos valores, al pensar en la estructura de los complejos, es que en los primeros dos casos, se comparte la estructura de tipo “sándwich”, donde no se privilegia el enlace metal-metal. En los últimos dos casos se tiene la estructura de “bola de arroz”. Si tomamos las unidades básicas, es decir, el ligante, el átomo de hierro y el fragmento de Fe_2 , veremos que el más fácil de ionizar es el último, por lo que se tiene lógica que éste transmita esa propiedad a sus complejos derivados. Siendo así se entiende el hecho de que aquellos complejos que tengan átomos de hierro en disposición de sándwich sean más difíciles de ionizar que aquellos

que presenten fragmentos de metales de transición que contengan enlaces metal-metal.

Algo que ayudaría confirmar esto, sería tanto la elucidación estructural como el PI de ionización del complejo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_3$. Si el complejo tiene una estructura de tipo “sándwich”, tendría lógica que el PI tuviera una diferencia energética mucho mayor a 0.07 eV con respecto del valor de 5.75 eV para la especie de dos ligantes. Pero si es un complejo tipo “bola de arroz”, entonces tendría sentido que el valor de su PI fuera muy parecido al de la especie con dos ligantes.

El parámetro de AE adiabática se determinó en un valor de 0.60 eV (13.8 kcal/mol) lo cual difiere en una medida importante con el valor experimental reportado por Zheng y colaboradores [2] teniendo un error de poco más del 60%. En este caso, ninguno de los isómeros tomados en cuenta ayuda a obtener un valor más cercano al experimento como para decir que se trata de la medición de un isómero cinético debido a las condiciones experimentales, tal y como se pudo comprobar en la serie anterior de complejos, en donde se recalca la posibilidad de que Zheng y colaboradores reporten la formación de un isómero cinético para la afinidad electrónica del complejo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$. Dado que solo en este caso se genera una discrepancia importante con respecto al valor experimental reportado, es importante argumentar las posibles razones de dicha discrepancia. Analizando la metodología, tanto la empleada en este trabajo como la que se requiere para la determinación experimental de este parámetro termodinámico, además de tomar en cuenta al sistema, se pueden mencionar tres aspectos de la razón de la mencionada discrepancia. El primer posible aspecto es el hecho de que al haber llevado a cabo el cálculo, se hubiera pasado por alto el verdadero mínimo dada la complejidad de la superficie de potencial que se trata con este sistema, es decir que, a pesar de que se exploraron varias geometrías y varios estados electrónicos se pudo haber encontrado solo un mínimo local dada la gran dificultad para encontrar el verdadero. Esto pudo aplicar tanto para el anión como para el complejo neutro. El segundo aspecto es la parte experimental. Probablemente en la determinación experimental se está midiendo el decaimiento de algún anión isómero cinético hacia un estado neutro que podría ser también un estado excitado los cuales tengan geometrías

que no se hayan explorado en esta investigación. Esto arrojaría, sin duda, un valor diferente al presentado aquí para la AE adiabática. Por último es necesario hablar sobre la complejidad del sistema que recae directamente sobre el método computacional. Debido a que el fragmento de Fe_2 es una especie donde la correlación electrónica es un factor sustantivo para su descripción, complica (como ya se mencionó en algún momento en este trabajo) la descripción del sistema por métodos teóricos, a lo cual debemos agregar el efecto mismo de correlación que también tiene un rol importante en el benceno, ligante del cual hay dos unidades en el complejo.

8.1.4. Energías de unión.

Para el cálculo de las energías de unión de los complejos de esta última serie (recordando que para la determinación de este parámetro termodinámico se requiere de las energías totales con la correspondiente corrección por “punto cero”), se analizaron las posibles rutas de formación que podrían seguir dichos complejos al realizar la síntesis experimental de los mismos. Se llegó a la conclusión de que podrían tenerse dos posibles rutas, así como ocurrió con la otra serie de complejos con dos ligantes. Nuevamente se pensó en la posibilidad termodinámica, es decir, en donde el fragmento de Fe_2 (Fe_2^+ si se trata del catión o Fe_2^- si se tiene la formación del anión) reaccione con dos moléculas de benceno (*Figura 35*) y durante la reacción se de al acomodo correcto para que se termine con los complejos estructurados en “bola de arroz”. Pero también se tomó en cuenta una posibilidad cinética en la que primero se parte de que se tiene ya formado el complejo precedente en complejidad, que para este caso serían los complejos de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$, $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^+$ o $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^-$. Y estos se hacen reaccionar con una segunda molécula de ligante para formar el complejo final. Para esta segunda ruta se decidió incluir el hecho de que la forma neutra como la aniónica son estructuras perpendiculares con hapticidades grandes y los complejos con dos ligantes son paralelos y con hapticidades pequeñas. Debido a lo anterior, para estas dos reacciones se calculó la energía de unión, partiendo de un estado excitado del complejos iniciales. Esto nos deja con 5 posibles reacciones, las cuales se esquematizan en la *Figura 36*.

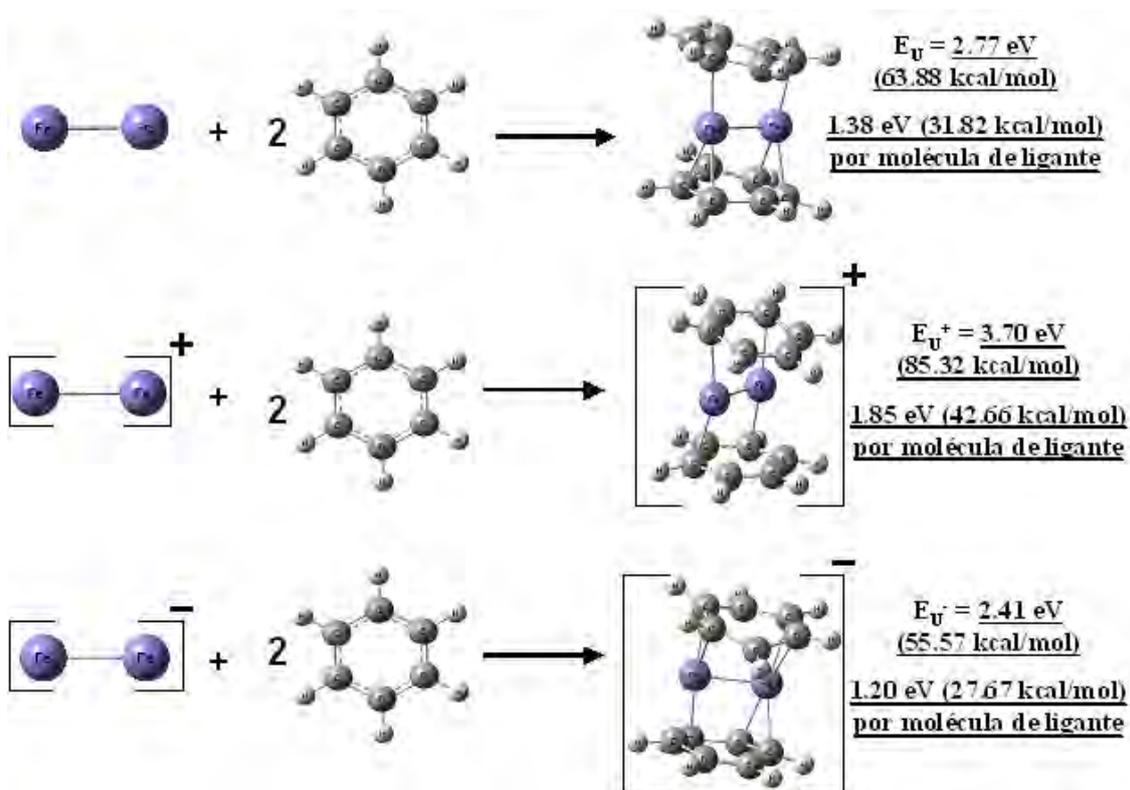


Figura 35. Primer modelo de esquema de reacciones que describen los procesos mediante los cuales se calcularon las energías de unión de cada especie mencionada en 8.1.4.

Tomando en cuenta la primera ruta, el complejo neutro tendría una energía de unión de 1.38 eV (31.82 kcal/mol) por cada molécula de ligante. El complejo catiónico tendría una energía mayor, siguiendo con la tendencia de todas las series de complejos, con una magnitud de 1.85 eV (42.66 kcal/mol) por cada ligante. El anión de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^-$ presentaría una energía de unión de 1.20 eV (27.67 kcal/mol) de seguir la primera ruta de síntesis descrita. Conviene tomar esta ruta en cuenta debido a que nos da un valor promedio de la energía con que se une cada molécula de benceno, aunque es probable que dadas las temperaturas de trabajo experimental en la síntesis de estos complejos, se sigan rutas en las que se formen los productos cinéticos y sean dichos productos cinéticos, cuyos parámetros termodinámicos sean medidos y reportados en la literatura.

Para el segundo grupo de reacciones secuenciales, para el cual se propone la formación de los denominados “productos cinéticos”, se tienen los siguientes valores.

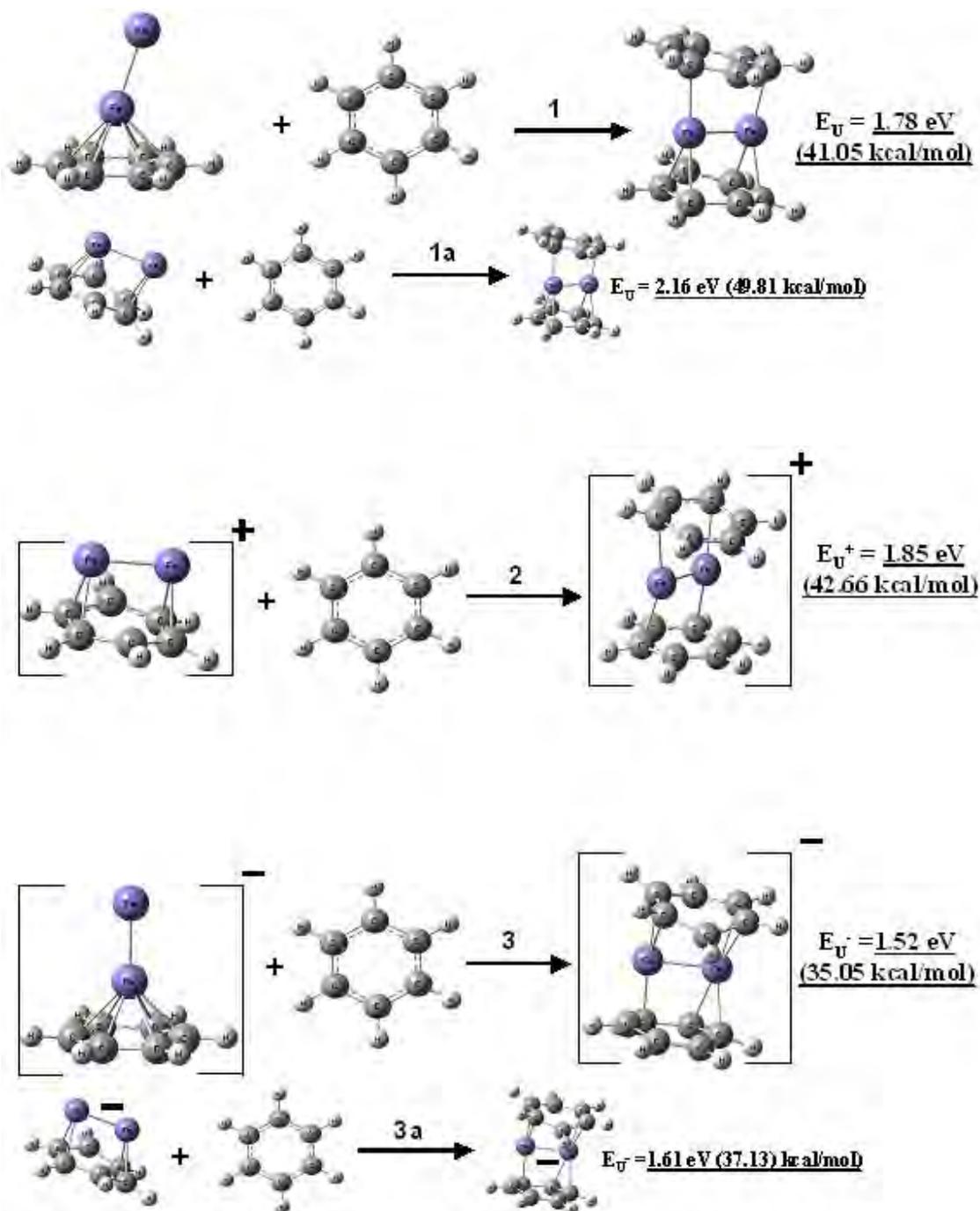


Figura 36. Segundo modelo de esquema de reacciones que describen los procesos mediante los cuales se calcularon las energías de unión de cada especie mencionada en 8.1.4.

En la reacción 1 que aparece en la *Figura 36* se muestra la reacción entre el complejo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$ y una molécula de benceno (energía que tiene un valor de $1.78 \text{ eV} = 41.05 \text{ kcal/mol}$) mientras que en la reacción **1a** se presenta el caso de que el complejos neutro se forme a partir de la reacción entre el estado excitado paralelo, $M = 5$ de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$ y una segunda molécula de ligante. Esta reacción daría como resultado la formación de un

complejo más fuertemente unido (2.16 eV = 49.81 kcal/mol). La diferencia que no excede de 10 kcal/mol, es un indicativo de que ambos complejos podrían coexistir y que ambas rutas son viables. Para la reacción **2** en la que se muestra la formación del catión, se tiene un valor de 1.85 eV (42.66 kcal/mol), el cual es idéntico al que se obtiene por la primera ruta. Esto quiere decir que cualquiera de las dos rutas e incluso las dos al mismo tiempo pueden ocurrir en la misma proporción, para dar paso a la especie de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^+$.

Por último, el anión presenta otras dos posibilidades de formación cinética. La primera (reacción **3**), en la que el complejo aniónico $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^-$ perpendicular reacciona con una segunda molécula de benceno con una energía de 1.52 eV (35.05 kcal/mol) y una segunda posibilidad (reacción **3a**), en la cual el anión de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^-$, en un estado excitado (de estructura paralela, $M = 6$) reacciona con un segundo benceno, con un valor determinado de energía de unión de 1.61 eV (37.13 kcal/mol). Aquí se ve nuevamente que las posibles rutas de formación de un producto cinético para el anión son muy parecidas en energía (diferencia de poco más de 2 kcal/mol).

8.2. Propiedades electrónicas y magnéticas.

8.2.1. Distribución de cargas en el cúmulo neutro.

En la *Tabla 6* se pueden observar los datos correspondientes a las distribuciones de carga tipo Mülliken que se determinaron para los complejos neutros de esta serie, es decir, aquella especie que corresponde al estado basal así como aquellas que corresponden a sus estados excitados más cercanos en energía que fueron tomados en cuenta. Cabe aclarar que el objetivo de dicha tabla es el de comparar los resultados obtenidos, recalcando las diferentes geometrías que se tomaron en cuenta. Por esta razón, algunos isómeros conformacionales no se añadieron a la tabla. Como apoyo en la lectura de la tabla se recomienda observar también las *Figuras 30-31*.

En el caso del complejo de mínima energía determinado, las cargas en los átomos de hierro son de una magnitud similar pero de signo opuesto. El átomo de Fe "1" tiene una deficiencia de 0.11 mientras el Fe "2" tiene una carga que indica la ganancia de 0.10 este comportamiento nos habla sobre como es que el fragmento de Fe_2 lleva cabo las funciones de ceder y aceptar carga una

vez que se coordina con las moléculas de benceno. En cuanto a las cargas en los ligantes, se mantienen con signo negativo en los carbonos y con signo positivo en los protones, pero se distribuyen de una manera muy poco simétrica, tomando valores en intervalos amplios. En el caso de los carbonos, el ligante superior tiene cargas que equivalen a una ganancia de 0.02-0.26 mientras que el ligante inferior tiene una distribución de cargas que abarca el intervalo que indica una ganancia de 0.01-0.17. Para los protones, las cargas en el ligante superior se encuentran en un intervalo que indica la pérdida de 0.12-0.17 y un intervalo de 0.12-0.15. Como se puede ver, los intervalos para la distribución de carga en los protones son relativamente más simétricos, lo que indica que la carga en estos átomos no se ve afectada en gran medida por la formación de los enlaces de coordinación.

Para el estado excitado de geometría paralela, $M = 3$, los valores de carga que presentan los átomos de hierro son, al igual que para el estado basal, uno positivo (0.004) y el otro negativo (-0.10), por lo que podemos decir que en esta estructura uno de estos átomos dona carga hacia alguno de los ligantes mientras que el otro la recibe. Aunque cabe señalar que la cantidad que dona el átomo Fe "1" con su pérdida de 0.004, no es un valor muy significativo. Es necesario observar que la cantidad de enlaces es menor en esta especie, por lo que este átomo, al no recibir más aportación por parte de los ligantes, no puede donar más carga como ocurrió con la especie de mínima energía que tenía un enlace más. Para el ligante superior, los carbonos tienen una distribución de carga comprendida el intervalo que va de -0.17 a -0.01, mientras que los protones de este mismo ligante se mantienen en un intervalo corto de 0.13-0.15. El ligante inferior posee una distribución de carga para los carbonos que es también bastante asimétrica. Los valores de carga se encuentran en el intervalo que comprende de 0.01-0.49 mientras que para los protones, el intervalo de su distribución de carga es de 0.11-0.17.

En el caso del estado excitado de misma geometría pero de $M = 7$, la cantidad de electrones desapareados causó ya una distorsión estereoquímica importante en los ligantes, por lo que sería lógico que se relacione de inmediato con la distribución de la carga en los átomos de estos. Para el ligante superior, el intervalo es demasiado grande incluso con la aparición de valores positivos de carga para los carbonos aromáticos. Se tiene un intervalo de -0.38 a 0.20

mientras que para los protones, este intervalo se mantiene solo con valores positivos de carga (0.14-0.16). En el ligante inferior, el intervalo de cargas nuevamente presenta valores positivos para los carbonos aromáticos, siendo éste de $-0.32-0.16$ y de $0.13-0.14$ para los protones. Es importante mencionar que el átomo de Fe "2" (con una carga de 0.04) se enlaza con el átomo de carbono que presenta la carga positiva en el ligante superior, mientras que los dos carbonos unidos a este mismo átomo de hierro con el ligante inferior tiene magnitudes grandes y negativas de carga. Esto es un indicativo de que la carga que dona el carbono del ligante superior al átomo de hierro, termina siendo donada a los átomos de carbono del ligante inferior; al mismo tiempo que el fenómeno recíproco se nota para el Fe "1" (con un valor de carga de 0.12). Es decir, el enlace que tiene con el ligante inferior genera un valor de carga de 0.16 sobre ese carbono, indicando una donación de carga hacia el hierro. Pero este hierro se mantiene positivo en la distribución final por lo que estabiliza la carga donándola al átomo de carbono por medio del que se enlaza al ligante superior que posee una carga de magnitud considerable y negativa.

Analizando la siguiente especie mencionada en la *Tabla 6*, es decir, el complejo de estructura perpendicular con $M = 5$, podemos ver que dada la hapticidad que presenta el ligante inferior, concede una simetría en la distribución de cargas en el ligante que solo se ve rota por el único enlace faltante para la hapticidad η^6 . Este enlace que no se forma, ocasiona que solo un carbono del ligante inferior posea una carga parcialmente positiva (correspondiente a una ganancia de 0.007) mientras que los otros se mantienen en un intervalo de cargas negativas (-0.23 a -0.05). Esta misma ruptura en la simetría de la distribución de cargas se ve en los protones ya que se tienen dos átomos con 0.11, tres átomos con 0.12 y solo uno de ellos con 0.14. Para el ligante superior las cargas se distribuyen de forma simétrica en pares, comprendiendo el intervalo de -0.23 a -0.11 para los carbonos y de $0.11-0.15$ para los protones. Las cargas sobre los átomos de Fe "1" y Fe "2" son de 0.14 y 0.11, respectivamente.

La última especie neutra a tomar en cuenta para describir su distribución de cargas es aquella de estructura tipo sándwich y con $M = 5$. En este caso, las hapticidades son mayores con respecto a las otras estructuras y en este complejo se tienen cargas sobre los átomos de Fe "1" y Fe "2", equivalentes a

0.72 y 0.21, respectivamente. Estas cargas de magnitud positiva y relativamente grande deben estar compensadas por cargas negativas grandes en los átomos de carbono. En el ligante inferior, las cargas sobre los carbonos están dentro del intervalo que indica una ganancia entre 0.07-0.24 mientras que los protones de dicho ligante tienen cargas de 0.10 ó 0.11. En el ligante superior las cargas para los carbonos están en el intervalo que comprende una ganancia de 0.17-0.43 y sus protones en el intervalo de 0.12-0.19. Ahora bien, si notamos los intervalos mencionados, veremos que existe un carbono que tiene la mayor magnitud de signo negativo. Se trata de aquel que tiene una carga de -0.43 . Esta carga se debe a que dicho átomo es el puente entre los dos átomos de hierro, es decir, se enlaza tanto con el Fe "1" como con el Fe "2". Y ya que la carga de los átomos de hierro tiene una magnitud positiva importante, es por eso que estabilizan la carga donándola hacia dicho átomo de carbono (aunque donan carga hacia la totalidad de sus respectivos ligantes, al ser el único carbono que se enlaza con los dos átomos de hierro, es el que posee la carga de mayor magnitud y de signo negativo).

8.2.2. Distribución de cargas en las formas iónicas del cúmulo.

Habiendo tomado en cuenta las cargas y su distribución en las especies neutras excitadas y en el complejo correspondiente al estado basal, se tiene que llevar a cabo la misma descripción en las especies iónicas. En la *Figura 33* se esquematiza dicha distribución y los valores de las cargas que posee cada átomo de los complejos de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^+$ y $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^-$. De ahí que se puede observar que en el caso de la especie catiónica la relación entre estructura y distribución de carga es sumamente estrecha y se pueda entender que en una geometría simétrica se tengan distribuciones simétricas de carga. Es decir, ambos ligantes del complejo poseen la misma distribución. Esto aplica tanto para carbonos como para protones. Es notorio que la escasa carga positiva que prevalece en los átomos de hierro (0.003 para cada uno) indica una donación que poco a poco se traslada a los protones de cada ligante, tendiendo estos, magnitudes positivas importantes. Este esquema de distribución de carga ayuda a evidenciar lo que ya se había mencionado sobre las energías de ionización en los cationes. Podemos ver que mientras que el fragmento de Fe_2 se encuentra cargado positivamente, la fuerte carga positiva

sobre los protones provoca que los carbonos tengan que compensar con una fuerte carga negativa; esto genera una gran polarización. Lo que se refleja en un aumento en la energía del catión con respecto a la especie neutra.

En el caso del anión, debido a que la polarización en los ligantes no se hace tan fuerte, podemos observar bien el hecho de que la magnitud de la carga sobre los átomos de hierro Fe "1" y Fe "2" (-0.12 y -0.08, respectivamente) es lo suficientemente importante (y de signo negativo) para provocar que algunos carbonos aparezcan cargados positivamente. Por lo tanto, se puede ver que en el anión (además de la obvia asimetría de la distribución de carga que va de la mano con la asimetría de la geometría), la carga negativa trata de ser donada hacia los átomos de hierro. En este anión hay dos detalles que relacionan estructura y distribución de carga, que vale la pena recalcar. Lo primero es el mencionar que en el ligante inferior se puede notar la influencia que existe para llevar el exceso de carga negativa hacia el fragmento Fe₂, es decir, en dada esta influencia, uno de los átomos de carbono del ligante inferior adquiere una carga positiva por lo que dona carga negativa hacia el dímero de Fe-Fe. Pero al parecer, la carga sigue estando en exceso, como para que pueda permanecer en el dímero, por lo que éste dona una buena cantidad de carga a los átomos de carbono con los que se enlaza al ligante superior, apareciendo estos con una carga de gran magnitud y de signo negativo.

El segundo aspecto del que se habla, es el hecho de que estos carbonos de cargas -0.70 y -0.82, se encuentran junto a otro cargado con una ganancia de 0.76 e⁻ y uno de los carbonos del ligante inferior que estarían en el mismo plano vertical, tiene una carga de -0.47. Esto podría ser la razón por la cual la estructura del anión, al ver tanta carga negativa, adopta la estructura de ligantes alternados, compensando este efecto en cierta medida.

8.2.3. Momentos dipolares y momentos magnéticos.

En cuanto a los valores de momento dipolar que presentan las especies estudiadas en este capítulo, se puede ver en la *Tabla 6* que los distintos momentos dipolares de las especies neutras son un indicativo de lo que sería su comportamiento y su estabilidad, ya que el estado basal es el que tiene el menor momento dipolar (0.62 D) lo que significaría que sería el menos polarizable y por lo tanto sería menos reactivo que los demás complejos

neutros, lo que en la síntesis de dichas especies le conferiría más estabilidad en el aspecto que sería el que menos favorecido está para reaccionar. La especie más alta en energía es también la de mayor momento dipolar (sándwich, $M = 5$, 3.47 D) lo que desfavorece su formación y su permanencia como tal debido al aspecto termodinámico y al químico.

El momento polar en el catión se muestra mucho más pequeño que el de su precursor neutro (0.08 D, es decir, casi 8 veces menor) por lo que la especie catiónica, debido a su buena distribución de la carga no tiene una polarización importante como molécula. Esto sin duda vería disminuida su reactividad y prácticamente nos dice que es un reactivo menos lábil y más inestable que el complejo neutro.

En cambio los 1.43 D de momento dipolar que posee el anión de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^-$, nuevamente lo colocan como la mejor alternativa para poder usar este tipo de complejos como reactivos. Evidentemente, lo decisivo, sería lograr su estabilización ya que como especie cargada y siendo tan polar, tenderá a reaccionar muy fácilmente. Pero si se logra esto, contamos con una especie que sería, en principio, mucho más lábil que el precursor neutro.

En cuanto a momentos magnéticos se refiere, podemos ver que las magnitudes de dicha propiedad son similares en las especies iónicas. Lo importante es notar que en la especie neutra ($2.27 \mu_B$ y $2.54 \mu_B$ para los átomos de Fe "1" y Fe "2", respectivamente) y la catiónica ($1.63 \mu_B$ para ambos átomos de hierro), tienen (entre átomos de hierro de una misma molécula) una magnitud de momento magnético similar, pero esto no ocurre así en la especie aniónica, sino que el átomo de Fe "1" tiene un momento de $1.63 \mu_B$ y el Fe "2" tiene un momento de $2.26 \mu_B$.

8.2.4. Los modos vibracionales en IR, del cúmulo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$ y de sus formas iónicas.

Los espectros calculados de IR para la serie de complejos de este capítulo, es decir, $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$, $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^+$ y $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^-$ se encuentran en la *Figura 37*. En la *Tabla 7* se pueden leer las principales bandas activas en IR para cada una de dichas especies.

En el espectro correspondiente al complejo neutro, podemos observar que la zona que va de cero a poco más de 500 cm^{-1} contiene vibraciones combinadas entre el fragmento de Fe_2 y los ligantes y que por lo tanto, no existían en el ligante libre. En el listado de la *Tabla 7* podemos ver que los ligantes combinan modos de vibración de tipo “doblamiento C-C fuera del plano”. Solo una de estas señales tiene una intensidad significativa que equivaldría a poco más del 10% de la intensidad del pico base. Se localiza en 325.2 cm^{-1} y tiene una intensidad de 6.7 km/mol . Este modo vibracional involucra el movimiento de ambos ligantes en el mismo sentido (a lo que en la presente tesis se llama “en fase”). Posteriormente hay un espacio de cerca de 50 unidades en el espectro hasta que aparece la siguiente banda activa. Se trata de un doblamiento C-C en el plano en 563.8 cm^{-1} que involucra un movimiento en fase para ambos ligantes. Esta vibración, en el benceno libre, no es activa en IR pero sí en el complejo. En el benceno, su análoga yace en 603.1 cm^{-1} , lo que significa un desplazamiento hacia de 39.3 unidades hacia el rojo. Lo siguiente señal de importancia es la que corresponde al pico base en el espectro del ligante libre (**Apéndice A**) y se trata de un doblamiento C-H fuera del plano. En el complejo neutro ocurre una separación de esta señal en dos diferentes. La primera, en 686.6 cm^{-1} , corresponde adquiere el rol de pico base en el espectro calculado del complejo (doblamiento C-H fuera del plano) con una intensidad de 59 km/mol y solo afecta al ligante superior. En el benceno libre este modo se encuentra en 661 cm^{-1} , por lo que se tiene un desplazamiento de 25.5 unidades hacia el azul. La otra señal que afecta ahora al ligante inferior solamente, yace 715.6 cm^{-1} ($\Delta\nu = 54.5\text{ cm}^{-1}$). En el intervalo que va entre $699\text{-}831\text{ cm}^{-1}$ se localiza un conjunto de 4 bandas, las cuales adquieren actividad en el complejo neutro. La vibración que se localiza en 830.5 cm^{-1} en el benceno libre se convierte en dos vibraciones para el complejo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$ las cuales se localizan, una en 725.3 cm^{-1} , desplazada 105.3 unidades hacia el rojo y afectando solo al ligante inferior y la otra en 787.4 cm^{-1} , desplazada 46.1 unidades también hacia el rojo y afectando solo al ligante inferior. Posteriormente, la zona entre $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ contiene un conjunto importante de vibraciones debido a que todas ellas no presentan actividad en la región del infrarrojo cuando se trata del ligante libre, pero sí en el complejo.

Modo	Benceno		Benceno en:								
	Teoria		Fe ₂ -(C ₆ H ₆) ₂			[Fe ₂ -(C ₆ H ₆) ₂] ⁺			[Fe ₂ -(C ₆ H ₆) ₂] ⁻		
	ν [cm ⁻¹]	I	ν [cm ⁻¹]	I	ν_A [cm ⁻¹]	ν [cm ⁻¹]	I	ν_A [cm ⁻¹]	ν [cm ⁻¹]	I	ν_A [cm ⁻¹]
(Fe ₂ -benceno)-rck	----	----							68.3(S,I)	1	----
δ (Fe-Fe-benceno)	----	----							87.0(S,I)	1.6	----
Fe ₂ +(sw)	----	----							111.6(S,I)	1.4	----
γ (Fe-Fe-benceno)	----	----							163.2(S,I)	1.2	----
Fe ₂ +(sw)	----	----							200.0(S,I)	1	----
(sw)	----	----				86.0 (S,I)	1.3	----			
(sw)	----	----				269.8(S,I)	4.6	----			
Fe ₂ + γ (CCC)	----	----	202.3(S)	2.1	----				245.6(S,I)	1.1	-148.3
Fe ₂ + γ (CCC)	----	----	250.9(I)	1	----				304.2(S,I)	11	-89.8
Fe ₂ + γ (CCC)	----	----	325.2(S,I)	6.7	----				387.0(S,I)	2.5	-7
Fe ₂ + γ (CCC)	----	----	346.5(S,I)	3.9	----				390.4(S,I)	2.6	-3.6
Fe ₂ + γ (CCC)	----	----	463.8(S)	1.6	----				431.6(S,I)	1.3	37.6
Fe ₂ + γ (CCC)	----	----	478.1(I)	2.8	----				454.7(S,I)	2.1	67.7
Fe ₂ + γ (CCC)	----	----	513.6(S)	1.3	----				473.1(S,I)	5.1	79.1
Fe ₂ + γ (CCC)	----	----							506.3(I)	2.7	112.3
γ (CCC)	393.9	0				277.2(S,I)	9.7	-116.7			
γ (CCC)	393.9	0				412.6(S,I)	1.4	18.7			
γ (CCC)	394	0				470.6(S,I)	1	76.7			
δ (CCC)	603.1	0	563.8(S,I)	1.8	-39.3	567.0(S,I)	1.7	-36.1	548.8(S,I)	4	-54.3
δ (CCC)	603.1	0							564.2(S,I)	1.1	-38.9
δ (CCC)	603.1	0							589.2(S,I)	5	-13.9
δ (CCC)	603.1	0							614.6(S)	2.7	11.5
γ (C-H)	661.1	109	686.6(S)	59	25.5	733.8(S,I)	82	72.7	649.7(S,I)	63	-11.4
γ (C-H)	661.1	109	715.6(I)	10	54.5	755.5(S,I)	2.3	94.4			
γ (C-H) _I + γ (C-H) _S	830.6/661.1	----							670.7(S,I)	6.7	----
γ (C-H) _I + γ (C-H) _S	661.1/830.6	----							681.2(S,I)	2.3	----
γ (CCC)	699	0	643.3(S)	2.8	-55.7						
γ (C-H)	830.5	0	725.3(I)	13	-105.3	816.9(S,I)	2.1	-13.8	705.2(S,I)	16	-125.4
γ (C-H)	830.5	0	787.4(S)	20	-46.1	829.2(S,I)	13	-1.5	712.2(S,I)	15	-118.5
γ (C-H)	830.6	0	762.3(S)	12	-68.3						
γ (C-H) _I + γ (C-H) _S	661.1/830.7	----							731.7(S,I)	39	----
γ (C-H) _I + γ (C-H) _S	946.8/830.7	----							747.1(S,I)	6.8	----
γ (C-H)	946.7	0	846.6(I)	3	-100	898.4(S,I)	4.8	-48.3	779.0(I)	3.9	-167.8
γ (C-H)	946.8	0	782.1(I)	7.7	-194.7	926.4(S,I)	1	-38.3	782.9(I)	5	-163.9
γ (C-H)	946.8	0	814.3(S)	4.5	-132.5	929.0(S,I)	1.4	-17.7	821.6(S)	2.8	-125.2
γ (C-H)	976.4	0	849.5(I)	1	-126.9				858.1(S)	14	-118.3
δ (CCC)	989.9	0	900.1(S)	11	-89.9	934.1(S,I)	1.9	-55.8	866.4(I)	51	-123.5
δ (CCC)	989.9	0	908.7(S)	14	-81.2	939.5(S,I)	1.8	-50.4			
δ (CCC)	989.9	0	928.4(I)	10	-61.5						
δ (CCC) _S + δ (C-H) _I	989.9/1034.2	----							904.6(S,I)	15	----
δ (C-H)	997.6	0	872.7(S)	5.2	-124.9						
δ (C-H)	1034.2	5.8	939.0(I)	8	-95.2	981.9(S,I)	1.3	-52.3	908.1(I)	15	-126.1
δ (C-H)	1034.2	5.8	942.4(S)	12	-91.8	992.1(S,I)	2.2	-42.1	917.3(S)	18	-116.4
δ (C-H)	1034.2	5.8	969.6(I)	9.2	-64.6	968.7(S,I)	10	-65.5	953.4(S)	4.4	-80.8
δ (C-H)	1034.2	5.8				1108.4(S,I)	1.3	74.2	964.7(S)	9	-69.5
δ (C-H) _S + δ (C-H) _I	1034.2/997.6	----	974.1(S,I)	1.5	----				967.8(S,I)	1.1	----
δ (C-H)	1146.7	0	1105.2(S)	1.8	-41.5						
δ (CCC)	1167.3	0	1139.4(S)	1.6	-27.9				1055.2(S)	1.5	-112.1
δ (CCC)	1167.3	0							1082.5(S,I)	2	-84.8
ν (C=C)	1330.7	0	1298.8(S)	2.8	-31.9				1304.6(S,I)	13	-26.1
ν (C=C)	1330.7	0	1316.5(I)	1.8	-14.2				1309.7(S,I)	6.9	-21
δ (C-H)	1342.9	0				1313.2(S,I)	1.7	-29.7			
δ (C-H)	1342.9	0				1317.2(S,I)	1	-25.7			
ν' (C=C)	1472.4	6.1	1401.9(S)	4.9	-70.5	1408.2(S,I)	19	-64.2			
ν' (C=C)	1472.4	6.1	1368.3(I)	1.9	-103.5	1418.6(S,I)	18	-53.8			
ν' (C=C)	1472.4	6.1	1382.5(S)	1.3	-89.9						
ν (C=C)	1588.2	0	1429.2(I)	1.9	-159	1453.2(S,I)	1.3	-135	1409.5(S)	3.2	-178.7
ν (C=C)	1588.2	0	1432.5(S,I)	1.2	-155.7	1457.8(S,I)	3.8	-130.4	1415.5(S)	3.4	-172.7
ν (C=C)	1588.2	0	1500.6(S)	8.4	-87.6				1519.7(I)	15	-68.5
ν (C-H)	3095.9	0	3052.7(S)	5.6	-43.2	3099.8(S,I)	4.7	3.9	3002.9(I)	2.3	-9.3
ν (C-H)	3105.5	0	3100.2(S)	2	-5.3				3015.8(I)	33	-89.7
ν (C-H)	3105.5	0	3102.9(I)	1.2	-2.6				3053.5(S)	27	-5.2
ν (C-H)	3105.5	0	3110.4(I)	1.3	4.9				3064.4(S)	29	-41.1
ν (C-H) _S + ν (C-H) _I	3105.54/3131.52	----							3042.6(S,I)	26	----
ν' (C-H)	3121.1	37	3111.6(S)	11	-9.5	3132.0(S,I)	2.3	10.9	3027.0(I)	88	-94.1
ν' (C-H)	3121.1	37	3119.4(I)	8.9	-1.7				3056.6(I)	53	-64.5
ν' (C-H)	3121.1	37	3122.9(I)	14	1.8				3075.2(S)	53	-45.9
ν' (C-H)	3121.1	37	3114.0(S)	9.4	-7.1				3085.3(S)	118	-35.8
ν' (C-H) _S + ν' (C-H) _I	3121.1/3131.5	----							3081.1(S,I)	87	----
ν (C-H)	3131.5	0	3127.1(S)	18	-4.4				3041.4(S)	52	-90.1
ν (C-H)	3131.5	0	3131.8(I)	7	0.3				3089.8(S)	73	-41.7

Tabla 7. Comparación de valores calculados y experimentales para los cúmulos analizados, con respecto al Benceno. La nomenclatura usada corresponde a: "rocking(rck)" "balanceo(sw)" "doblamiento fuera del plano(γ)"; "doblamiento en el plano(δ)"; "estiramiento simétrico(ν)" y "estiramiento asimétrico(ν')". Las letras "S" e "I", indican que ligante se ve afectado, es decir, "S" es el ligante superior e "I", el ligante inferior. En negritas se resaltan aquellas vibraciones que solo son activas en el complejo y no en el ligante.

Todas ellas están divididas en dos, debido a que algunas solo afectan al ligante inferior, y otras, solo al superior. De ellas, las más interesantes son las que corresponden al modo vibracional de doblamiento C-C en el plano que en el benceno libre se sitúa en 989 cm^{-1} y que dada la forma en que se da la vibración asemeja un movimiento de “respiración” del anillo de benceno. Lo más interesante es que dicho modo se divide en tres. Para el ligante superior, podríamos hablar de una degeneración de dos modos, uno en 900.1 cm^{-1} y el otro en 908.7 cm^{-1} que poseen intensidades de 11 y 14 km/mol, respectivamente ($\Delta\nu = -89.9\text{ cm}^{-1}$ y -81.2 cm^{-1} , respectivamente). La tercera banda afecta únicamente al ligante inferior y se localiza en 928.4 cm^{-1} , desplazada 61.5 unidades hacia el rojo y con una intensidad de 10 km/mol. La siguiente zona de interés es la que contiene el modo de doblamiento C-H en el plano. Esta vibración, que es degenerada en el ligante libre (1034.2 cm^{-1}) pierde esta propiedad en el complejo debido a que a pesar de que sigue habiendo dos modos, se separan por muchas unidades, según lo que se puede observar en la *Tabla 7*. Dos de estas vibraciones se localizan, una en 939 cm^{-1} ($\Delta\nu = -95.2\text{ cm}^{-1}$) afectando solo al ligante inferior; y la otra en 942.4 cm^{-1} , con una intensidad de 12 km/mol y afectando solo al ligante superior ($\Delta\nu = -91.8\text{ cm}^{-1}$). La tercera correspondería a la que, en el benceno libre, se degeneraba y ahora se encuentra en 969.6 cm^{-1} , afectando solo al ligante inferior y desplazada 64.6 unidades hacia el rojo. Este mismo fenómeno ocurre en la zona de la distorsión del anillo en el plano. En 1368.3 cm^{-1} ($\Delta\nu = -103.5\text{ cm}^{-1}$) y 1382.5 cm^{-1} ($\Delta\nu = -89.9\text{ cm}^{-1}$) se localizan las primeras dos bandas, afectando al ligante inferior y al superior, respectivamente. La tercera banda, desplazada 70.5 unidades hacia el rojo, se localiza en 1401.9 cm^{-1} . Una zona muy importante es la que contiene las vibraciones de estiramiento C=C debido a que es un parámetro importante para hablar de activación del benceno. En este caso ocurre el mismo fenómeno que en las dos regiones anteriores. Se tienen tres vibraciones, la primera en 1429.2 cm^{-1} ($\Delta\nu = -159\text{ cm}^{-1}$) solo afecta al ligante inferior, la segunda en 1432.5 cm^{-1} ($\Delta\nu = -155.7\text{ cm}^{-1}$) que es un modo que afecta a ambos ligantes generando una vibración en fase. La última de esta región se localiza en 1500.6 cm^{-1} se desplaza 87.6 unidades hacia el rojo afectando solamente al ligante superior. De aquí podemos ver que la activación

de los enlaces C=C en el benceno se da en una medida importante. Se debe mencionar también que estos modos no son activos en el ligante libre pero la formación del complejo les confiere actividad. La región que corresponde a las vibraciones de estiramiento C-H asimétrico contiene cuatro modos, dos de los cuales afectan al ligante superior y dos al ligante inferior. Los primeros se localizan en 3111.6 cm^{-1} (intensidad de 11 km/mol) y 3114 cm^{-1} y se desplazan 9.5 y 7.1 unidades hacia el rojo, respectivamente. Los segundos se localizan en 3119.4 cm^{-1} y 3122.9 cm^{-1} (intensidad de 14 km/mol), desplazados 1.7 unidades hacia el rojo y 1.8 unidades hacia el azul, respectivamente. De igual forma, aquí se puede atestiguar una activación de enlaces, siendo ahora las uniones C-H las que se activan; pero es evidente que no es tan grande este fenómeno en comparación al descrito para los enlaces C=C.

Para el complejo de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^+$ existen diferencias significativas que se suponen lógicas debido a la diferencia de simetría entre este complejo y su análogo neutro. Al ver comparados los espectros en la *Figura 37*, podemos observar que aunque las vibraciones importantes se mantienen relativamente en la misma escala para las energías de vibración, las intensidades son marcadamente diferentes prácticamente en todo el espectro. La región entre $0-600\text{ cm}^{-1}$ se mantiene muy similar al complejo neutro a excepción de dos modos de balanceo exclusivos para los ligantes y sin intervención del fragmento de Fe_2 , uno en 86 cm^{-1} y otro en 269.8 cm^{-1} (vibración fuera de fase, es decir, los ligantes se mueven en direcciones contrarias). Otra diferencia en esta región es que la señal de mayor intensidad corresponde al modo en 277.2 cm^{-1} con 9.7 km/mol . En este caso, la vibración corresponde a una que en el ligante libre se localiza en 393.9 cm^{-1} , por lo que se ha desplazado 116.7 unidades hacia el rojo. Las señales en 470.6 cm^{-1} ($\Delta\nu = 76.7\text{ cm}^{-1}$) y 567 cm^{-1} ($\Delta\nu = -36.1\text{ cm}^{-1}$), son interesantes, debido a que son de los pocos que se tienen fuera de fase. La señal que ocupa el lugar de “pico base” es nuevamente el doblamiento C-H fuera del plano y al igual que en el complejo neutro se divide en dos. La primera señal está en 733.8 cm^{-1} ($\Delta\nu = 72.7\text{ cm}^{-1}$) y tiene una intensidad de 82 km/mol , mientras la otra, en 755.5 cm^{-1} ($\Delta\nu = 94.4\text{ cm}^{-1}$) solo tiene una intensidad de 2.3 km/mol y que se trata de una vibración fuera de fase mientras que la anterior lo era en fase. De $800-1200\text{ cm}^{-1}$ se tiene una región

del espectro en la cual se localizan once modos vibracionales. El que corresponde a 829.2 cm^{-1} ($\Delta\nu = -1.5\text{ cm}^{-1}$) es uno más de los que se tienen fuera de fase. Para los modos de doblamiento C-C en el plano o de “respiración” de los ligantes, se tienen dos modos; el primero de ellos, en 934.1 cm^{-1} , es una vibración en fase, que se ha desplazado 55.8 unidades hacia el rojo. La segunda de éstas, se localiza en 939.5 cm^{-1} ($\Delta\nu = -50.4\text{ cm}^{-1}$) y se trata de la contraparte fuera de fase, para este modo. En 968.7 cm^{-1} , desplazada 65.5 unidades hacia el rojo con 10 km/mol de intensidad se localiza la primera de cuatro vibraciones correspondientes a los doblamientos C-H en el plano. De esta serie, la única que se desplaza hacia el azul, es aquella que se localiza en 1108.4 cm^{-1} ($\Delta\nu = 74.2\text{ cm}^{-1}$) y se trata del único modo fuera de fase de este grupo. Para la distorsión del anillo en el plano se tienen dos modos. El primero en 1408.2 cm^{-1} con una intensidad de 19 km/mol se haya desplazada 64.2 unidades hacia el rojo mientras la segunda, con una intensidad similar (18 km/mol) se localiza en 1418.6 cm^{-1} ($\Delta\nu = -53.8\text{ cm}^{-1}$). La siguiente región importante es la que corresponde a los estiramientos C=C, los cuales nos indican la posibilidad de activación de dichos enlaces. En esta región se tienen dos modos vibracionales los cuales solo se vuelven activos en IR una vez que se tiene el complejo. El primero de ellos se localiza en 1453.2 cm^{-1} y consiste en una vibración fuera de fase la cual se haya desplazada 135 unidades hacia el rojo mientras que la segunda es la contraparte en fase y se localiza en 1457.8 cm^{-1} ($\Delta\nu = -130.4\text{ cm}^{-1}$). Posterior a esto, la última banda de interés se localiza en 3132 cm^{-1} y se trata de un estiramiento asimétrico C-H desplazado 10.9 unidades hacia el azul. Es importante ver que en el catión no se aprecia activación de los enlaces C-H, además de que la mayoría de las vibraciones de la región de estiramientos C-H no son activos en IR, implicando que si se compara con el ligante, algunos modos perdieron su actividad y algunos otros permanecieron inactivos pero si se compara con el complejo neutro, es de notar que muchos modos perdieron actividad en la región del infrarrojo al abstraer un electrón, lo cual se ve reflejado en la simetría que presenta la molécula. Además de que todos los modos afectan a los dos ligantes al mismo tiempo, siendo en su gran mayoría vibraciones en fase, salvo los casos que se mencionaron con anterioridad.

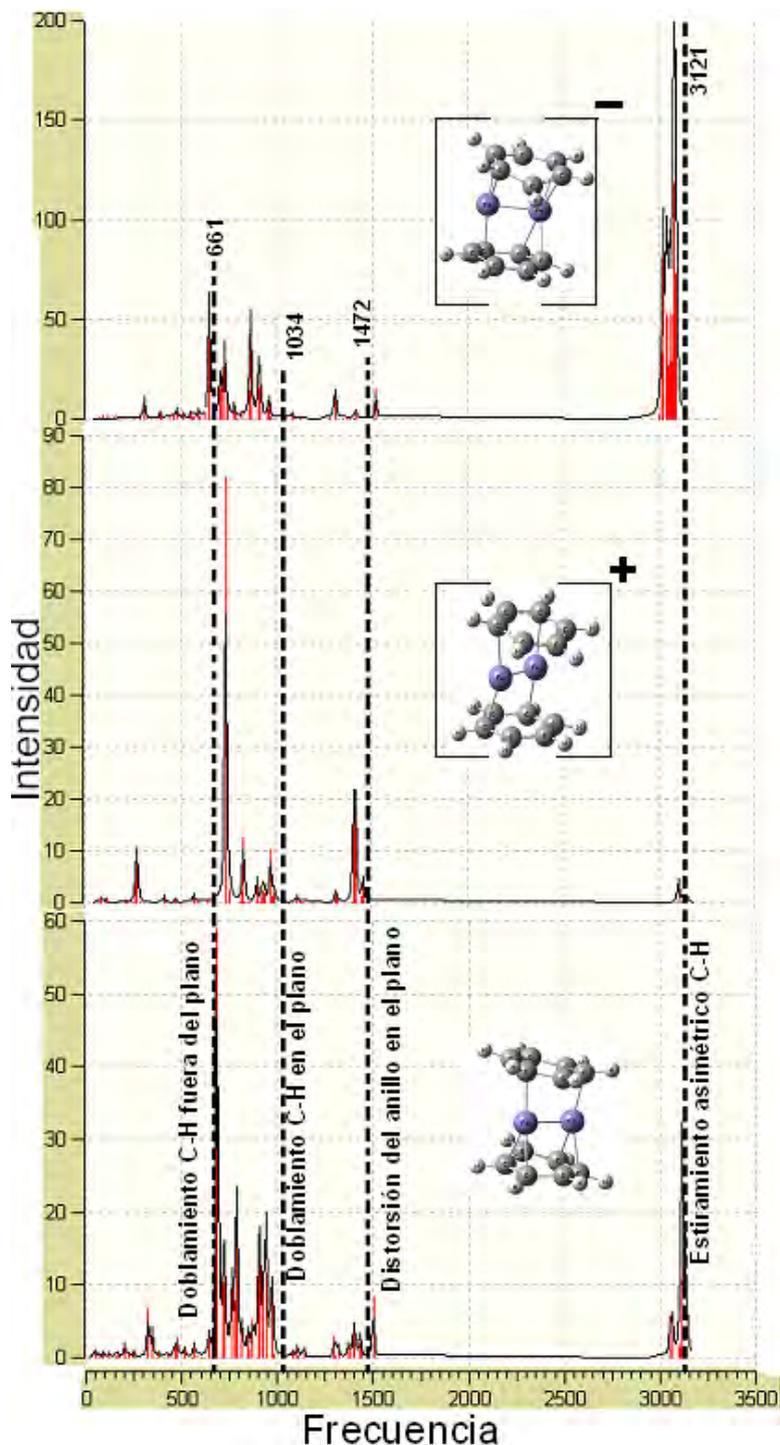


Figura 37. Espectros de infrarrojo calculados para el cúmulo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$ y para las especies iónicas de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^+$. Las líneas punteadas y los valores sobre estas representan las vibraciones IR-activas del benceno libre.

Por último, debemos analizar y comparar el comportamiento en la región del infrarrojo que presenta el complejo de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^+$. De principio, al ver la *Tabla 7* podemos inferir que su comportamiento es más complejo y que se tiene un número mayor de vibraciones. Pero además, al ver el espectro calculado se puede diferenciar notablemente dicho comportamiento. La zona inicial del espectro del complejo contiene una gran cantidad de vibraciones, aunque de baja intensidad. La media del espectro muestra una cantidad menor,

en comparación con los otros dos complejos de la serie, tanto en número de modos como en la intensidad de estos, pero en la zona cercana a 3000 cm^{-1} se puede notar la gran diferencia de esta especie, ya que si no supera de manera notoria el número de vibraciones activas, si es significativa la intensidad tan alta que presentan casi todos los modos de esta región. Si se analizan detenidamente los resultados para este complejo, podemos ver que en la primera región del espectro, de $0\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, se cuenta un basto número de modos vibracionales en su mayoría de baja intensidad. Aquí podemos encontrar las vibraciones combinadas del fragmento de Fe_2 con los ligantes. En 68.3 cm^{-1} (afectando a ambos ligantes, fuera de fase) se tiene un modo completamente diferente a los que habían aparecido en cualquiera de los complejos analizados a lo largo de este trabajo. Se trata de una combinación en forma de “mecimiento” que evidentemente no existe para ninguna de las partes del complejo en forma libre. En toda la región mencionada, es notable que todas las vibraciones, (salvo aquella que se localiza en 506.3 cm^{-1} , afectando solo al ligante inferior) afecten a ambos ligantes. En toda la gama de modos vibracionales del complejo, existen diez vibraciones fuera de fase, siete de las cuales se localizan en esta región. Las vibraciones en 163.2 cm^{-1} , 200 cm^{-1} , 278.5 cm^{-1} , 304.2 cm^{-1} , 390.4 cm^{-1} y 548.8 cm^{-1} , afectan a ambos ligantes y vibran fuera de fase. El último de estos modos adquiere actividad en el complejo, tras existir pero no tenerla en el ligante libre. Esta referenciado con respecto a 603.1 cm^{-1} , lo que significa que se haya desplazado, 54.3 unidades hacia el rojo. En la región del doblamiento C-H fuera del plano, que es la señal que además de que se divide en dos para afectara a ambos ligantes por separado tiene la mayor intensidad en el espectro de las especies, neutras y catiónica, en el anión no conserva ninguna de esas dos características. Se localiza en 649.7 cm^{-1} , lo que resulta otro cambio, debido a que en el anión, dicho modo se desplaza hacia el rojo (11.4 unidades) mientras que en sus análogos de esta serie de complejos se desplaza hacia el azul; y aunque mantiene una intensidad considerable de 63 km/mol , no es la señal más intensa en el espectro, como podemos observar. Además, se trata de un modo que afecta a los dos ligantes, en fase). Los modos que se localizan en 670.7 cm^{-1} y en 681.2 cm^{-1} , afectan a ambos ligantes al mismo tiempo pero de una manera especial: mientras un ligante vibra de una forma, el otro lo hace de una

forma diferente, es decir, se trata de una combinación de modos que solo involucra a los ligantes con dos doblamientos C-H fuera del plano, diferentes. Enseguida, en 705.2 y 712.2 cm^{-1} se localizan dos modos de intensidades importantes (16 y 15 km/mol , respectivamente) que también afectan a ambos ligantes y se encuentran desplazados, ambos hacia el rojo, 125.4 y 118.5 unidades, respectivamente. Las próximas dos vibraciones (731.7 y 747.1 cm^{-1} , siendo esta segunda, otro modo de vibración fuera de fase) tienen también la característica de ser combinaciones de modos diferentes para cada ligante por lo que ambas moléculas de benceno vibran simultáneamente. Dado que ambos ligantes vibran con modos diferentes, no es posible hablar de que lo hagan en fase o fuera de fase. Lo interesante del conjunto de las próximas cinco vibraciones, es el hecho de que aquí comienza una tendencia a dividirse para dar paso a modos que afecten solo a un ligante. La más importante es la que corresponde al modo vibracional de “respiración” que se ha venido mencionando a lo largo de todos los análisis vibracionales. En este caso, dicho modo solo afecta al ligante inferior, yaciendo en 866.4 cm^{-1} con una intensidad muy grande de 51 km/mol ($\Delta\nu = -123.5 \text{ cm}^{-1}$). En 904.6 cm^{-1} se repite el fenómeno con dos vibraciones diferentes, una para cada ligante. El ligante superior vibra con doblamientos C-C en el plano, mientras que el inferior lo hace con doblamientos C-H en el plano, además de que la intensidad es relativamente alta (15 km/mol). La región del espectro que corresponde a los doblamientos C-H en el plano que en el ligante libre se encuentran en 1034.2 cm^{-1} , se compone de 4 modos, en los que el primero (908.1 cm^{-1} , intensidad de 15 km/mol , $\Delta\nu = -126.1 \text{ cm}^{-1}$) solo afecta al ligante inferior mientras que los otros tres afectan al superior. Estos tres modos se localizan en 917.8 cm^{-1} (intensidad de 18 km/mol , $\Delta\nu = -116.4 \text{ cm}^{-1}$), 953.4 cm^{-1} (desplazado 80.8 unidades hacia el rojo) y 964.7 cm^{-1} (desplazado 69.5 hacia el rojo). En 1082.5 cm^{-1} aparece otro modo que afecta a ambos ligantes fuera de fase, desplazado 84.8 unidades hacia el rojo. Otro aspecto muy importante de este anión es que carece de modos vibracionales en la región de la distorsión del anillo en el plano (1472.4 cm^{-1} en el benceno libre). Lo cual es un amplio contraste en comparación con el ligante libre y con los otros complejos de la serie. La siguiente región de interés es la que corresponde al estiramiento C=C (1588.2

cm⁻¹ en el ligante libre). En esta zona se encuentran 3 modos, de los cuales, los dos primeros afectan al ligante superior y el tercero, al inferior. En 1409.5 cm⁻¹ se localiza el primero, con un desplazamiento importante de 178.7 unidades hacia el rojo. El segundo yace en 1415.5 cm⁻¹ ($\Delta\nu = -172.7$ cm⁻¹). El último de esta región se encuentra en 1519.7 cm⁻¹, desplazado 68.5 unidades hacia el rojo. Por lo que podemos ver que de nueva cuenta, la activación de los enlaces C=C es una posibilidad importante a considerar. La región que abarca 3015-3090 cm⁻¹ es de gran importancia en el espectro, ya que es una región muy abundante en modos vibracionales pero además en ésta, todos los modos tienen intensidades significativamente grandes, mayores a 25 km/mol, alcanzando el pico base en 118 km/mol. De los once modos que se localizan en esta región, solo dos de ellos afectan a los dos ligantes al mismo tiempo y lo hacen en fase. Aquí es importante resaltar la presencia de cuatro modos de estiramiento C-H asimétricos (3121 cm⁻¹ en el ligante libre), en 3027 cm⁻¹, 3056.6 cm⁻¹, 3075.2 cm⁻¹ y 3085.3 cm⁻¹ cuyas intensidades y desplazamientos son, respectivamente, 88 km/mol, 53 km/mol, 53 km/mol y 118 km/mol y -94.1 cm⁻¹, -64.5 cm⁻¹, -45.9 cm⁻¹ y -35.8 cm⁻¹ por lo que podemos hablar también de una buena activación de los enlaces C-H en las moléculas de ligante, el cual es mejor que en la especie neutra. La última vibración interesante se haya en 3081.1 cm⁻¹, afecta a ambos ligantes pero con la particularidad de que el ligante superior vibra con un estiramiento C-H asimétrico y el ligante inferior lo hace con un estiramiento C-H simétrico.

8.3. Representación de Orbitales Moleculares.

8.3.1. Los orbitales frontera de la especie neutra Fe₂(Benceno)₂ y de las formas iónicas [Fe₂(Benceno)₂][±].

Las Figuras 38-40 muestran las gráficas de contorno para los orbitales moleculares frontera de los complejos correspondientes a esta serie. En el caso del complejo neutro, que recordemos que presenta una estructura paralela, tipo "bola de arroz", $M = 5$, se aprecia que los orbitales de tipo HOMO, tanto es su spin alfa como en spin beta, están compuestos por una gran aportación de los orbitales "d_{z²}" que forman el enlace del dímero de Fe₂ a

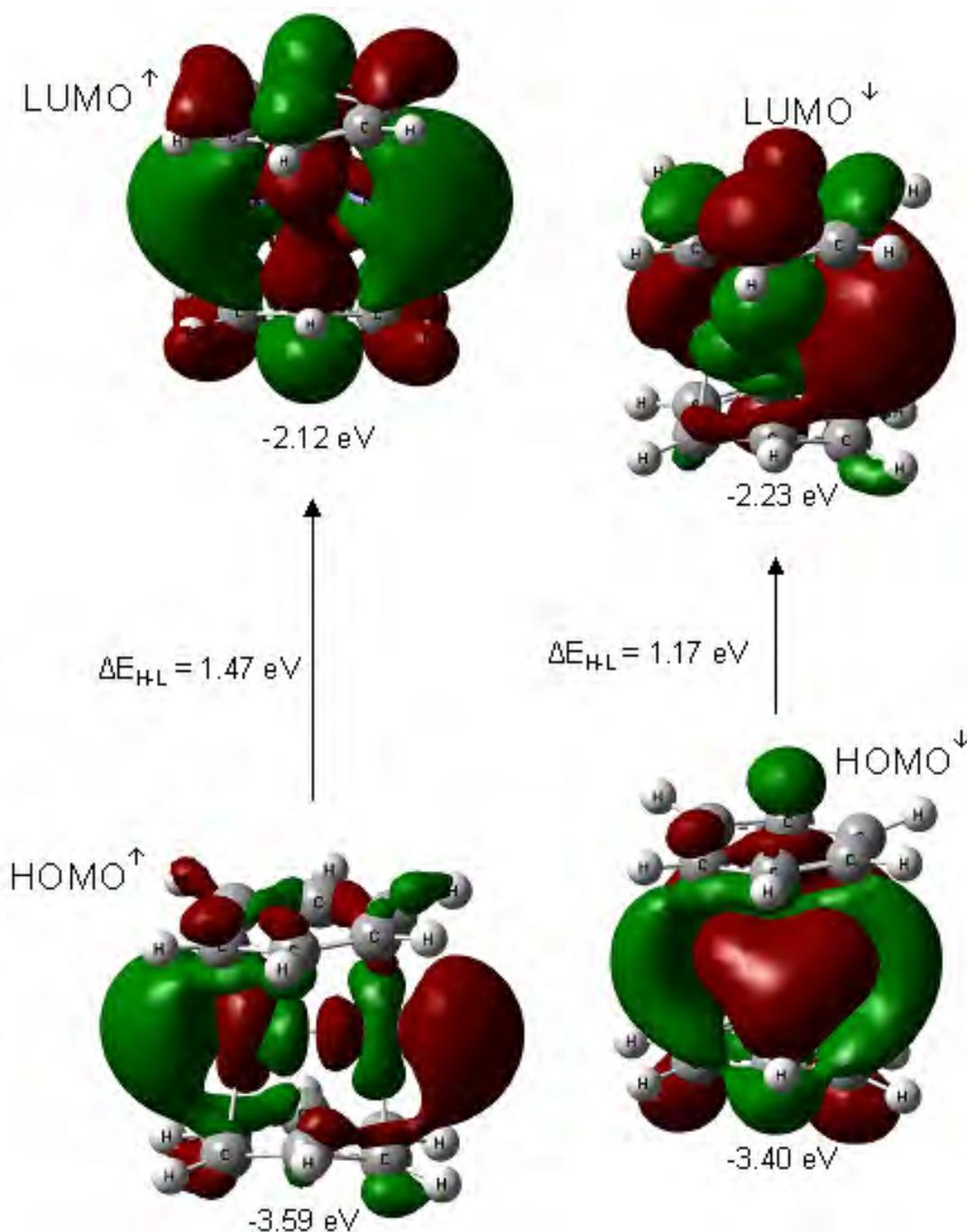


Figura 38. Representación de los orbitales moleculares frontera con el valor de su brecha energética para la especie $\text{Fe}_2(\text{Benzene})_2$.

los cuales se añade una aportación por parte de los orbitales “p” que componen a los anillo de benceno. Se puede observar que se trate de una combinación en fase por parte de estos dos tipos de orbitales tanto para el HOMO[↑] como el HOMO[↓]. En cuanto a los orbitales LUMO, se puede observar que la combinación en fase se da para la contribución de tres tipos de orbitales, en donde la primera corresponde a los orbitales “ d_z^2 ”, la segunda para el traslape de estos con una región de la nube π de cada ligante y la tercera es el traslape

de una parte de la nube π del ligante superior con una porción de la análoga del ligante inferior. Debido a que el cambio de multiplicidad en la formación del catión de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^+$ es de un estado $M = 5$ a $M = 4$, entonces la abstracción del electrón debió haber ocurrido desde el orbital HOMO^\uparrow . También podemos ver que la distancia de enlace metal-metal en el fragmento de Fe_2 disminuye al formarse el catión (de 2.17 Å a 2.05 Å), entonces podemos decir que el orbital HOMO^\uparrow se trataba de un orbital de antienlace para el fragmento de Fe_2 . A pesar de que en el complejo neutro se tiene una distancia de 1.98 Å, la cual es menor a los 2.02 Å de las uniones Fe-C del catión, las otras 5 distancias en la especie neutra son mayores a 2.02 Å, por esto podemos decir que también en cuanto a las uniones Fe-C, el orbital de cual se remueve el electrón es de antienlace.

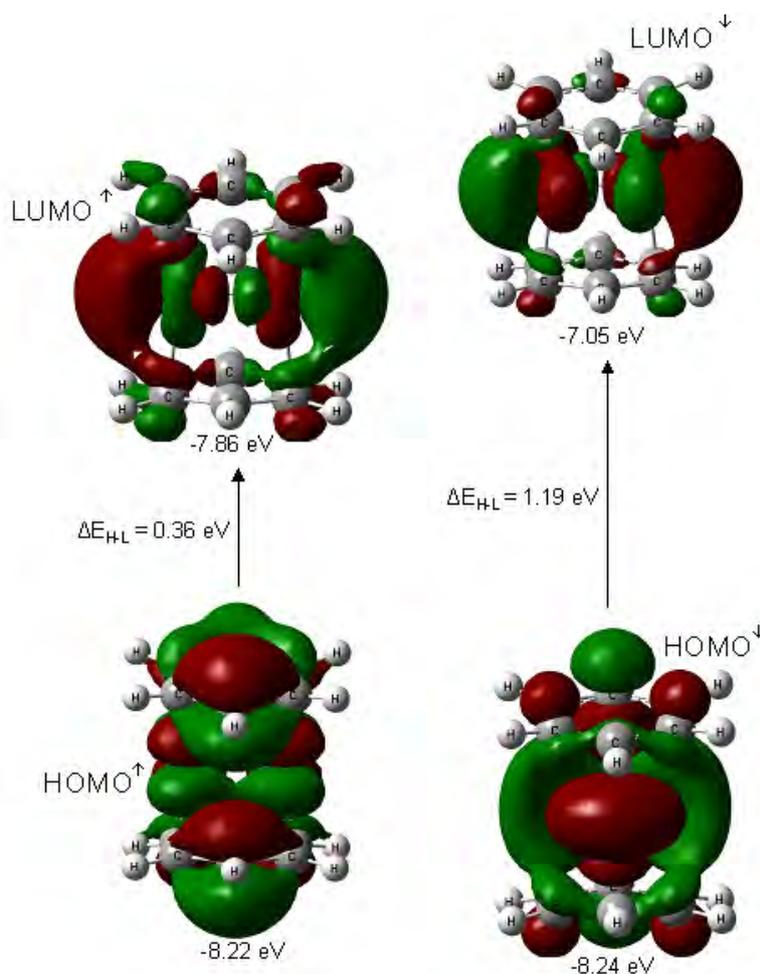


Figura 39. Representación de los orbitales moleculares frontera con el valor de su brecha energética para la especie $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^+$.

Para la formación del anión de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^-$, la multiplicidad de spin cambia de la misma forma (de $M = 5$ en el complejo neutro a $M = 4$ en el

anión). En este caso, la adición del electrón se da en el orbital LUMO[↓]. Si observamos la magnitud de la distancia de enlace Fe-Fe, se da una ligera disminución, por lo que podemos inferir que dicho orbital molecular se vuelve un orbital de enlace aunque con la debida reserva dada la semejanza en la magnitud de dicha unión. Para poder decir un poco más sobre este orbital, podemos analizar el cambio de las distancias de enlace Fe-C entre la especie neutra y la aniónica. De esto se observa que dichos enlaces, en su mayoría, se elongan un poco, por lo tanto, si se describe la interacción metal-carbono, podemos decir que el orbital LUMO[↓] se trata de un orbital con algo de aportación antienlazante.

Analizando los orbitales correspondientes al catión de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^+$ de la *Figura 39*, podemos darnos cuenta de que el orbital HOMO[↑] se conforma de la combinación en fase de orbitales “d” productos de coordenadas pertenecientes al fragmento de Fe₂ y la interacción de la nube π de los ligantes. El orbital HOMO[↓] tiene una aportación muy parecida por parte de las nubes de carga deslocalizada de los ligantes con la diferencia de que el dímero de Fe-Fe contribuye con orbitales “d_z²”. De hecho, las energías a las cuales se sitúan estos orbitales los catalogan como cuasidegenerados, por lo que se aprecia lógica la similitud entre ellos.

En el caso de los orbitales LUMO (spin alfa y beta) para esta especie, se tienen básicamente las mismas aportaciones, nube π de los ligantes y orbitales “d_z²” por parte del fragmento de Fe₂, con la diferencia en el signo que presentan los lóbulos de estos últimos.

En el caso del anión, la distorsión de las moléculas de ligante se puede ver bien descrita por como se da la combinación y el traslape de fases entre la nube π de los ligantes y los orbitales “d_z²” del dímero de Fe-Fe (HOMO[↑]) o bien orbitales “d” productos de coordenadas (HOMO[↓]). Mientras que si se analizan los orbitales LUMO, podemos observar que ambos son orbitales muy poco descritos por la aplicación de Gaussview 03. Dichos orbitales LUMO, tanto aquel de spin alfa como el de spin beta se componen de la aportación ligera de la densidad de las nubes p de los ligantes en traslape con orbitales “d_z²” del fragmento de Fe₂.

8.3.2. La brecha energética entre los orbitales frontera de la especie neutra y de sus formas iónicas.

Los valores determinados para las brechas energéticas entre los orbitales frontera de los complejos de esta serie son los que a continuación se reportan.

Para el complejo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$ se toma en cuenta la brecha entre el orbital HOMO verdadero y su correspondiente LUMO, es decir, la brecha energética $(\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO})^\uparrow$ se tiene un valor de 1.47 eV.

Para la brecha del complejo catiónico, se debe tomar el orbital que genero el catión, es decir, el HOMO^\uparrow del neutro, por lo que para el catión, la brecha también será entre los orbitales $(\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO})^\uparrow$ cuyo valor relativamente bajo, es de 0.36 eV.

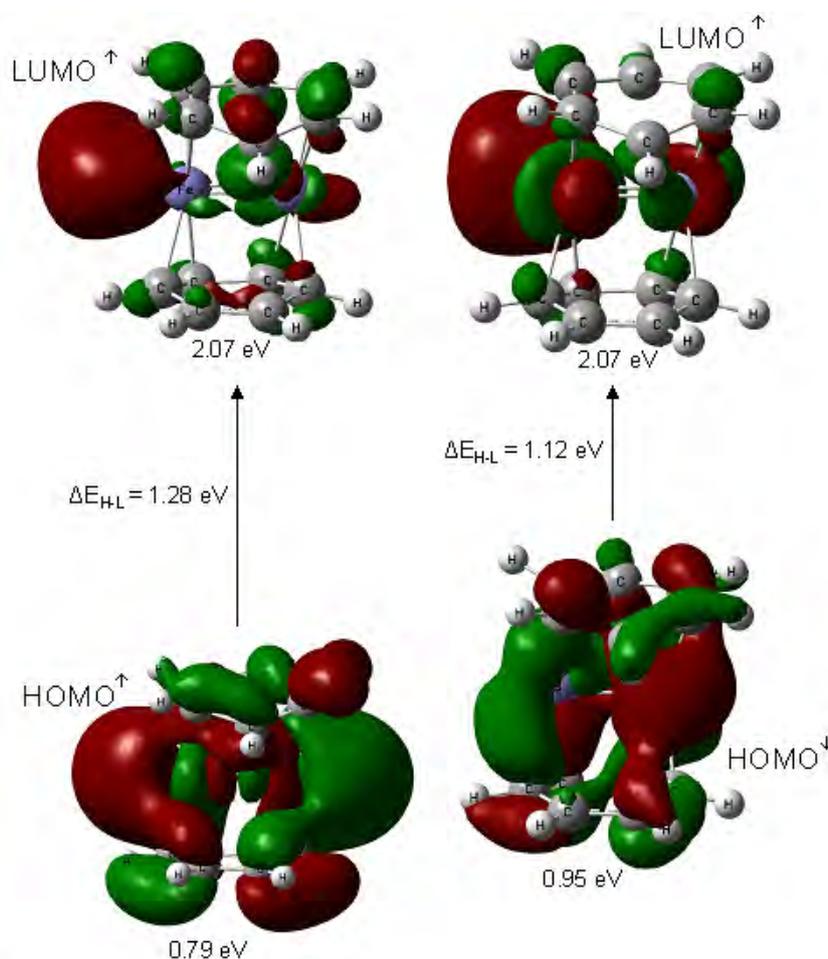


Figura 40. Representación de los orbitales moleculares frontera con el valor de su brecha energética para la especie $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]$.

En la generación del complejo de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]$ se introdujo un electrón en el orbital LUMO[↓] del análogo neutro, por lo que dicho orbital se

convierte en el orbital HOMO[↓] del anión, es decir, la brecha será (HOMO→LUMO)[↓]. Esta brecha energética se determinó en 1.12 eV.

Haciendo la comparación entre las magnitudes de las brechas energéticas para como criterio cualitativo de la reactividad de los cúmulos, podemos ver que el valor más pequeño corresponde a la brecha del catión por lo que desde este criterio, es el complejo de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^+$ el que sería el más reactivo de esta serie.

Si hacemos una última comparación, ahora con respecto a los otros complejos que contienen al dímero de Fe_2 , en base a este criterio podríamos decir que la especie más reactiva sería el catión de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^+$ seguido del complejo de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^-$. En el otro extremo, las especies menos reactivas serían los complejos de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$ y $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2]^-$.

Aunque si lo que se toma en cuenta es la polaridad de la molécula, entonces los momentos dipolares nos dicen que la especie más reactiva sería el complejo aniónico de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^-$. Claro está, dependerá de que tipo de reacción se planea llevar a cabo para escoger un criterio adecuado.

CUARTA PARTE.
Aspectos finales y complementarios.

9. Conclusiones.

Mediante el método BPW91/6311++G(2d,2p), se lograron determinar las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y vibracionales para las especies correspondientes a los estados de mínima energía de los complejos de fórmula $Fe_n(\text{Benceno})_m$; $n \leq 2$, $m \leq 2$ y de sus especies iónicas monocargadas (cationes y aniones), caracterizando los enlaces químicos presentes en cada molécula.

Se pudo determinar la tendencia que tienen los complejos con un solo átomo de hierro a formar complejos con una estructura de tipo "sándwich", mientras que los que tienen dos átomos de hierro forman aquellos con estructura de "bola de arroz", al menos hasta asimilar dos moléculas de ligante.

Las propiedades estructurales y electrónicas de los complejos analizados en el presente trabajo, probaron seguir una de las reglas más importantes en estructura química, al describir la estabilidad de una especie. Se debe tomar en cuenta que, la estabilidad de la estructura de alguna especie química, dependerá de dos factores primordiales: ambiente electrónico y conformación espacial. Estos complejos muestran seguir esta regla, al observar que se antepone la estabilidad electrónica a lo que se podría pensar que es estructuralmente más estable, es decir, todas las estructuras de más baja energía para las especies neutras, se presentaron como confórmeros eclipsados, lo cual sería un tanto inestable desde el punto de vista estereoquímico. Sin embargo, la estabilidad electrónica que esta conformación le confiere a dichas especies, se antepone a la estabilidad estereoquímica, evidenciando así, el orden de importancia. De aquí podríamos dejar como conclusión que la estabilidad electrónica es el factor primordial en cualquier especie que se forme y podríamos también pensar que la estabilidad estereoquímica y el impedimento estérico son consecuencias de una forma más estable de distribución electrónica en la molécula y no dos fenómenos separados.

Como aspecto extra, se puede ver que en los complejos aniónicos con dos ligantes, se tienen ambos factores en una estrecha relación. Esto debido a que al contar con un electrón adicional, la conformación espacial se ve modificada en comparación con su análogo neutro. Para el complejo de $Fe(\text{Benceno})_2$, y su respectivo anión, se muestra un desplazamiento lateral y

una inclinación del ligante superior del complejo neutro al ganar un electrón. Y en la especie de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$, no solo se altera la coordinación (lo cual habla del aspecto electrónico) sino que además, los ligantes son forzados a adoptar una conformación alternada para poder compensar la ganancia de carga negativa.

De manera generalizada, es de gran importancia, el hecho de que a pesar de que se cuentan con geometrías y disposiciones electrónicas tan disímiles entre una serie de complejos y otra e incluso dentro de una misma serie, existe un parámetro que se mantuvo inamovible: todos los complejos poseen la misma distancia $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$, manteniéndose todas en 1.09 Å.

Los valores de los parámetros termodinámicos calculados para las especies estudiadas prueban estar en buen acuerdo con la información experimental disponible en la literatura. A excepción de la AE para el complejo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_2$, sobre cuyas posibles razones de discrepancia “teoría-experimento” ya se ha argumentado. Los valores de PI calculados también muestran un buen acuerdo con los valores experimentales, esto es por supuesto, para el caso de las primeras dos especies $\text{Fe}(\text{Benceno})$ y $\text{Fe}(\text{Benceno})_2$, para las cuales si se cuenta con la referencia experimental.

En los casos posibles, se propusieron e identificaron posibles rutas de formación de isómeros cinéticos de las diversas especies estudiadas. Esto ayudó al análisis de la posibilidad de que en las determinaciones experimentales, dadas las condiciones en las que se llevan a cabo éstas, se midan las transiciones de posibles especies excitadas y no de los estados basales. Como evidencia de esto, se tiene el valor de la AE del complejo de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})$, el cual concuerda perfectamente con el valor experimental, proponiendo el decaimiento de un estado excitado del anión correspondiente a un estado, también excitado, del complejo neutro. Esto es entendible dadas las temperaturas de trabajo en dichos experimentos.

La evidencia aportada en este trabajo, en el ámbito energético, podría ser de gran utilidad para que en la obtención de nuevos resultados experimentales se plantee la necesidad del diseño de nuevas técnicas que pudieran ayudar a determinar dichos parámetros termodinámicos tratando de asegurar la formación de las especies de menor energía. Además de que se pueden desprender estudios para la determinación experimental de los PI de

los complejos con el dímero de Fe-Fe, sobre los cuales se tiene escasa información en la literatura.

Es de suma importancia comentar al respecto de los valores obtenidos de energía de unión, que podrían ser valores posiblemente sobreestimados, ya que en ocasiones, la corrección por punto cero para las energías totales de los fragmentos que integran el complejo, podrían no ser suficientes. Lo que se debe considerar en este caso, es la posibilidad de realizar correcciones, tomando en cuenta otro fenómeno llamado “error por superposición de conjuntos de bases”, BSSE (en inglés: Basis Set Superposition Error). Esto implica que la aportación de las funciones orbitales que describen a un átomo, se mezclen con las que describen a otro. Según diversos estudios teóricos realizados hoy en día, el rol que juega este fenómeno es muy importante para el cálculo de interacciones entre especies. De aquí se puede desprender lo siguiente, con respecto al presente trabajo. Muchos autores [30-33] coinciden que la importancia de esta corrección es vital para poder describir diversos tipos de interacciones. Ahora bien, en estos estudios, se menciona que solo se tiene un papel muy importante si se utiliza un método con bases muy pequeñas, por lo que la base empleada (6-311++G(2d, 2p)) es una base de tamaño aceptable en la que podría no haber un error por superposición, que se refleje de manera importante. Además de esto, las interacciones en las que se han realizado dichos estudios solo describen la importancia de este error en la descripción de algunos enlaces covalentes y sobre todo (donde tienen mayor importancia) en interacciones intermoleculares (Van der Waals, para ser más precisos). Y no hay una evidencia tan clara de que los cálculos de interacciones en enlaces de coordinación o en complejos de metales de transición se vean afectadas por este error de superposición de conjuntos de bases. Dado lo anterior, se decidió reportar los valores de energía de unión tan solo usando las correcciones de punto cero, a sabiendas de que los métodos DFT presentan algunas sobreestimaciones y errores cuando se estudian átomos aislados, en especial de metales de transición. Una consecuencia y una extensión obvia del presente trabajo, sería la exploración de las correcciones del error de superposición seguida de una comparación con el método aquí empleado para dilucidar la importancia que tiene este fenómeno en la descripción de las interacciones en los complejos de $Fe_n(\text{Benceno})_m$ así

como en sus energías de unión. Así se podría saber si la corrección por punto cero es suficiente o bien se requiere de la corrección mencionada.

Otra forma de solucionar dicho error es por medio de un método de cálculo que utilice una base más grande. Ya que si se tiene una base lo suficientemente grande, el error de superposición se ve disminuido hasta un punto en el que se puede considerar despreciable. Aunque los costos computacionales de esto podrían aumentar considerablemente.

En los espectros calculados de IR, de manera general, podemos englobar el comportamiento de todos los complejos estudiados, en cuatro grupos; esto es, tomando en cuenta la forma en que se modifican los modos vibracionales de las moléculas de benceno ligadas a los fragmentos de metales de transición, comparados con el ligante como entidad libre. Los tres comportamientos de los que se habla son: 1) los modos vibracionales del benceno libre, una vez que se ha coordinado, pueden sufrir desplazamientos en el espectro. Algunos de ellos lo hacen hacia el rojo como en el caso de los doblamientos C-H en el plano, mientras que algunos modos como los doblamientos C-H fuera del plano se desplazan hacia zonas de mayor energía (excepto para el anión de $[\text{Fe}_2(\text{Benceno})]^-$). 2) algunos modos que en el benceno libre no son activos en IR, lo son cuando se forma el complejo, por ejemplo, los modos de estiramiento C-H simétricos en casi todos los complejos estudiados, así como el modo vibracional mencionado como de “respiración” en donde todos los carbonos realizan un movimiento simétrico de doblamiento. 3) la frecuencia de vibración del dímero de Fe_2 , que es IR-inactiva, se vuelve activa en los complejos estudiados, como un modo combinado con vibraciones de los ligantes. Y 4) cuando algunos modos que eran activos en IR en el benceno libre, dejan de serlo en los complejos, por ejemplo, los modos de distorsión en el plano del anillo para algunas especies aniónicas.

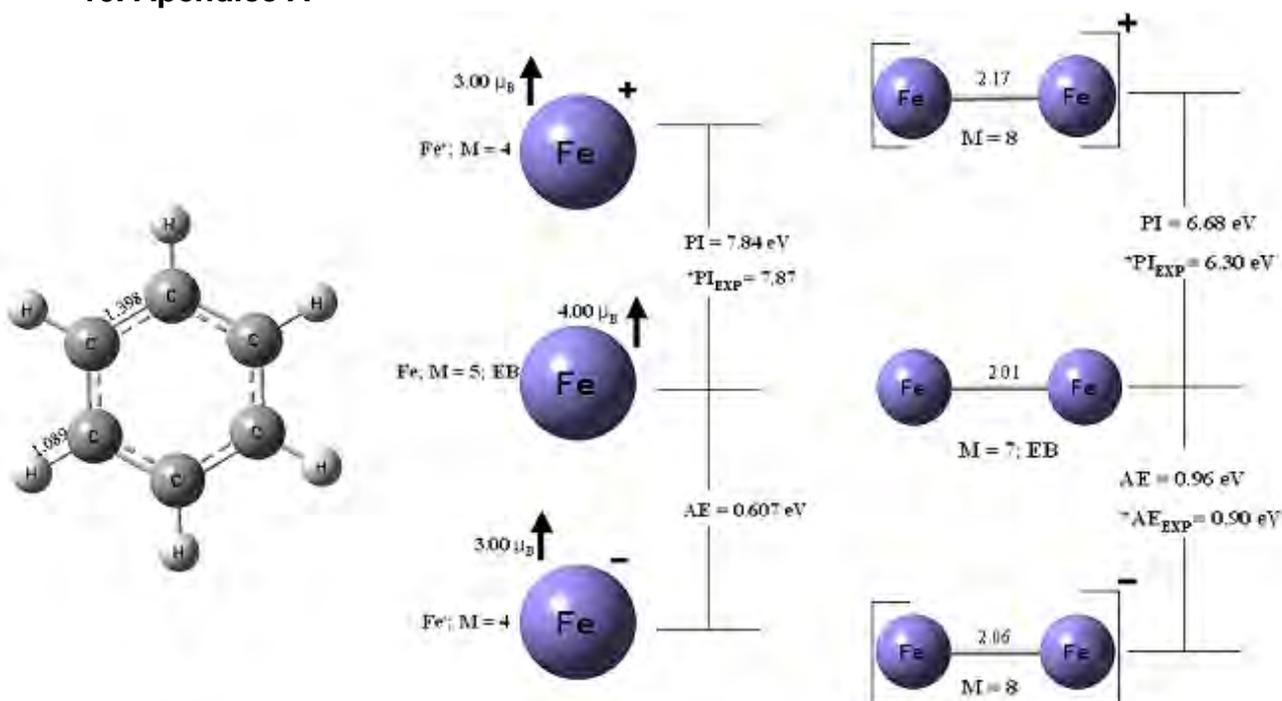
Un aspecto muy importante de mencionar acerca del estudio espectroscópico de IR, es el hecho de el comportamiento que conlleva a la aparición de bandas que en el ligante son inactivas y que la frecuencia de vibración del Fe-Fe también lo haga, abre la posibilidad de estudiar las vibraciones de los cúmulos de Fe_n , que normalmente son inactivas en IR y por lo tanto, difíciles de determinar experimentalmente. Al coordinarse a algún ligante, algunas bandas se harán activas y podrán medirse mediante

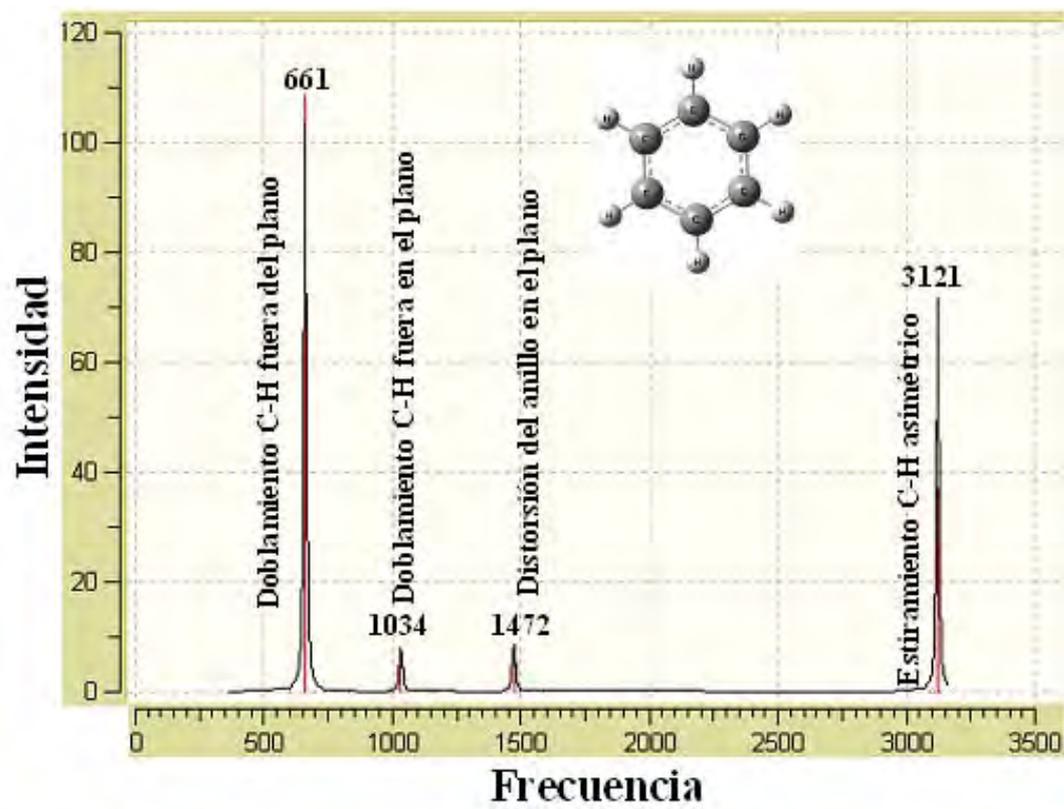
espectroscopía de IR de forma normal. Diferentes ligantes, tendrán diferente efecto en dicha vibración y por lo tanto se pueden tener comparaciones para corroborar que los valores determinados sean los correctos. Además, claro está, se pueden estudiar muchos más modos vibracionales para los ligantes, que los que estarían disponibles en su forma libre.

Se pudo analizar e identificar también la naturaleza de los orbitales moleculares frontera principales para cada especie y el tipo de aportación que tienen estos al enlace químico que forma cada especie, calculando además, las energías de dichos orbitales moleculares y las brechas energéticas correspondientes como criterio cualitativo de la reactividad que podrían presentar los complejos en cuestión.

El estudio presente puede tener dos posibles extensiones: la primera consistiría en el estudio teórico de especies más complejas, es decir, un compuesto de $\text{Fe}_2(\text{Benceno})_3$, sobre el cual se tienen datos de AE y se sabe que es una especie estable en espectroscopía de masas, además de complejos con cúmulos más grandes es decir Fe_3 y Fe_4 , con un número variable de moléculas de benceno. O bien, se puede extender al estudio de otros ligantes, ya sea diferentes hidrocarburos al igual que derivados del benceno, es decir, compuestos en donde se estudie el efecto de grupos electrodonadores y grupos electroattractores en el benceno.

10. Apéndice A





11. Bibliografía.

- [1] Kurikawa, T; Takeda, H; Hirano, M; Judai, K; Arita, T; Nagao, S; Nakajim A y Kaya, K. Propiedades electrónicas de complejos organometálicos Metal-Benceno [M(Benceno) ; (M = Sc-Cu)]. *Organometallics*, **1999**, *18*, 1435.
- [2] Zheng, W; Eustis, S. N; Li, X; Nilles, J. M; Thomas, O. C; Bowen, K. H; Kandalam, A. K. Estudio a aniones de cúmulos de hierro-benceno por medio de Espectroscopía Fotoelectrónica. *Chemical Physics Letters*, **2008**, *462*, 35-39.
- [3] Duncan, M. A. Estructura, energética y espectroscopía de complejos de (iones de metales de transición)-benceno en fase gaseosa. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2008**, *272*, 99-118.
- [4] Chrétien, S; Salahub, D. R. Estudio de los estados energéticos subyacentes de los cúmulos de hierro $Fe_n^+ / Fe_n / Fe_n^-$ ($n = 1-4$) por medio funcionales de densidad de Kohn-Sham, *Physical Review B*, **2002**, *66*, 155425.
- [5] Gutsev, G. L; Bauschlicher, C. W. Afinidades electrónicas, energías de ionización y energías de fragmentación de cúmulos de Fe_n ($n = 2-6$): un estudio por Teoría de Funcionales de Densidad, *Journal of Physical Chemistry A*, **2003**, *107*, 7012-7023.
- [6] Engelking, P. C; Lineberger, W. C. Espectrometría Electrónica Láser de Fe_n^- : la afinidad electrónica del hierro y las intensidades de desprendimiento afinado "no estadístico" a 488 nm, *Physical Review A*, **1979**, *19*, 149-155.
- [7] Kurikawa, T; Takeda, H; Nakajima, A; Kaya, K. Estructuras y estabildades de cúmulos organometálicos de (metales de transición 3d)-benceno, *Zeitschrift für Physik D*, **1997**, *40*, 65-69.
- [8] Castro, M. El rol de las distorsiones de Jahn-Teller en las propiedades estructurales, magnéticas y de enlace de cúmulos pequeños de Fe_n , $n \leq 7$, *International Journal of Quantum Chemistry*, **1997**, *64*, 223-230.
- [9] Castro, M. Sobre la interacción de cúmulos magnéticos de hierro con hidrocarburos: Fe_4 -propano. *Chemical Physics Letters*, **2007**, *435*, 322-326.
- [10] Valencia, I; Guevara-García, A; Castro, M. Enlace y magnetismo de cúmulos de $Fe_6-(C_6H_6)_m$, $m = 1, 2$, *Journal of Physical Chemistry A*, **2009**, *113*, 6222-6238.
- [11] Davico, G. E; Bierbaum, V. M; DePuy, C. H; Barney Ellison, G; Squires, R. R. La energía de enlace C-H del benceno, *Journal of the American*

Chemical Society, **1995**, 117, 2590-2599.

- [12] Jensen, J. O. Frecuencias vibracionales y determinación estructural del benceno "Dewar", *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **2004**, 680, 227-236.
- [13] Erlekam, U; Frankowski, M; Meijer, G; von Helden, G. Un valor experimental para el modo B_{1u} de estiramiento C-H en el benceno, *Journal of Chemical Physics*, **2006**, 124, 171101.
- [14] Alcolea Palafox, M. Factores de escalamiento para la predicción de espectros vibracionales. I. La molécula de benceno, *International Journal of Quantum Chemistry*, **2000**, 77, 661-684.
- [15] Feigerle, C. S; Bililign, S; Miller, J- C. Nanoquímica: reacciones químicas de hierro con benceno, dentro de cúmulos moleculares, *Journal of Nanoparticle Research*, **2000**, 2, 147-155.
- [16] Szczepanski, J; Wang, H; Vala, M; Tielens, A. G. G. M; Eyler, J. R; Oomens, J. Espectroscopía Infrarroja de complejos de Fe^+ y moléculas de hidrocarburos policíclicos aromáticos en fase gas, *The Astrophysical Journal*, **2006**, 646, 666-680.
- [17] Pandey, R; Rao, B. K; Jena, P; Newsam, J. M. Firma magnética única de átomos de metales de transición soportados en benceno, *Chemical Physics Letters*, **2000**, 321, 142-150.
- [18] Pandey, R; Rao, B. K; Jena, P; Álvarez Blanco, M; Estructura electrónica y propiedades de complejos de (metal de transición)-benceno, *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123, 3799-3808.
- [19] Castro, M; Salahub, D. R. Estudio teórico de la estructura y el enlace de cúmulos de hierro: Fe_n ($n \leq 5$), *Physical Review B*, **1993**, 47, 10955-10958.
- [20] Jaeger, T. D; van Heijnsbergen, D; Klippenstein, S. J; von Helden, G; Meijer, G; Duncan, M. A. Espectroscopía vibracional y Teoría de Funcionales de Densidad para complejos de (iones de metales de transición)-benceno y dibenceno en fase gas, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126, 10981-10991.
- [21] Diefenbach, M; Trage, C; Schwarz, H. Interacciones del catión del átomo de hierro con piridina y benceno: un estudio teórico sobre una controversia no resuelta de energías de enlace y estructuras de estado basal, *Helvetica Chimica Acta*, **2003**, 86, 1008-1025.

- [22] Meyer, F; Kahn, F. A; Armentrout, P. B. Termoquímica de complejos de (metal de transición)-benceno: energías de unión de $M(C_6H_6)_x^+$ ($x = 1, 2$) para $M = Ti-Cu$, *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, *117*, 9740.
- [23] Rabilloud, F. Geometría y multiplicidad de spin de complejos (metal de transición)-benceno de tipo semisandwich. *Journal of Chemical Physics*, **2005**, *122*, 134303.
- [24] Ervin, K. M. Técnicas Experimentales en termoquímica de iones en fase gas, *Chemical Reviews*, **2001**, *101*, 391-444.
- [25] Bauschlicher, C. W; Patridge, H; Langhoff, S. R. Estudio teórico de iones de metales de transición unidos a benceno. *Journal of Physical Chemistry*, **1992**, *96*, 3273-3278.
- [26] Zhang, X; Wang, J. Propiedades electrónicas, estructurales y magnéticas de complejos de Co_n -(benceno) $_m$. *Journal of Physical Chemistry A*, **2008**, *112*, 296-304.
- [27] Valencia, I. Activación del propano por cúmulos magnéticos de metales de transición: $Fe_3Co-C_3H_8$. Tesis, **2008**, México, D. F.
- [28] Hinchliffe, A. Modelando estructuras moleculares. *John Wiley & Sons*, **2001**, EU.
- [29] Crabtree, R. Química organometálica de los metales de transición. *John Wiley & Sons*, **1988**. EU.
- [30] Monari, A; Bendazzoli, G. L; Evangelisti, S; Angeli, C; Amor, N. B; Borini, S; Maynau, D y Rossi, E. El efecto del error por superposición de conjuntos de bases en el cálculo de interacciones de dispersión: un estudio de prueba en el dímero de Neón. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 477-485.
- [31] Li, A. H y Chao, S. Potenciales intermoleculares del dímero de metano, calculados con la Teoría de Perturbaciones de Möller-Plesset y la Teoría de Funcionales de Densidad. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 094312.
- [32] Van Sickle, K; Culberson, L. M; Holzmahcer, J. L and Cafeiro, M. Evaluación de los métodos DFT para las interacciones electrónicas entre indol y benceno sustituido: Aplicaciones en Peroxidasa. **2007**, *107*, 1523-1531.
- [33] Asturiol, A; Duran, M y Salvador, P. Efectos intramoleculares del error por superposición de conjuntos de bases, en la planaridad del benceno y otras moléculas aromáticas: una solución al problema. **2008**, *128*, 144108.