



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio teórico, mediante teoría funcionales de la densidad, de las interacciones covalentes y no covalentes de los cúmulos MT-benceno (MT=Fe, Co, Ni)

### TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

### DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. RAÚL RODOLFO FLORES MENA

TUTOR

DR. FRANCISCO MIGUEL CASTRO MARTÍNEZ

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUÍMICAS**

**Estudio teórico, mediante teoría funcionales de la densidad, de  
las interacciones covalentes y no covalentes de los cúmulos  
MT-benceno (MT=Fe, Co, Ni)**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA  
M. en C. RAÚL RODOLFO FLORES MENA**

**TUTOR: DR. FRANCISCO MIGUEL CASTRO MARTÍNEZ**



Ciudad de México, junio 2016

# Agradecimientos

Un sincero agradecimiento a:

- La Universidad Nacional Autónoma de México y a su Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por otorgarme mi formación de Maestro en Ciencias y Doctor en Ciencias.
- El Dr. Francisco Miguel Castro Martínez, que fue el encargado de mi formación como Maestro y Doctor en Ciencias, por enseñarme que puedo lograr todas mis metas con trabajo duro y persistencia por más difíciles que sean.
- Los miembros de mi comité tutorial: el Dr. Fernando Cortes Guzmán y la Dra. Noráh Barba Behrens. Todos sus comentarios y críticas fueron muy valiosas y fueron determinantes en el desarrollo de este trabajo de tesis.
- Los miembros del jurado de mi examen de grado: Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens, Dra. Martha Elena Sosa Torres, Dr. Fernando Colmenares Landín, Dr. Enrique Poulain García y al Dr. Fernando Cortés Guzmán. Por sus valiosas sugerencias para mejorar esta tesis.
- El CONACyT por su financiamiento a través de la beca 245516.
- La DGAPA-UNAM por el apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT-IN-216811 y PAPIIT-IN-212315. Este apoyo fue fundamental para la adquisición del equipo de computo de alto rendimiento que fue utilizado en el presente proyecto doctoral.
- El DGTIC-UNAM por el acceso a la supercomputadora Miztli. Gran parte de los cálculos de este trabajo fueron hechos en la supercomputadora Miztli.

Raúl Rodolfo Flores Mena  
Ciudad de México, junio 2016.

*A mis padres, María y Nicolás y a mi hermana Míriam.  
Por estar siempre a mi lado apoyandome incondicionalmente.*

Este trabajo se realizó en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los resultados más importantes fueron presentados en dos artículos:

- Raul Flores, Hector F. Cortés and Miguel Castro, Probing the stability of the  $M_2(\text{Benzene})_3$   $M = \text{Fe}, \text{Co},$  and  $\text{Ni}$  structures upon electron attachment (deletion) and solvated iron clusters by benzene molecules:  $\text{Fe}_2(\text{Benzene})_4$  *J. Mol. Struct.* **2016**, 1103, 295-310.
- Miguel Castro, Raul Flores and Michael A. Duncan, Theoretical study of nascent solvation in  $\text{Ni}^+(\text{Benzene})_m$ ,  $m = 3$  and  $4$ , clusters, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 12546-12559.

## Resumen

Se estudiaron las interacciones covalentes y no covalentes en los complejos TM-benceno (TM = Fe, Co, Ni), con uno y dos átomos metálicos y hasta cuatro moléculas de benceno, con la finalidad de caracterizar y comprender la primera y segunda esfera de coordinación. Este estudio se realizó por medio de la teoría funcional de la densidad, se utilizaron los funcionales BPW91 y M11L y las funciones de base Def2TZVP y 6-311++G(2d,2p). La teoría cuántica de átomos en moléculas ayudó a determinar interacciones no covalentes que estabilizan a la molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación. Se calcularon las energías de ionización, afinidades electrónicas y energías de disociación de todos los compuestos estudiados y los espectros infrarrojos y densidades de estado en algunos casos; estos resultados concuerdan razonablemente, en su mayoría, con los datos experimentales disponibles. Se observaron tendencias en las afinidades electrónicas y energías de ionización de estos complejos: la afinidad electrónica se incrementa al aumentar el número de moléculas de benceno, la energía de ionización disminuye al aumentar el número de moléculas de benceno. La energía de disociación de la molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación es relativamente alta, a comparación de los sistemas neutros, en los aniones y cationes, esto se debe a un incremento en la componente electrostática de la interacción intermolecular. Se caracterizó la primera y segunda esfera de coordinación de estos complejos: se pueden enlazar hasta tres moléculas de benceno directamente al átomo metálico (primera esfera de coordinación). Las estructuras de una capa de coordinación son de alta energía para los compuestos de cobalto y níquel.

## Abstract

The covalent and non-covalent interactions in the TM-benzene complexes (TM = Fe, Co, Ni), containing one and two metal atoms and up to four benzene molecules, were studied to characterize and obtain insight of the first and second coordination sphere. This study was realized by density functional theory, the BPW91 and M11L functionals and the basis sets Def2TZVP and 6-311++G(2d,2p) were used. The quantum theory of atoms in molecules contributed to characterize the non covalent interactions that stabilize the benzene molecule in the second coordination sphere. The ionization energies, electron affinities, and dissociation energies were calculated for each studied compound and the infrared spectrum and density of states only were calculated for selected cases; the results are in agreement with the available experimental data. Trends were observed in the electron affinities and ionization energies of these complexes: the electron affinity increases when the number of benzene molecules increases, the ionization energy decreases when the number of benzene molecules increases. The benzene molecule dissociation energy in the second coordination sphere is larger, compared to the neutrals, in the anions and cations; this is explained by an increase in the intermolecular interaction electrostatic component. The first and second coordination sphere were characterized for these compounds: up to three molecules can be directly attached to the metal atom (first coordination sphere). The one-layer structures are of higher energy in the cobalt and nickel complex.



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Interacciones covalentes y no covalentes . . . . .	6
1.1.1. Importancia de las interacciones no covalentes . . . . .	6
1.2. Hipótesis . . . . .	8
1.3. Objetivos . . . . .	8
1.3.1. Objetivo general . . . . .	8
1.3.2. Objetivos particulares . . . . .	9
<b>2. Fundamento teórico</b>	<b>10</b>
2.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	10
2.2. Método de Kohn y Sham . . . . .	12
2.3. Funcional BPW91 . . . . .	13
2.4. Funcional M11L . . . . .	14
2.5. Corrección de dispersión para el funcional BPW91 . . . . .	15
<b>3. Metodología</b>	<b>16</b>
<b>4. Compuestos organometálicos <math>MT(C_6H_6)_m</math>, <math>MT = Fe, Co, Ni</math></b>	<b>20</b>
4.1. Comparación de los funcionales BPW91 y M11L. . . . .	20
4.2. Dímero de benceno . . . . .	24
4.3. Propiedades estructurales de los estados de mínima energía de los compues- tos organometálicos $MT(C_6H_6)$ . . . . .	26
4.4. Propiedades estructurales de los estados de mínima energía de los compues- tos organometálicos $MT(C_6H_6)_2$ . . . . .	29

4.5.	Propiedades estructurales de los estados de mínima energía de los cúmulos MT(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	32
4.5.1.	Cúmulos neutros MT(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> , MT = Fe, Co, Ni. . . . .	32
4.5.2.	Cúmulos catiónicos MT <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> , MT = Fe, Co, Ni. . . . .	38
4.5.3.	Cúmulos aniónicos MT <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> , MT = Fe, Co, Ni. . . . .	41
4.6.	Energías de disociación . . . . .	46
4.7.	Energías de ionización . . . . .	53
4.8.	Afinidad electrónica . . . . .	55
<b>5.</b>	<b>Interacción de dímeros metálicos y benceno</b>	<b>59</b>
5.1.	Estados basales de los compuestos organometálicos Fe <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) y Fe <sub>2</sub> <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) . . . . .	59
5.2.	Estados basales de los compuestos organometálicos Co <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> , Co <sub>2</sub> <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> y Co <sub>2</sub> <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	64
5.3.	Estados basales de los compuestos organometálicos Ni <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> , Ni <sub>2</sub> <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> y Ni <sub>2</sub> <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	65
5.4.	Estructuras tipo RB de Fe <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	69
5.5.	Estructuras tipo MDS de Fe <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	71
5.6.	Estructuras tipo RB de Fe <sub>2</sub> <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	73
5.7.	Estructuras tipo MDS de Fe <sub>2</sub> <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	75
5.8.	Densidad de estados de los cúmulos MT <sub>2</sub> <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> y Fe <sub>2</sub> <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> (MT = Fe, Co, Ni) . . . . .	77
<b>6.</b>	<b>Espectroscopía infrarroja de Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub></b>	<b>83</b>
6.1.	Propiedades estructurales de Ni <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	84
6.2.	Propiedades estructurales de Ni <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	87
6.3.	Espectro infrarrojo de Ni <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) . . . . .	88
6.4.	Espectro infrarrojo de Ni <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	89
6.5.	Espectros infrarrojos de los estados de mínima energía Ni <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	90
6.6.	Espectros infrarrojos de los estados de mínima energía de Ni <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	94

<b>7. Conclusiones</b>	<b>98</b>
<b>Anexos</b>	<b>100</b>
<b>A. Glosario de términos</b>	<b>101</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>103</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Desde la aparición de agua en la tierra, debieron de existir compuestos de coordinación de agua con átomos y cúmulos metálicos. La aparición subsecuente de la vida en la tierra dependió, y probablemente pudo haber resultado, de la interacción de metales con moléculas orgánicas.

En 1919 Hein<sup>1</sup> y colaboradores prepararon los primeros compuestos organometálicos metal-areno, aunque no fue posible una caracterización estructural definitiva hasta 1955. Sin embargo, el descubrimiento del ferroceno ( $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ), en 1951, marcó el punto más importante en la historia a favor del avance de la química organometálica<sup>2</sup>. Poco después del descubrimiento del ferroceno, en 1955, se sintetizó el bis(benceno) de cromo ( $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ ), un compuesto estructuralmente análogo al ferroceno siendo éste el primer compuesto metal-benceno<sup>3</sup>. La habilidad del cromo para formar un compuesto de gran estabilidad con moléculas aromáticas como el benceno fue un resultado inesperado en esos tiempos.

Los métodos experimentales de vaporización láser desarrollados recientemente permitieron a finales del siglo XX la síntesis y caracterización en fase gaseosa de cúmulos de metales de transición enlazados con diferentes ligantes<sup>4-19</sup>; entre éstos, fueron sintetizados los compuestos organometálicos  $\text{MT}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  por el grupo de Kaya<sup>4</sup>. Esto permitió el estudio de las interacciones fundamentales de los electrones 3d de los metales de transición y los electrones deslocalizados de los enlaces  $\pi$  de las moléculas de benceno en ausencia de efectos del solvente.

En base a la información experimental reportada por el grupo de Kaya<sup>4</sup> se propusieron dos tipos de geometrías para los compuestos organometálicos  $MT_n(C_6H_6)_m$ : *multiple decker sandwich* (MDS) ( $m \geq n$ ,  $m = n + 1$ ) y *rice ball* (RB) cuando  $m \leq n$ . Los conformeros MDS se caracterizan, principalmente, desde el punto de vista químico por carecer de interacción metal-metal, mientras que los isómeros tipo RB son cúmulos metálicos rodeados por moléculas de benceno. Los espectros de masas obtenidos por el grupo de Kaya se exhiben en la figura 1.1. Se puede notar que la cantidad de especies obtenidas difiere significativamente en cada metal, siendo los compuestos de hierro, cobalto y níquel los que forman una mayor cantidad. Otros estudios experimentales importantes

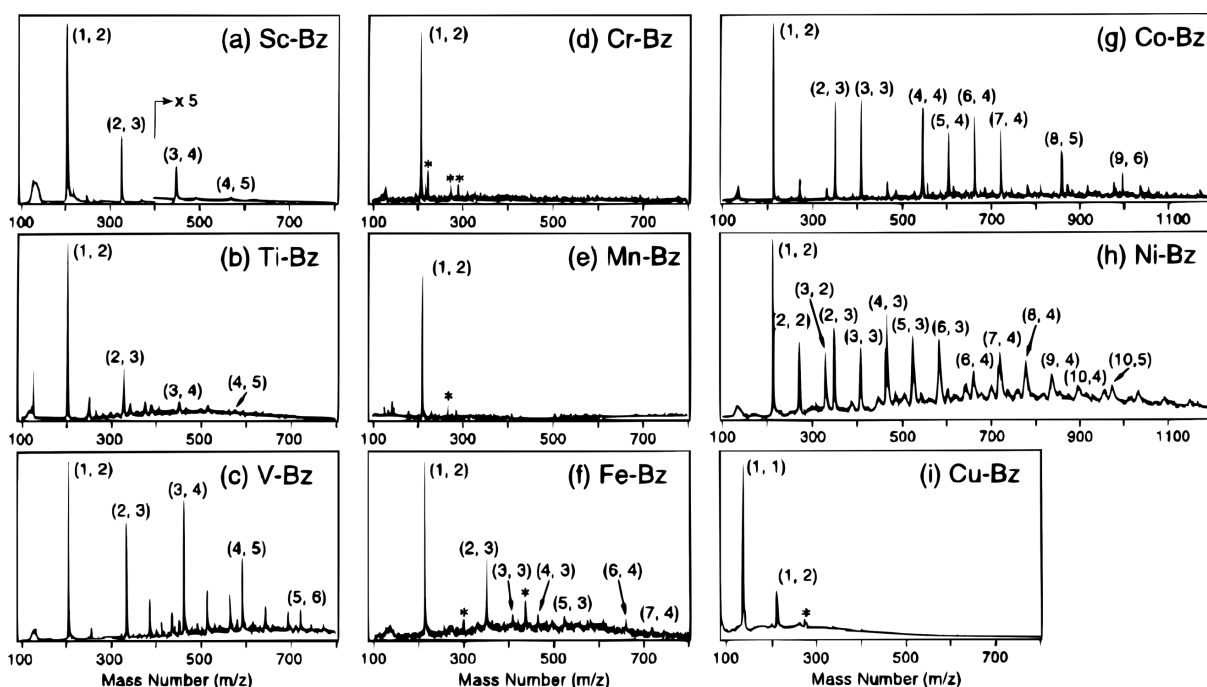


Figura 1.1: Espectros de masas de los compuestos de organometálicos  $MT_n(C_6H_6)_m$  (referencia 4). Las diferentes moléculas  $MT_n(C_6H_6)_m$  se representan como  $(n, m)$

son los de disociación por colisión inducida del grupo de Armentrout, ellos determinaron las energías de disociación de los cationes  $MT^+(C_6H_6)_{1,2}$  del primer periodo de metales de transición<sup>11,12</sup>. El grupo de Bowers investigó complejos catiónicos de vanadio-benceno usando espectrometría de movilidad iónica<sup>17</sup>. El grupo de Eberhardt llevó a cabo estudios de espectroscopía fotoelectrónica de  $MT_2(C_6H_6)$  ( $MT = Pt, Pd, Pb$ ) de aniones<sup>18</sup>. Bowen y colaboradores condujeron estudios de espectroscopía fotoelectrónica en aniones

$MT_n(C_6H_6)_m$  ( $MT = Ti, Fe, Co, Ni$ ) determinando las afinidades electrónicas de estos compuestos. Un experimento muy interesante fue realizado en el año 2005 por el grupo de Duncan, ellos utilizaron la técnica de espectroscopía infrarroja de fotodisociación para estudiar los cúmulos  $Ni^+(C_6H_6)_m$  y pudieron observar en el espectro de masas especies que contienen más tres moléculas de benceno (Figura 1.2). Debido al impedimento estérico, no es posible que más de tres moléculas de benceno se enlacen directamente al centro metálico y por lo tanto a partir de la tercera o cuarta molécula de benceno tendrían que estar involucradas interacciones no-covalentes. A las moléculas enlazadas directamente al átomo o cúmulo metálico se denomina primera esfera de coordinación, mientras que las moléculas de benceno que solamente interactúan con los anillos de benceno de la primera esfera de coordinación conforman la segunda esfera de coordinación. En los espectros

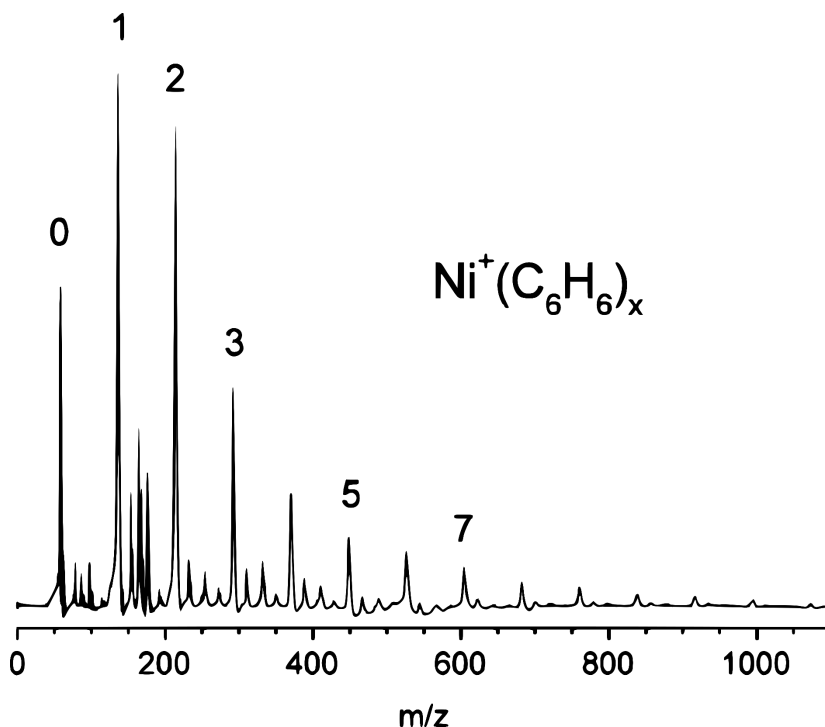


Figura 1.2: Espectros de masas de los compuestos de organometálicos  $Ni^+(C_6H_6)_x$ <sup>13</sup>

infrarrojos para las especies  $Ni^+(C_6H_6)_m$ ,  $m \leq 6$ , representados en la Figura 1.3, Duncan y colaboradores observaron que para  $Ni^+(C_6H_6)_m$ ,  $m \leq 6$ , el espectro infrarrojo era muy parecido al del benceno puro en forma gaseosa o líquida. Entonces, propusieron que el espectro observado en su experimento se debía principalmente a la molécula de benceno

en la segunda esfera de coordinación.

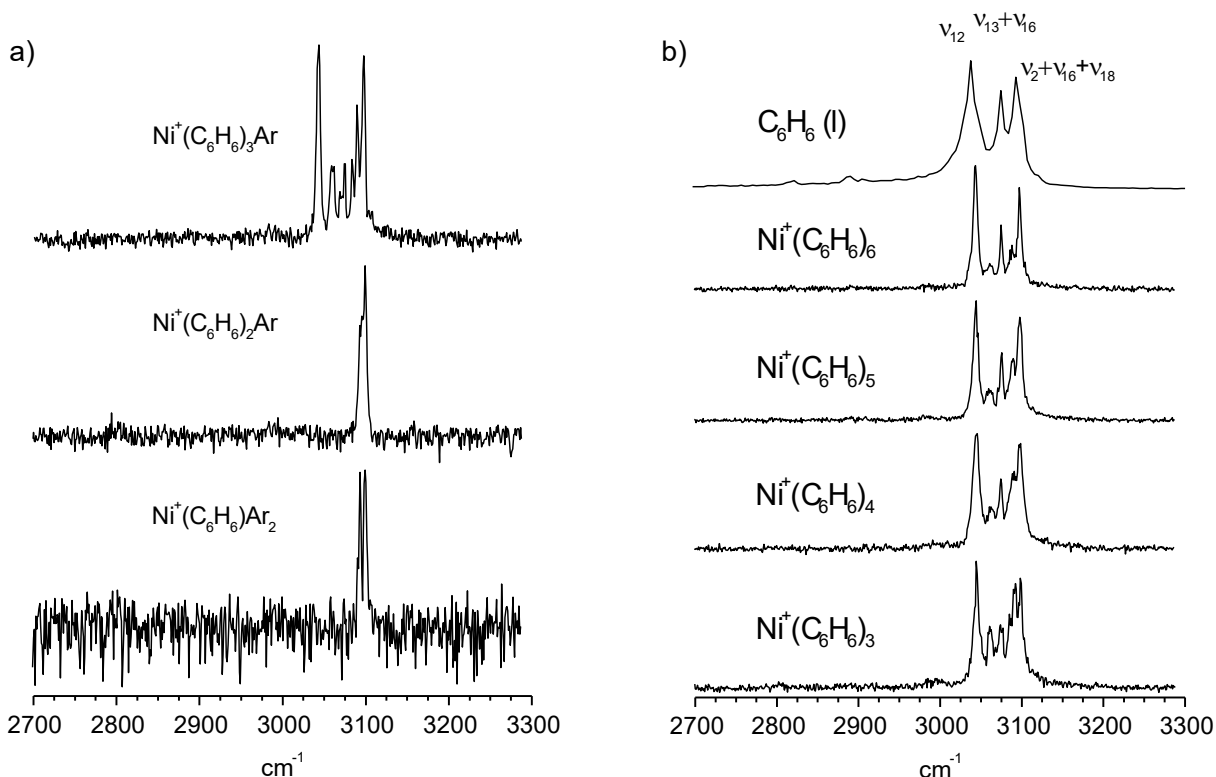


Figura 1.3: Espectros infrarrojos de los compuestos de organometálicos  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ <sup>13</sup>

La interacción metal-benceno también ha sido estudiada desde el punto de vista teórico desde hace poco más de dos décadas<sup>20–33</sup>. Un estudio muy importante, y que posteriormente se utilizará como referencia teórica, es el del grupo de Bauschlicher en 1992<sup>24</sup>. Ellos estudiaron los compuestos organometálicos  $\text{MT}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$  del primer periodo de metales de transición y algunos del segundo periodo. Utilizaron el método multiconfiguracional MCPF con la base triple  $\zeta$  TZ2P y con este método obtuvieron resultados capaces de reproducir con una precisión muy alta las energías de disociación de estos compuestos. En este punto es necesario mencionar que por esos tiempos no fue posible la optimización de estructuras a nivel MCPF de estos sistemas debido al tamaño del sistema. A pesar de que en la actualidad la capacidad de computo es considerablemente mayor a la de aquella época, aun así no es posible hacer optimización de geometrías, incluyendo las vibraciones, con métodos multiconfiguracionales en sistemas medianos como los estudiados en el presente trabajo de tesis. Entonces es necesario utilizar una teoría más eficiente computacionalmente y que sea

capaz de describir las propiedades de estos sistemas. La teoría funcionales de la densidad (DFT) cumple con estos requisitos.

La teoría de los funcionales de la densidad se fundamenta en el artículo de Hohenberg y Kohn de 1964<sup>34</sup>. De este artículo se desprenden dos resultados fundamentales: a) cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado basal; b) la densidad electrónica de un estado basal no degenerado puede ser calculada, en principio de manera exacta, determinando aquella energía que minimiza la energía del estado basal. A pesar de que el tratamiento teórico es exacto, el funcional universal no está definido. Un año después Kohn y Sham encontraron una manera práctica de utilizar esta teoría, básicamente consistió en convertir los teoremas de Hohenberg y Kohn a un conjunto de ecuaciones de sistemas no interactuantes<sup>35</sup>. En las ecuaciones de Kohn y Sham se define un término muy importante que es el funcional de correlación e intercambio. La teoría de los funcionales de la densidad se distingue de Hartree-Fock en su capacidad para tratar el efecto de correlación e intercambio de los electrones.

El grupo de Jena<sup>20</sup> estudió la interacción metal-ligante en los compuestos organometálicos de la primera serie de metales de transición  $MT_n(C_6H_6)_m$ . Determinaron las estructuras de mínima energía, energías de ionización adiabáticas, energías de ionización verticales, y energías de disociación de estos compuestos. Utilizaron el funcional DFT BPW91 obteniendo resultados comparables a los experimentales. Posteriormente estudiaron los aniones de los compuestos de níquel  $Ni_n^-(C_6H_6)_m$  y obtuvieron las afinidades electrónicas adiabáticas y verticales. Los sistemas de hierro neutros y cargados  $Fe_n(C_6H_6)_m$  han sido ampliamente estudiados por Castro y colaboradores<sup>25-29</sup>. En todos estos estudios no se había incluido el efecto de las interacciones no covalentes. Principalmente, esto se debe a que DFT presenta problemas para describir las interacciones no covalentes, particularmente las débiles ( $< 3$  kcal/mol). La solución más eficiente para este problema se desarrolló en la década pasada, una de las más populares es la de Grimme<sup>36</sup> que consiste básicamente en sumar la energía de dispersión, obtenida empíricamente, a la energía obtenida normalmente por DFT.



## 1.1. Interacciones covalentes y no covalentes

Los enlaces covalentes se forman cuando las funciones de onda de las especies involucradas se traslapan y su descripción se hace en términos de la compartición de pares de electrones. La idea de la compartición de pares de electrones se le atribuye a Gilbert N. Lewis, quien en 1916 describió el intercambio de pares de electrones entre los átomos<sup>37</sup>. Las interacciones covalentes tienen energías de estabilización muy altas a comparación de las interacciones no covalentes. Por ejemplo, los enlaces C–C y C–H presentan energías de enlace en un intervalo de 80 a 100 kcal/mol. Mientras que las interacciones no covalentes presentan energías de unión van desde las interacciones de dispersión, 20 cal/mol (dímero de helio)<sup>38</sup>, hasta los enlaces de hidrógeno más fuertes (alrededor de 35 kcal/mol).

Las interacciones no covalentes son aquellas que se presentan entre átomos y moléculas que no conducen a la formación de nuevas moléculas. Las especies resultantes de las interacciones no covalentes se denominan, de manera general, cúmulos moleculares. Las interacciones no covalentes se caracterizan por que son de origen electrostático. Se manifiestan por medio de la interacción de momentos eléctricos permanentes o por momentos eléctricos instantáneos producidos por las fluctuaciones de la densidad electrónica (inducción y dispersión).

### 1.1.1. Importancia de las interacciones no covalentes

El papel de las interacciones no covalentes en la naturaleza ha sido reconocido desde hace 3 décadas<sup>39</sup>. Las estructuras de líquidos, fenómenos de solvatación, cristales moleculares, fisisorción, las estructuras de bio-macromoléculas como ADN y proteínas, el reconocimiento molecular, las propiedades fisicoquímicas a nivel macroscópico e inclusive la misma existencia de los estados de agregación son algunos de los tantos fenómenos determinados por las interacciones no covalentes.

En la química supramolecular que ha sido definida por Lehn como “química más allá de la molécula”, las interacciones no covalentes son su fundamento, a tal grado que podría también denominarse como química de las interacciones no covalentes. Los procedimientos de síntesis asistidos por interacciones no covalentes son utilizados para obtener varios

tipos de especies supramoleculares. Esas síntesis se basan en la estabilización provista por las interacciones no covalentes entre los sitios de reconocimiento incorporados en los precursores. Se pueden utilizar varios tipos de interacciones no covalentes como patrón de reconocimiento utilizado para guiar la síntesis. Éstas son, específicamente, enlaces de hidrógeno, interacciones de apilamiento  $\pi \cdots \pi$ , interacciones electrostáticas, interacciones hidrofóbicas, y enlaces de coordinación. Los polímeros no convencionales sintetizados tomando en cuenta los enlaces covalentes y no covalentes difieren dramáticamente de los polímeros sintetizados a base de enlaces covalentes. Este tipo de isómeros no convencionales poseen propiedades físicas, ópticas, electroquímicas, fotoquímicas, biológicas y catalíticas novedosas.

### Interacciones aromáticas no covalentes

Las interacciones aromáticas no covalentes involucran anillos aromáticos, la energía de estabilización de este tipo de interacciones es muy baja (menor a 10 kcal/mol). Son comúnmente encontradas en compuestos de coordinación, cúmulos  $M_nL_m$  (M es un metal y L es un ligante), biomoléculas (ADN, proteínas, etc.)<sup>40-44</sup>, cristales orgánicos y nanomateriales<sup>45,46</sup>. Estas interacciones se originan por la atracción electrostática instantánea de grupos deficientes de electrones a la nube  $\pi$  cargada negativamente. Estas interacciones moleculares no covalentes han sido etiquetadas como apilamiento  $\pi$ , catión  $\cdots \pi$ , C-H  $\cdots \pi$ , y anión  $\cdots \pi$ . En química supramolecular frecuentemente las interacciones  $\pi$  entre anillos aromáticos son aprovechadas y hay cristales que son auto ensamblados mediante éstas<sup>45,46</sup>. Un ejemplo en la naturaleza en el que son cruciales estas interacciones son los anillos aromáticos de triptófano, histidina, tirosina y fenilalanina en las proteínas, estos se enlazan a otros anillos aromáticos (interacciones  $\pi \cdots \pi$  ó C-H  $\cdots \pi$ ) o donadores de hidrógeno (interacciones X-H  $\cdots \pi$ , X en una proteína es comúnmente nitrógeno y oxígeno), dando como resultado las estructuras secundarias y terciarias de las proteínas. Por lo tanto, la caracterización de estas interacciones a través de la determinación de estructuras a nivel molecular es crítica para un mejor entendimiento de la funcionalidad a nivel macromolecular.

En última instancia, hay enzimas (metaloenzimas) y sólidos (redes poliméricas, crista-

les) en los cuales las redes de enlaces de hidrógeno con la segunda esfera de coordinación es indispensable para su funcionalidad<sup>47-50</sup> y por lo tanto es interesante estudiar varios factores: el efecto de las interacciones C–H··· $\pi$  y de apilamiento  $\pi$ ··· $\pi$  sobre la interacción metal-ligante, el efecto de la segunda esfera de coordinación en la interacción metal-metal y el efecto del metal sobre la molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación. Razón por la cual, se escogieron como modelos para el presente estudio los compuestos organometálicos metal-benceno  $MT_n(C_6H_6)_m$ . Los sistemas  $MT_n(C_6H_6)_m$  son interesantes porque presentan varios tipos de interacciones: enlace metal-metal, enlace covalente entre el metal (neutro o cargado) y las moléculas de benceno, y las interacciones no covalentes que se originan de las interacciones débiles C–H··· $\pi$  y de apilamiento entre las moléculas de benceno.

## 1.2. Hipótesis

Utilizando el método teórico seleccionado y en base a la información experimental disponible es posible se pretende contribuir al entendimiento de la naturaleza de la interacción de metales con moléculas aromáticas. Anteriormente se ha planteado que los patrones observados de los espectros infrarrojos para los cúmulos  $MT^+(C_6H_6)_m$   $m \leq 4$  se debe a resonancias de fermi, sin embargo también podrían generarse debido a las perturbaciones provocadas por la molécula de benceno de la segunda esfera de coordinación sobre la primera esfera de coordinación. Con respecto a las características estructurales, que no han sido determinadas experimentalmente, el sitio de unión y orientación de las moléculas de benceno en la segunda esfera de coordinación dependerá fuertemente del metal.

## 1.3. Objetivos

### 1.3.1. Objetivo general

Estudiar las interacciones covalentes y no-covalentes en los cúmulos  $MT_n(C_6H_6)_m$  (MT = Fe, Co, Ni) y sus propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales y energéticas.

### 1.3.2. Objetivos particulares

1. Estudiar los compuestos organometálicos metal–benceno  $MT_n(C_6H_6)_m$  ( $MT = Fe, Co, Ni$ ) neutros y sus respectivos iones ( $MT_n^+(C_6H_6)_m$  y  $MT_n^-(C_6H_6)_m$ ) en los que ocurran interacciones  $C-H \cdots \pi$  y de apilamiento  $\pi \cdots \pi$ .
2. Determinar las propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales (espectro infrarrojo) y energéticas de los cúmulos neutros y cargados  $MT_n(C_6H_6)_m$ ,  $MT_n^+(C_6H_6)_m$  y  $MT_n^-(C_6H_6)_m$  (energía de disociación, energía de ionización, afinidad electrónica, espectros infrarrojos). Y comparar estos resultados teóricos con los reportados experimentalmente.
3. Determinar la primera esfera de coordinación en los compuestos organometálicos neutros y cargados  $MT_n(C_6H_6)_m$ .
4. Determinar las energías de disociación de la molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación.
5. Determinar la coordinación de las moléculas tipo solvente en este tipo de compuestos y explicar el espectro IR obtenido.
6. Estudiar el efecto de la carga y del metal sobre las interacciones  $C-H \cdots \pi$  y de apilamiento  $\pi \cdots \pi$ .
7. Estudiar el efecto de las interacciones de dispersión en las interacciones metal–ligante y metal–metal.

# Capítulo 2

## Fundamento teórico

El presente proyecto doctoral se efectuó bajo el marco teórico de la teoría de funcionales de la densidad (DFT). La teoría de los funcionales de la densidad permite remplazar la compleja función de onda  $\psi(x_1, x_2 \dots x_N)$  y la ecuación de Schrödinger asociada por la simple densidad electrónica  $\rho(r)$  y su esquema de cálculo asociado. La historia empieza con los trabajos de Thomas y Fermi a finales de la década de 1920<sup>91</sup>. Estos autores descubrieron que pueden ser usadas consideraciones estadísticas para aproximar la distribución de electrones en un átomo. Desafortunadamente, este método no era capaz de describir el enlace químico, esta situación cambió con la publicación del artículo de Hohenberg y Kohn<sup>34</sup>. Ellos propusieron los teoremas fundamentales demostrando que para los estados basales el modelo de Thomas-Fermi podría ser considerado como una aproximación a la teoría exacta, la teoría de funcionales de la densidad.

### 2.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

El primer teorema de Hohenberg y Kohn utiliza la densidad electrónica como variable básica. Éste establece:

**Teorema 1** *El potencial externo  $v(r)$  es determinado por la densidad electrónica  $\rho(r)$*

Ya que  $\rho$  determina el número de electrones,  $\rho(r)$  también determina la función del estado basal  $\psi$  y todas las otras propiedades electrónicas del sistema. La energía puede ser

expresada como funcional de la densidad,

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (2.1)$$

donde

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.2)$$

Se puede expresar

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{término no clasico} \quad (2.3)$$

donde  $J[\rho]$  es el término clásico de repulsión,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1)\rho(r_2)dr_1dr_2 \quad (2.4)$$

El término no clásico es una cantidad muy importante; es la mayor parte de la energía de intercambio y correlación. El segundo teorema es el principio variacional de la energía.

Este dice:

**Teorema 2** Para una densidad de prueba  $\tilde{\rho}(r)$  tal que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$ ,

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (2.5)$$

Donde  $E_v[\tilde{\rho}]$  es el funcional de la energía de 2.1. Este teorema es análogo al principio variacional para las funciones de onda.

Asumiendo que  $E_v[\rho]$  es diferenciable, el principio variacional requiere que la densidad del estado basal cumpla el principio estacionario

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r)dr - N \right] \right\} = 0 \quad (2.6)$$

la cual da como resultado la ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \frac{F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.7)$$

El funcional  $F_{HK}[\rho]$  está definido independientemente del funcional externo  $v(r)$ ; esto significa que  $F_{HK}[\rho]$  es un funcional universal de  $\rho(r)$ . Una vez que se tenga una forma explicita para  $F_{HK}[\rho]$ , se puede aplicar este método para cualquier sistema.

## 2.2. Método de Kohn y Sham

Kohn y Sham crearon un método ingenioso para aproximar el funcional de la energía cinética  $T[\rho]$ . Estos autores convirtieron a la teoría de funcionales de la densidad en una herramienta practica para efectuar cálculos de interés químico.

Kohn y Sham propusieron introducir orbitales al problema de tal manera que la energía cinética puede ser calculada dejando una pequeña corrección residual que puede ser tratada por separado. Ellos expresaron el funcional universal de la siguiente manera:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.8)$$

donde

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.9)$$

Donde  $T_s[\rho]$  es la energía cinética de electrones no interactuantes. La cantidad  $E_{xc}[\rho]$  es la energía de intercambio y correlación; ésta contiene la diferencia entre  $T$  y  $T_s$ . La ecuación de Euler (2.7) se convierte en

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(r)} = v_{eff}(r) + \frac{F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.10)$$

donde el potencial efectivo de Kohn Sham se define como

$$v_{eff}(r) = V(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho[r]} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (2.11)$$

donde el potencial de intercambio y correlación esta dado por

$$v_{xc}(r) = \frac{E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.12)$$

El tratamiento de Kohn y Sham es el siguiente. Para un potencial  $v_{eff}(r)$ , se obtiene una densidad  $\rho(r)$  que satisface 2.10 simplemente resolviendo las ecuaciones monoeléctricas

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.13)$$

$$\rho(r) = \sum_i^n \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad (2.14)$$

Aquí,  $v_{eff}$  depende de  $\rho$  a través de 2.12; por lo tanto, 2.11, 2.13 y 2.14 deben de ser resueltas de manera autoconsistente. Se empieza con una suposición de  $\rho$ , se construye  $v_{eff}$  de 2.11, y luego se encuentra una nueva  $\rho(r)$  de 2.13 y 2.14. Las ecuaciones 2.11, 2.12, 2.13 y 2.14 son las ecuaciones de Kohn y Sham.

### 2.3. Funcional BPW91

Los diferentes tratamientos en la teoría de funcionales de la densidad consisten básicamente en como calcular el funcional de correlación e intercambio. El funcional BPW91 es de gradiente generalizado y es no híbrido, esto es que no incluye intercambio de Hartree-Fock. Este funcional utiliza el funcional de intercambio B88<sup>51</sup> y el funcional de correlación PW91<sup>52</sup>

$$E_{xc}^{BPW91} = E_x^{B88} + E_c^{PW91} \quad (2.15)$$

donde el intercambio de Becke, B88, está dado por

$$E_x^{B88} = -\frac{3}{2} \left[ \frac{3}{4\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} d^3r - \beta \sum_{\sigma} \sigma \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3r \quad (2.16)$$

La constante  $\beta$  se determinó por un ajuste de mínimos cuadrados de las energías de intercambio exactas de Hartree-Fock de seis átomos de gases nobles, desde helio hasta radón.

La energía de correlación del funcional PW91 es

$$E_c^{PW91}[n \uparrow, n \downarrow] = \int d^3r n[\epsilon_c(r_s, \zeta) + H(t, r_s, \zeta)] \quad (2.17)$$

donde

$$t = \frac{|\nabla n|}{2gk_s n} \quad (2.18)$$

es otro gradiente de densidad escalado,

$$g = \frac{1}{2}[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}] \quad (2.19)$$

y

$$k_s = (4k_F/\pi)^{1/2} \quad (2.20)$$

es el vector de onda de filtrado local. La función  $H$  es igual a  $H_0 + H_1$ , donde

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left[ 1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \quad (2.21)$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{\frac{-2\alpha\epsilon_c(r_s, \zeta)}{g^3\beta^2}} - 1} \quad (2.22)$$

$$H_1 = v[C_c(r_s) - C_c(0) - 3C_x/7]g^3t^2 \times \exp[-100g^4(k_s^2/k_F^2)t^2] \quad (2.23)$$

donde  $\alpha = 0.09$   $\beta = vC_c(0)$ ,  $v = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}$ ,  $C_c(0) = 0.004235$ ,  $C_x = -0.001667$ .



## 2.4. Funcional M11L

El funcional de correlación e intercambio del funcional de Minnesota M11L<sup>53</sup> se obtiene de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{M11L} = E_x^{SR-M11L} + E_x^{LR-M11L} + E_c^{M11L} \quad (2.24)$$

La parte del intercambio del funcional M11-L tiene una parte de corto alcance que es la misma que la utilizada en el funcional M11,

$$E_x^{SR-M11} = \int dr \epsilon_x^{SR-LSDA}(\rho) [f_1^{SR}(w) F_x^{PBE}(s) + f_2^{SR}(w) F_x^{RPBE}(s)] \quad (2.25)$$

donde los factores  $F_x^{PBE}$  y  $F_x^{RPBE}$  fueron tomados de los funcionales PBE<sup>92</sup> y RPBE<sup>93</sup>, y fueron propuestos originalmente por Chai y Head-Gordon<sup>94</sup>. La variable  $s$  es el gradiente de densidad reducido

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{1/3}} \quad (2.26)$$

$w$  es una variable reducida de la densidad de energía cinética de un gas uniforme de electrones ( $\tau^{UEG}$ )

$$w = \frac{(\tau^{UEG}/\tau) - 1}{(\tau^{UEG}/\tau) + 1}, -1 \leq w \leq 1 \quad (2.27)$$

$$\tau^{UEG} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3} \quad (2.28)$$

la densidad de energía cinética se define como

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n |\nabla\psi_i|^2 \quad (2.29)$$

El término de corrección de energía de dispersión se incluye en el funcional LSDA

$$\epsilon_x^{SR-LSDA} = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\rho^{4/3}G(\alpha) \quad (2.30)$$

La parte de largo alcance se calcula como

$$E_x^{LR-M11} = \int dr \epsilon_x^{LR-LSDA}(\rho) [f_1^{LR}(w) F_x^{PBE}(s) + f_2^{LR}(w) F_x^{RPBE}(s)] \quad (2.31)$$

donde

$$\epsilon_x^{LR-LSDA} = \epsilon_x^{LSDA} - \epsilon_x^{SR-LSDA} = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\rho^{4/3}(1 - G(\alpha)) \quad (2.32)$$

y

$$\alpha = \frac{\omega}{2(6\pi^2\rho)^{1/3}} \quad (2.33)$$

donde  $\omega$  es el parámetro que corrige el problema de dispersión en este funcional.

La correlación del funcional M11L es similar a los funcionales M08 y M11:

$$E_c^{M11L} = \int dr \rho \epsilon_c^{LSDA}(\rho) f_3(w) + \int dr \rho H^{PBE}(\rho, s) f_4(w) \quad (2.34)$$

Las funciones  $f$  son un conjunto de constantes que ajustan el funcional. La optimización se llevó acabo ajustando los factores  $f$  minimizando una función de prueba dada por

$$\begin{aligned} F = & w_1 R(SB1AE97) + w_2 R(SRMBE13) + w_3 R(LB1AE12) + w_4 R(MRBE10) \\ & + w_5 R(IsoL6/11) + w_6 R(IP13/03) + w_7 R(EA13/03) + w_8 R(PA8/06) \\ & + w_9 R(ABDE4/05) + w_{10} R(ABDEL8) + w_{11} R(HC7/11) + w_{12} R(\pi TC13) \\ & + w_{13} R(HTBH38/08) + w_{14} R(NHTBH38/08) + w_{15} R(NCCE31/05) + w_{16} R(DC10) \\ & + w_{17} R(AE17) + w_{18} R(SSLC15) \end{aligned} \quad (2.35)$$

donde  $w_n$  son pesos y R(D) es error absoluto de la base.

## 2.5. Corrección de dispersión para el funcional BPW91

Para el funcional BPW91 fue utilizada la correccion de dispersión propuesta por Grimme<sup>60</sup> en el 2006. La correccion de dispersión se calcula con la siguiente ecuación

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} - s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (2.36)$$

$N_{at}$  es el numero de átomos en el sistema,  $C_6^{ij}$  es el coeficiente de dispersión para un par de átomos  $ij$ ,  $s_6$  es un parámetro global de escalamiento y depende del funcional usado y  $R_{ij}$  es la distancia interatomica. La función de amortiguamiento esta dada por

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r-1)}} \quad (2.37)$$

donde  $R_r$  es la suma de los radios atómicos de van der Waals. Los coeficientes  $C_6^{ij}$  están definidos como la media geométrica de los coeficientes atómicos  $C_6$

$$C_6^{ij} = (C_6^i C_6^j)^{1/2} \quad (2.38)$$

# Capítulo 3

## Metodología

La teoría de los funcionales de la densidad (DFT) es utilizada para realizar estos estudios. Los funcionales BPW91<sup>51,52</sup> y M11L<sup>53</sup> son utilizados en conjunto con las bases gaussianas 6-311++G(2d,2p)<sup>54-57</sup> y Def2TZVP<sup>58</sup>. El funcional GGA BPW91 da buenos resultados para metales de transición y compuestos organometálicos metal-benceno<sup>25-29,59</sup>. Este funcional resulta de mezclar el funcional de intercambio de Becke (B88)<sup>51</sup> y el funcional de correlación de Perdew y Wang (PW91)<sup>52</sup>. Sin embargo, hay desviaciones sustanciales en algunas propiedades electrónicas<sup>15</sup>. Recientemente, el grupo de Truhlar desarrolló funcionales de diferentes niveles de teoría dentro del marco teórico de los funcionales de la densidad. Estos funcionales fueron parametrizados con bases de datos, en su mayoría de resultados obtenidos por métodos multireferenciales de varios parámetros estructurales, electrónicos y fisicoquímicos, y también con algunas bases de datos experimentales. Se supone que el mejor funcional no híbrido para compuestos de coordinación es el funcional meta-GGA M11L<sup>53</sup>. El funcional M11L ha sido comparado previamente con otros funcionales meta-GGA y GGA y es el que presenta menores desviaciones con respecto a resultados experimentales y métodos de alto nivel basados en la función de onda. Con respecto a la base gaussiana, las bases de Ahlrichs han sido calibradas para la teoría de los funcionales de la densidad. La base Def2TZVP está muy cerca del límite de la base para DFT<sup>58</sup>. Mientras que la base 6-311++G(2d,2p) ha sido ampliamente utilizada y presenta un excelente desempeño<sup>25-29,59</sup>.

Las interacciones no covalentes se trataron por medio de la segunda versión de la correc-

ción Grimme (DFT-D2)<sup>60</sup>. Esta corrección solo será utilizada para el funcional BPW91 y el método será nombrado BPW91-D2. El funcional M11L no necesita esta corrección, este funcional incluye una corrección de dispersión<sup>53</sup>.

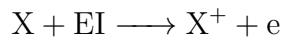
Se utilizó el programa de química computacional gaussian 09<sup>61</sup> para efectuar todos los cálculos. Un estricto criterio de convergencia fue usado para la energía total; minimizada hasta  $10^{-8}$  unidades atómicas. Sin imponer restricciones de simetría y para diferentes configuraciones de espín, varias estructuras posibles para cada sistema fueron totalmente optimizadas con un criterio de convergencia de  $10^{-5}$  para la fuerza. Una malla ultrafina fue usada para esos pasos y para la estimación de las frecuencias vibracionales, la cual fue realizada bajo la aproximación armónica para todas las geometrías optimizadas. Con esta metodología se buscan las regiones de mínima energía de la superficie de energía potencial para cada complejo neutro y cargado. Así que los estados reportados son verdaderos mínimos locales ya que éstos sólo tienen frecuencias positivas. Las cargas reportadas se obtuvieron con el análisis de poblaciones por NBO<sup>62</sup>, con esta aproximación se hizo una estimación de la distribución de carga de cada especie. La evolución de la geometría durante el proceso de optimización y los orbitales moleculares, son analizadas usando los paquetes GaussView y Chemcraft.

También se debe de mencionar que la precisión de la teoría de los funcionales de la densidad tratando sistemas de metales de transición tiene limitaciones, debido a que sus estados de espín se encuentran energéticamente cercanos. Este problema ha sido discutido extensivamente en la literatura<sup>63</sup>. Es suficiente mencionar que los cálculos basados en DFT-GGA<sup>20</sup> en metales de transición 3d que interactúan con una molécula de benceno han dado como resultado geometrías, longitudes de enlace, y energías de disociación que concuerdan con cálculos CCSD y CCSD(T) (método coupled cluster con interacciones dobles y excitaciones triples no iterativas) y con experimentos<sup>11,64</sup>. Se sabe que este método sobrestima las energías de disociación de dímeros metálicos y el error tiende a disminuir conforme se incrementa el número de electrones 3d, por lo tanto, se espera que los errores en las energías de disociación no sean tan significativos<sup>65</sup>. Otra ventaja del funcional BPW91 es que proporciona una aproximación que concuerda con los resultados experimentales para las energías de disociación de dímeros metálicos y su error con respecto al experimento al

igual que las energías de disociación disminuye al aumentar el número de electrones 3d<sup>65</sup>.

La remoción o adición de un electrón fue hecha para cada uno de los estados de mínima energía de cada compuesto neutro, los cuales, después de la optimización, permitieron la estimación de las energías de ionización adiabáticas, afinidades electrónicas adiabáticas, el espectro infrarrojo de los iones y las densidades de estados de algunas especies. Las densidades de estado fueron obtenidas para compararlas con los espectros fotoelectrónicos experimentales disponibles. Los datos para graficar las densidades de estado fueron obtenidos con el programa Multiwfn 3.3.7<sup>66</sup>.

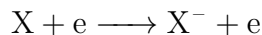
La energía de ionización, EI, es la energía necesaria para remover el electrón más débilmente unido, en la capa de valencia, en un átomo o molécula para formar un catión:



X es cualquier átomo o molécula con la capacidad de ser ionizado y  $e$  representa el electrón removido. En una molécula existen dos tipos de energías de ionización: la energía de ionización vertical y la energía de ionización adiabática. La energía de ionización vertical es la energía para remover un electrón al no haber un relajamiento estructural en el catión. La energía de ionización adiabática es la mínima cantidad de energía requerida para remover un electrón de una molécula neutra, es la diferencia de energía entre los estados vibracionales basales de la molécula neutra y la ionizada. Las energías de ionización reportadas en esta tesis son adiabáticas y se calcularon con la siguiente ecuación:

$$EI = E(TM_n^+(C_6H_6)_m) - E(TM_n(C_6H_6)_m)$$

La afinidad electrónica, AE, es la energía liberada cuando una molécula en su estado neutro absorbe un electrón para formar un ion negativo de carga = -1:



De manera análoga a la energía de ionización, la afinidad electrónica adiabática mide la diferencia entre la energía molécula aniónica y la energía de la molécula neutra, en sus estructuras de mínima energía; mientras que la afinidad electrónica vertical, conocida como energía de desprendimiento vertical, es la energía necesaria para remover un electrón

del anión sin permitir un relajamiento estructural en la molécula neutra. Las afinidades electrónicas calculadas en esta tesis son adiabáticas y se calcularon con la siguiente ecuación:

$$AE = E(\text{TM}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m) - E(\text{TM}_n^-(\text{C}_6\text{H}_6)_m)$$

Las energías de disociación estudiadas en esta disertación se definen como la energía necesaria para separar una sola molécula de benceno de un cúmulo  $\text{MT}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  y se calcularon de la siguiente manera:

$$D_0 = E(\text{TM}_n^x(\text{C}_6\text{H}_6)_m) - E(\text{TM}_n^x(\text{C}_6\text{H}_6)_{m-1}) - E(\text{C}_6\text{H}_6)$$

Donde  $x$  es la carga de la molécula o átomo. Hay que aclarar que todas las energías utilizadas para hacer las estimaciones de  $AE$ ,  $EI$ , y  $D_0$  incluyen una corrección del punto cero de energía (ZPE).

# Capítulo 4

## Compuestos organometálicos

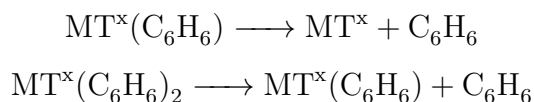
### $MT(C_6H_6)_m$ , $MT = Fe, Co, Ni$

En la primera parte de este trabajo se estudió la interacción entre moléculas de benceno y los átomos metálicos neutros y cargados de hierro, cobalto y níquel, y los conformeros del dímero de benceno. Se determinó la primera esfera de coordinación para estos átomos metálicos y se estudiaron las interacciones que estabilizan a una molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación.

#### 4.1. Comparación de los funcionales BPW91 y M11L.

En un primer paso se realizaron estimaciones de las energías de disociación de compuestos  $MT(C_6H_6)_m$   $MT = Fe, Co, Ni$ , para hacer una comparación sistemática entre dos bases gaussianas triple  $\zeta$  y dos funcionales de diferente nivel de teoría. Los funcionales GGA BPW91 y meta-GGA M11L son utilizados en conjunto con las bases gaussianas 6-311++G(2d,2p) y Def2TZVP. Es importante recordar que el funcional M11L fue optimizado con 18 bases de datos<sup>67</sup> y que algunas de ellas incluyen energías de ionización (IP21), energías de enlace metálico (SRMBE13, MRBE10), energías de enlaces no covalentes (NCCE31/05). Además, se ha reportado que M11L es uno de los funcionales meta-GGA por el que se obtiene un error promedio menor a otros funcionales meta-GGA y GGA<sup>67</sup>. Por otro lado, se han estudiado cúmulos de hierro<sup>59</sup> y óxidos metálicos<sup>63</sup> con el funcio-

nal BPW91, este funcional predice con mayor precisión los resultados experimentales que B3LYP. En esos dos estudios se concluye que el funcional B3LYP debe de ser evitado para estos sistemas debido a que éste presenta una mayor desviación respecto a los resultados experimentales, incluso en el estudio de óxidos metálicos que solamente se incluye un átomo metálico se obtienen desviaciones considerables. El funcional M11L solo se calibró con algunos dímeros metálicos<sup>67</sup>. Por esta razón, probablemente el funcional BPW91 supera al funcional M11L en sistemas que involucran cúmulos metálicos. Sin embargo, en esta sección solo son estudiadas las interacciones metal-ligante y de dispersión. Por lo tanto, los dos funcionales son buenos candidatos para el estudio de estos sistemas. En la tabla 4.1 se muestran las energías de disociación de las especies  $MT(C_6H_6)_{1,2}$  y para el estado basal del dímero de benceno. Las reacciones de disociación son las siguientes:



$x$  es la carga total de la molécula ( $x = 1, 0, -1$ ). Los resultados obtenidos por bases 6-311++G(2d, 2p) y Def2TZVP son muy similares. En los sistemas de tres moléculas de benceno, la energía de disociación del dímero de benceno es un factor crucial, un cambio mínimo en este parámetro podría producir cambios significativos en las estructuras de mínima energía. Este parámetro es un factor decisivo para la selección de la base. Las mejores estimaciones para la energía de disociación del dímero de benceno se obtienen con los métodos M11L/Def2TZVP y BPW91/6-311++G(2d,2p), 0.059 y 0.065 eV, los cuales concuerdan con una determinación experimental reciente,  $0.067 \pm 0.01$  eV<sup>68</sup>. Un caso especial, en el cual la energía de disociación presenta una desviación muy grande con respecto al resultado experimental es en la molécula de  $Co(C_6H_6)$ . La energía de disociación determinada experimentalmente es de 0.34 eV, esta energía es muy pequeña a comparación de otros sistemas metal-benceno. El método M11L/Def2TZVP obtuvo el valor más cercano (0.23 eV) al resultado experimental (0.34 eV). Estos factores ayudaron a seleccionar la base Def2TZVP para el funcional M11L. La base 6-311++G(2d,2p), que no difiere significativamente de las predicciones de la base Def2TZVP en la mayoría de los casos, fue seleccionada para el funcional BPW91.



Tabla 4.1: Energías de disociación, en eV, de los compuestos organometálicos  $MT(C_6H_6)_{1,2}$  y del dímero de benceno

M	BPW91-D2/ 6-311++G(2d,2p)	BPW91/ DefTZVP	M11L/ 6-311++G(2d,2p)	M11L/ DefTZVP	Teoría		Experimento
					M11L/ DefTZVP	Teoría	
$Fe(C_6H_6)$	3	1.63	1.93	1.82	1.42	1.71 <sup>a</sup>	>0.7 <sup>a</sup>
$Fe^+(C_6H_6)$	4	3.00	3.21	2.63	2.39 (M=2)	3.28 <sup>a</sup> , 2.22 <sup>d</sup> , 2.46 <sup>d</sup>	2.15 ± 0.10 <sup>b</sup> , 2.38 ± 0.22 <sup>f</sup>
$Fe^-(C_6H_6)$	4	1.70	1.55	1.05	0.76	—	—
$Co(C_6H_6)$	2	1.49	1.42	0.13 (M=4)	0.23 (M=4)	1.83 <sup>a</sup>	0.34 <sup>a</sup>
$Co^+(C_6H_6)$	3	3.56	3.53	2.06	2.03	3.91 <sup>a</sup> , 2.71 <sup>d</sup>	2.65 ± 0.11 <sup>b</sup>
$Co^-(C_6H_6)$	3	0.86	0.62	0.26	0.26	—	—
$Ni(C_6H_6)$	1	1.62	1.68	0.90	0.94	1.70 <sup>a</sup> , 1.22 <sup>e</sup>	0.87-1.30 <sup>a</sup>
$Ni^+(C_6H_6)$	2	3.32	3.30	2.54	2.52	3.26 <sup>a</sup> , 2.57 <sup>d</sup> , 2.57 <sup>e</sup>	2.52 ± 0.11 <sup>b</sup>
$Ni^-(C_6H_6)$	2	0.29	0.35	0.22	0.20	—	—
$Fe(C_6H_6)_2$	3	1.43	1.44	0.92	0.93	1.71 <sup>a</sup>	—
$Fe^+(C_6H_6)_2$	2	2.79	2.77	2.20	2.46	3.28 <sup>a</sup>	1.94 ± 0.17 <sup>b</sup>
$Fe^-(C_6H_6)_2$	2	1.63	1.79	1.05	1.23	—	—
$Co(C_6H_6)_2$	2	1.68	1.68	1.59	1.49	0.42 <sup>a</sup>	1.71 <sup>a</sup>
$Co^+(C_6H_6)_2$	3	2.21	2.21	1.69	1.63	1.97 <sup>a</sup>	1.73 ± 0.11 <sup>b</sup>
$Co^-(C_6H_6)_2$	1	2.16	2.39	1.65	1.81	—	—

Continúa en la próxima página

Tabla 4.1 – continuación de la página anterior

M	BPW91-D2/ 6-311++G(2d,2p)	BPW91/ Def2TZVP	M11L/ 6-311++G(2d,2p)	M11L/ Def2TZVP	Teoría <sup>a, d, e</sup>	Experimento
$Ni(C_6H_6)_2$	1	1.56	1.58	1.12	0.02 <sup>a</sup> , 1.40 <sup>e</sup>	
$Ni^+(C_6H_6)_2$	2	2.00	2.00	1.42	1.46 <sup>a</sup> , 1.91 <sup>e</sup>	$1.52 \pm 0.12^b$
$Ni^-(C_6H_6)_2$	2	1.36	1.89	0.76		
$(C_6H_6)_2$	1	0.065	0.061	0.059	0.123 <sup>g</sup> , 0.107 <sup>h</sup>	$0.067 \pm 0.01^c$

<sup>a</sup>Referencia 21

<sup>b</sup>Referencia 11

<sup>c</sup>Referencia 68

<sup>d</sup>Referencia 24

<sup>e</sup>Referencia 22

<sup>f</sup>Referencia 19

<sup>g</sup>Energía obtenida a nivel de teoría CCSD(T)/CBS sin incluir la corrección de energía del punto cero<sup>69</sup>

<sup>h</sup>Estimación de la energía de disociación del dímero de benceno incluyendo la corrección de energía del punto cero y las excitaciones cuádruples a nivel de teoría coupled cluster<sup>69</sup>

En base a los resultados obtenidos en esta primera etapa son estudiadas, mediante los métodos BPW91/6-311++G(2d,2p) y M11L/Def2TZVP, las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos organometálicos  $MT^x(C_6H_6)_m$ ,  $MT = Fe, Co, Ni$ ;  $x = -1, 0, +1$ ;  $m = 1, 2, 3$ .

## 4.2. Dímero de benceno

El dímero de benceno presenta dos conformaciones estructurales de mínima energía: la paralela desplazada (PD) y T inclinada (tT) (Figura 4.1). La estabilidad relativa del dímero de benceno entre los isómeros PD y tT ha sido el objetivo de muchos estudios. El grupo de Klemperer fue pionero en el estudio del dímero de benceno<sup>70</sup>, seguido de Schlag y otros<sup>70-83</sup>, algunos de estos estudios sugieren que el dímero de benceno en forma T parece estar más favorecido energéticamente. Sin embargo, en otros estudios la forma paralela desplazada estaba también presente<sup>75</sup>. Por otro lado, en cristales, los anillos aromáticos se presentan más frecuentemente en la forma paralela desplazada que en la forma T.

El grupo de Kwang estudió el dímero de benceno<sup>69</sup>. Examinaron la superficie de energía potencial con respecto a todos los posibles grados de libertad. Cierta número de estructuras con diferentes simetrías fueron optimizadas mediante MP2 convencional y MP2 con la resolución de la identidad (RI) usando la base consistente en correlación de Dunning aug-cc-pVDZ. Con estas geometrías optimizadas con corrección de BSSE, se obtuvieron las energías relativas y energías de disociación de todos los conformeros a nivel MP2-RI con diferentes bases (aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ). Y con CCSD(T) con las bases aug-cc-pVDZ y aug-cc-pVTZ. Las estructuras más estables a estos niveles de teoría, como se esperaba, fueron la PD y la tT. El método MP2-RI sobrestima considerablemente la energía de disociación del dímero de benceno, predice una energía de disociación de 4.93 kcal/mol para el isómero PD y una energía de 3.72 kcal/mol para el dímero de benceno de geometría tT. Mientras que con CCSD(T) se predice una energía de 2.62 kcal/mol para la geometría PD y una energía de 2.84 para la geometría tT. Ellos estiman que la energía corregida incluyendo la corrección de energía en el punto cero (ZPE) y las excitaciones cuádruples para los conformeros tT/PD en el nivel de teoría de cúmulos acoplados,

CCSDT(Q), sería de 2.46/2.35 kcal/mol. En el presente trabajo son estudiadas las geo-

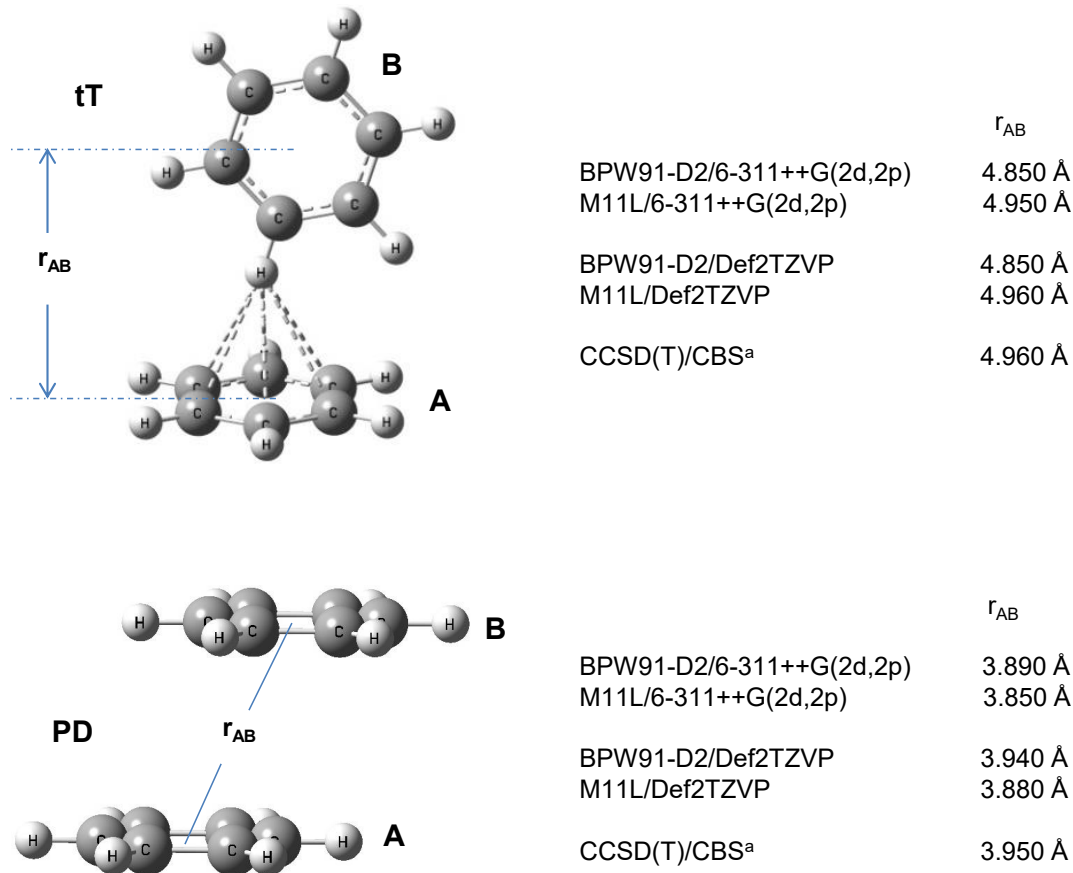


Figura 4.1: Conformeros basales para el dímero de benceno con el funcional M11L/Def2TZVP.

metrías y energías de disociación del dímero de benceno en sus dos conformaciones. El funcional BPW91 predice que el isómero tT es ligeramente más estable que el isómero PD, mientras que el funcional M11L predice lo opuesto, la diferencia de energía entre estos dos conformeros es despreciable en ambos funcionales (0.6 kcal/mol para BPW91/6-311++G(2d,2p) y 0.1 kcal/mol para M11L/Def2TZVP). Es razonable que el funcional M11L prediga esta degeneración en energía, en la base de datos NCCE31/05 con la que fueron ajustados los pesos en la función de prueba de este funcional, la energía de disociación de los isómeros PD y tT es la misma. En esa base de datos utilizaron resultados obtenidos por el método multiconfiguracional MC-QCISD/3. Una observación importante es que la energía de disociación aumenta al incrementar el nivel de la base, por ejemplo al

nivel de teoría CCSD(T) al pasar de una base triple  $\zeta$  a una base completa (CBS) aumenta un 5 % la energía del tT y un 13 % la energía del conformero PD. Si se incrementara el tamaño de la base usada en los funcionales se esperaría un aumento en la energía  $D_0$ . Sin embargo, un aumento en la calidad de la base hubiera dificultado el presente estudio debido a la gran cantidad de compuestos organometálicos estudiados.

Las energía de disociación obtenida para el dímero de benceno por el funcional M11L es 1.4 kcal/mol, y el método BPW91/6-311++G(2d,2p) predice una energía de 1.5 kcal/mol. Experimentalmente, Ohshima<sup>68</sup> determinó una energía de disociación de  $1.55 \pm 0.23$  kcal/mol lo cual empata con los resultados obtenidos por ambos funcionales. Existen otras determinaciones experimentales de la energía de disociación del dímero de benceno, lo que tienen en común es una alta incertidumbre experimental, por ejemplo el grupo de Hui determinó una energía de 2.4 kcal/mol con un error de 0.4 kcal/mol<sup>76</sup>.

Otro parámetro importante es la distancia del dímero de benceno. Esta distancia también ha sido determinada experimentalmente por Gutowsky y Arunan<sup>75</sup>, por microondas se obtuvo que la distancia entre los centros de las moléculas de benceno es 4.96 Å. Este resultado concuerda con los resultados de M11L/Def2TZVP y CCSD(T)/CBS. Por otro lado, la distancia del isómero PD obtenida por BPW91/6-311++G(2d,2p) se acerca más a la del método CCSD(T)/CBS.

### 4.3. Propiedades estructurales de los estados de mínima energía de los compuestos organometálicos $MT(C_6H_6)$

Los estados de mínima energía de los compuestos organometálicos  $MT^x(C_6H_6)$ ,  $MT = Fe, Co, Ni$  ( $x = -1, 0, +1$ ), se muestran en la figura 4.2, esas estructuras son obtenidas mediante el funcional M11L. El enlace del átomo metálico con la molécula de benceno produce dos tipos de distorsiones en la molécula de benceno: hay cambios en las distancias C–C, y el anillo de benceno se desvía de la planaridad. Por ejemplo, el anillo de benceno en  $Ni^+(C_6H_6)$  está distorsionado, cuatro átomos de carbono se encuentran en un plano,

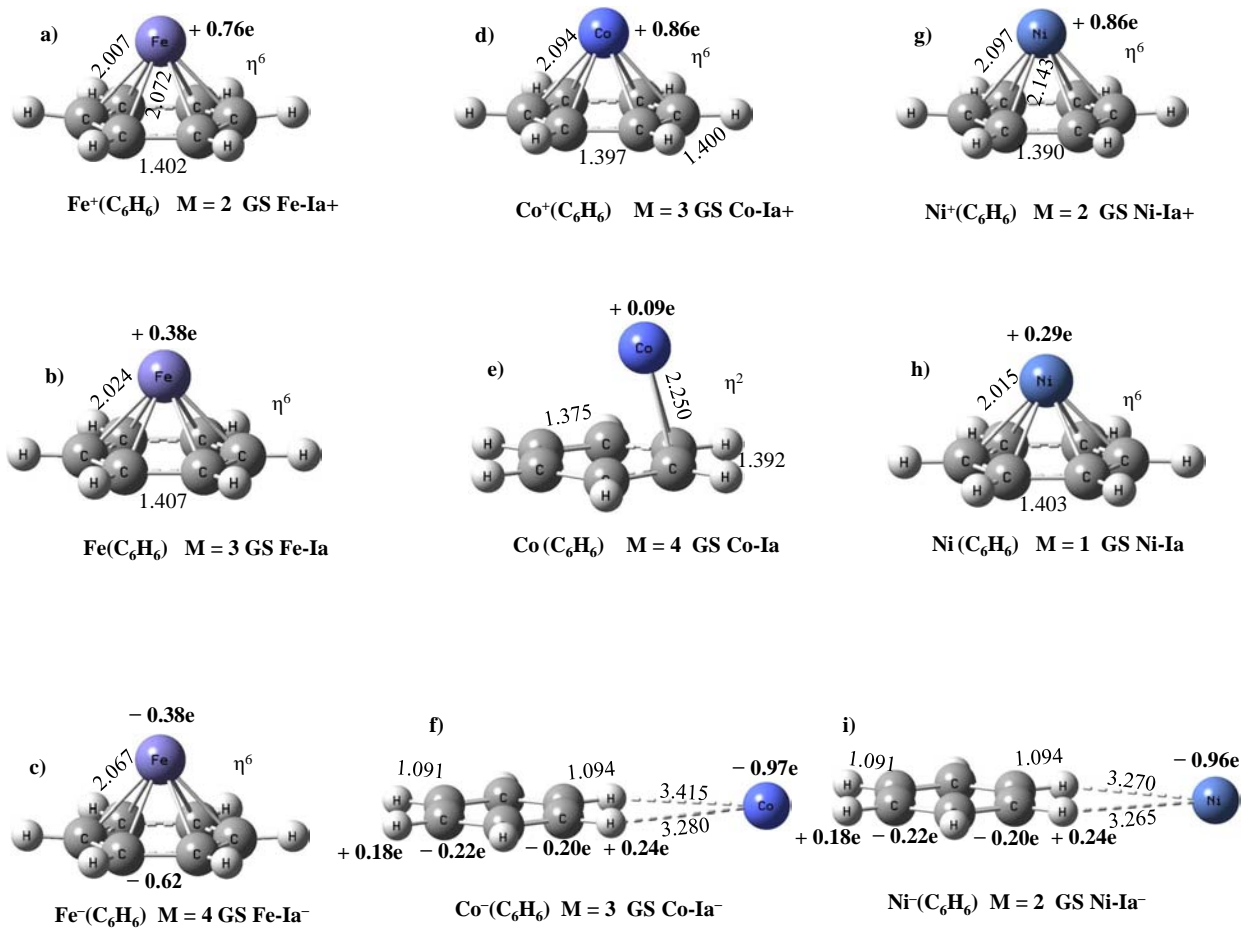


Figura 4.2: Estructuras de mínima energía para los compuestos organometálicos neutros y cargados  $MT(C_6H_6)$  del funcional M11L/Def2TZVP. En esta figura y las siguientes, las longitudes de enlace se indican en Å y las cargas NBO en electrones.

En las estructuras de  $Ni^+(C_6H_6)$  y  $Ni(C_6H_6)$ , sus distancias níquel-carbono son más largas (2.143 Å), y los otros dos átomos de carbono están fuera de ese plano siendo estas distancias Ni-C más cortas (2.097 Å). Este tipo de estructura se observa también en  $Fe^+(C_6H_6)$ . Debido a la geometría del compuesto  $Co(C_6H_6)$ , la distorsión en la molécula de benceno solamente se puede medir con los ángulos diédricos entre los diferentes planos que se forman en ésta, los ángulos diédricos son de 176 grados. En las estructuras restantes, la molécula de benceno es plana, solamente se distorsiona en el mismo plano (las distancias C-C cambian respecto a las del benceno puro). Estas distorsiones se deben a la ocupación de los electrones en los orbitales 3d en el átomo metálico, en los compuestos neutros  $Fe(C_6H_6)$  y  $Ni(C_6H_6)$  los orbitales

$3d_{yz}$  y  $3d_{xz}$  son degenerados y están igualmente ocupados; NBO predice ocupaciones de 1.083e para los orbitales  $3d_{yz}$  y  $3d_{xz}$  del compuesto  $Fe(C_6H_6)$  y 1.956e para los orbitales  $3d_{yz}$  y  $3d_{xz}$  de  $Ni(C_6H_6)$ . Al remover un electrón se crea una degeneración por el hueco generado y por consecuencia hay una distorsión en los cationes. Esto es conocido como el efecto Jahn-Teller que establece: “todas las configuraciones nucleares son inestables para un estado electrónico degenerado orbitalmente”<sup>84</sup>. El método BPW91-D2 predice también una estructura tipo bote para  $Ni^+(C_6H_6)$ . Además, también produce una coordinación  $\eta^6$  para la molécula neutra  $Ni(C_6H_6)$ , con una estructura plana para el anillo de benceno. Aunque el funcional BPW91 concuerda con la geometría para  $Fe(C_6H_6)$ , no produce una estructura tipo bote para  $Fe^+(C_6H_6)$ . Los estados de espín del estado basal de la molécula  $Fe(C_6H_6)$  que predicen estos funcionales son diferentes; los funcionales BPW91-D2 y M11L predicen un cuádruplete y un doblete, respectivamente. En el cuádruplete de  $Fe(C_6H_6)$ , los orbitales  $3d_{yz}$  y  $3d_{xz}$  están igualmente ocupados, por esta razón no se observa distorsión con el funcional BPW91-D2. La distorsión del plano de la molécula de benceno tiene una consecuencia en el espectro infrarrojo, en las estructuras planas solo se observa una frecuencia en la región del estiramiento C-H. Mientras que cuando se distorsiona la molécula de benceno se observan dos frecuencias, una está asociada a los carbonos más cercanos al centro metálico y las restantes se deben a los carbonos más distantes al átomo metálico. Por lo tanto, se predice que en el experimento se observen dos picos para el  $Fe^+(C_6H_6)$  y un pico para  $Co^+(C_6H_6)$ .

Como se puede ver en la figura 4.2, el funcional M11L predice estructuras planas, aquí el metal forma enlaces débiles con los átomos de hidrógeno de la molécula de benceno para el estado basal de los aniones  $Co^-(C_6H_6)$  y  $Ni^-(C_6H_6)$ . Los isómeros  $Co^-(C_6H_6)$  y  $Ni^-(C_6H_6)$   $\eta^6$  coordinados se encuentran a energías más altas, 13.1 kcal/mol y 3.6 kcal/mol, respectivamente. Mientras el funcional BPW91-D2 predice que las estructuras  $\eta^6$  son de menor energía que las planas. Esta discrepancia se debe a que el funcional BPW91-D2 sobrestima la energía de unión metal-ligante a comparación del funcional M11L.

Para el catión, neutro y anión los estados de espín de mínima energía de  $Fe(C_6H_6)$  detectados fueron  $M = 2$ ,  $M = 3$  y  $M = 4$ , respectivamente; donde  $M$  es la multiplicidad, definida como  $M = 2S + 1$ , siendo  $S$  el espín total del sistema. Para las especies cargadas

de  $Co(C_6H_6)$  fueron obtenidos tripletes y cuadruplete para el neutro. Las especies de níquel siempre son de la multiplicidad mínima, singulete para el neutro y dobletes para el anión y catión. Fueron encontradas diferencias entre el método BPW91-D2 y M11L en  $Fe^+(C_6H_6)$  y  $Co(C_6H_6)$ ; el funcional M11L indica que sus estados de espín es  $M = 2$  y  $M = 4$ , mientras que BPW91-D2 predice un cuadruplete y doblete, respectivamente.

En la figura 4.2 se muestran algunos valores NBO de cargas de los compuestos organometálicos  $MT(C_6H_6)$ . El electrón se remueve principalmente de los metales en las especies  $MT(C_6H_6)$ , como se muestra en las figuras 4.2a, 4.2d, 4.2g, la mayor parte de la carga positiva se encuentra en los metales. Un detalle importante es la carga de  $Co(C_6H_6)$ , en éste solo una pequeña cantidad de carga es transferida a la molécula de benceno, esto es un indicio de que no hay enlace covalente entre el cobalto y la molécula de benceno y que podría ser una interacción de dispersión. En los aniones  $Ni^-(C_6H_6)$  y  $Co^-(C_6H_6)$ , el electrón es absorbido por el átomo metálico. En la figura 4.2f y 4.2i se presentan algunas cargas obtenidas por NBO para la molécula de benceno, se puede apreciar que la carga negativa se distribuye al lado opuesto del sitio donde se une el metal, mientras que los átomos de hidrógeno del sitio de unión metal-benceno tienen una carga positiva mayor que la de los del lado opuesto. Por lo tanto, la interacción metal-benceno en los aniones  $Ni^-(C_6H_6)$  y  $Co^-(C_6H_6)$  es del tipo ión-dipolo-inducido.

#### 4.4. Propiedades estructurales de los estados de mínima energía de los compuestos organometálicos $MT(C_6H_6)_2$

Al agregar una molécula de benceno extra a las moléculas  $MT(C_6H_6)$  da como resultado las geometrías mostradas en la figura 4.3. Se debe resaltar que la repulsión electrostática juega un papel importante en las estructuras de mínima energía de  $MT(C_6H_6)_2$ . En estas especies cargadas y neutras, las moléculas de benceno se enlazan al átomo metálico de forma que se minimiza la repulsión y se forma un número máximo de enlaces metal-carbono. Por ejemplo, la coordinación  $\eta^6 - \eta^6$  en la molécula neutra  $Fe(C_6H_6)_2$  es reducida a  $\eta^6 - \eta^2$



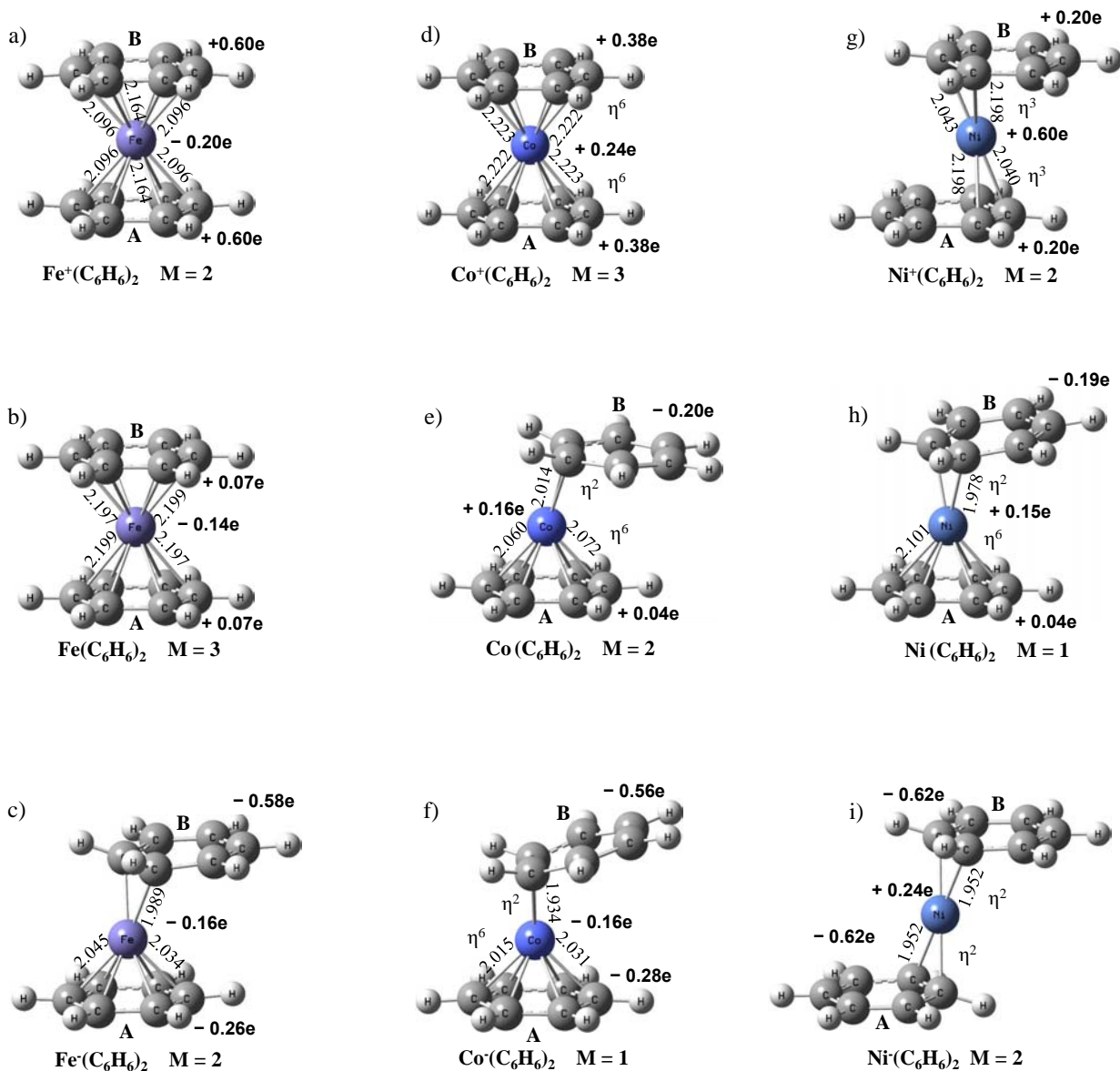


Figura 4.3: Estructuras de mínima energía para los compuestos organometálicos neutros y cargados  $MT(C_6H_6)_2$  del funcional M11L/Def2TZVP.

en el anión, ya que el electrón agregado incrementa la repulsión, siendo minimizada poniendo los electrones  $\pi$  de los ligantes lejos entre sí. Las especies  $Fe^+(C_6H_6)_2$  y  $Co^+(C_6H_6)_2$  tienen una coordinación máxima,  $\eta^6$ , para cada ligando, con la peculiaridad que en el primero las moléculas de benceno tienen geometrías tipo bote y planas en la última. Para  $Ni^+(C_6H_6)_2$  se obtuvo una coordinación  $\eta^6 - \eta^6$ . Como se puede apreciar en la figura 4.3, en los compuestos  $MT(C_6H_6)_2$  las especies de níquel tienden a una menor coordinación que

las especies de hierro y cobalto. Esto se puede deber a que los electrones 3d en el níquel están casi completamente ocupados, el átomo de níquel necesita una menor cantidad de electrones para llenar su capa de valencia, como consecuencia un menor número de enlaces es formado. Para el catión, neutro y anión de  $Fe(C_6H_6)_2$  se encontraron que los estados de espín son  $M = 2$ ,  $M = 3$  y  $M = 2$ , respectivamente. Para el anión, neutro y catión del compuesto  $Co(C_6H_6)_2$  se encontró que las multiplicidades son  $M = 1$ ,  $M = 2$  y  $M = 3$ , respectivamente. Las especies de  $Ni(C_6H_6)_2$  son de espín bajo:  $M = 1$  para el neutro y  $M = 2$  para los iones. Los mismos estados de espín de las especies  $MT(C_6H_6)_2$  se obtuvieron con el método BPW91-D2. La distribución de carga obtenida por el análisis de poblaciones NBO se muestra en la figura 4.3. Se observa una tendencia en los cationes  $MT^+(C_6H_6)_2$ ; en estos iones el sitio de níquel tiene una carga positiva de  $+0.60e$ , disminuye en cobalto ( $+0.24e$ ) y es negativa en hierro ( $-0.21e$ ).

Una distribución de carga diferente fue encontrada para los aniones  $MT^-(C_6H_6)_2$ . El electrón extra es principalmente estabilizado por las moléculas de benceno menos coordinadas, en las moléculas de benceno  $\eta^2$  fueron encontradas unas cargas de  $-0.58e$ ,  $-0.56e$ ,  $-0.62e$  para los aniones  $Fe^-(C_6H_6)_2$ ,  $Co^-(C_6H_6)_2$  y  $Ni^-(C_6H_6)_2$ , respectivamente. En los compuestos  $MT(C_6H_6)$  neutros, hay pequeñas transferencias entre el metal y la molécula de benceno. Una distribución asimétrica fue encontrada en los compuestos  $MT(C_6H_6)_2$ . Por ejemplo, en  $Co(C_6H_6)_2$  y  $Ni(C_6H_6)_2$ , los átomos de cobalto y níquel tienen cargas positivas de  $0.16e$  y  $0.15e$ , respectivamente; aquí, la carga se transfiere del metal y la molécula  $\eta^6$  coordinada a la molécula de benceno de baja coordinación ( $\eta^2$ ), estas moléculas tienen cargas negativas de  $-0.19$  y  $-0.20$ , respectivamente. En  $Fe(C_6H_6)_2$  se transfiere una carga de  $-0.14e$  al átomo de hierro, cada ligante contribuye con una carga de  $0.07e$ . Los átomos metálicos tienen una mayor capacidad para aceptar electrones que la molécula de benceno, así que se espera que la molécula de benceno transfiera carga negativa a los átomos metálicos. Sin embargo, como se aprecia en la figura 4.3, el análisis de poblaciones predice que se transfiere carga a las moléculas de benceno.

## 4.5. Propiedades estructurales de los estados de mínima energía de los cúmulos $MT(C_6H_6)_3$

### 4.5.1. Cúmulos neutros $MT(C_6H_6)_3$ , $MT = Fe, Co, Ni$ .

En los compuestos organometálicos  $MT(C_6H_6)_2$  ( $MT = Fe, Co, Ni$ ), una tercera molécula de benceno puede ser absorbida mediante fuerzas de dispersión dando como resultado las estructuras de mínima energía mostradas en las figuras 4.5, 4.6 y 4.7; es necesario mencionar que las líneas punteadas no son enlaces, estas solamente representan posibles interacciones de dispersión. Otros isómeros, que difieren en una cantidad de energía no significativa del estado de mínima energía, se reportan también para cada compuesto  $MT(C_6H_6)_3$ . Se inspeccionaron varios modos de absorción posibles de la molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación. Para el compuesto organometálico  $Fe(C_6H_6)_3$  existe una estructura tipo puente, tal que la molécula de benceno C interactúa débilmente con la molécula B (figura 4.5a), la interacción con la molécula A no es muy clara. En esta estructura la coordinación  $\eta^6 - \eta^6$  del átomo de hierro con las moléculas de benceno A y B es conservada. La distancia entre los centros de los anillos de benceno B y C (4.98 Å) es similar a la de la forma T del dímero de benceno (4.96 Å). Y la distancia entre los anillos A y C es considerablemente más larga (5.53 Å). Estos casos en los que es difícil determinar los enlaces débiles, es de gran utilidad la teoría de átomos en moléculas<sup>85</sup>. En la figura 4.4 se muestran las gráficas moleculares con algunos parámetros topológicos de la densidad electrónica de los estados basales de los cúmulos neutros  $MT(C_6H_6)_3$ . Hay interacciones débiles entre la molécula C y las moléculas A y B. Se encontraron dos PCE entre la molécula C y A y dos PCE entre la molécula C y B. En la gráfica se muestran los valores del laplaciano de la densidad electrónica ( $\nabla^2\rho$ ), estos valores positivos y pequeños indican interacciones no covalentes según la teoría cuántica de átomos en moléculas<sup>85</sup>. En un segundo isómero, la molécula C es absorbida de forma PD en la molécula de benceno A. De manera análoga, en la estructura Fe-IIIc, la molécula externa C forma un puente entre los ligantes A y B, siendo ésta de una energía ligeramente más alta que el isómero Fe-IIIb. El isómero en que la molécula de benceno C, se une a el ligando A o B, se en-

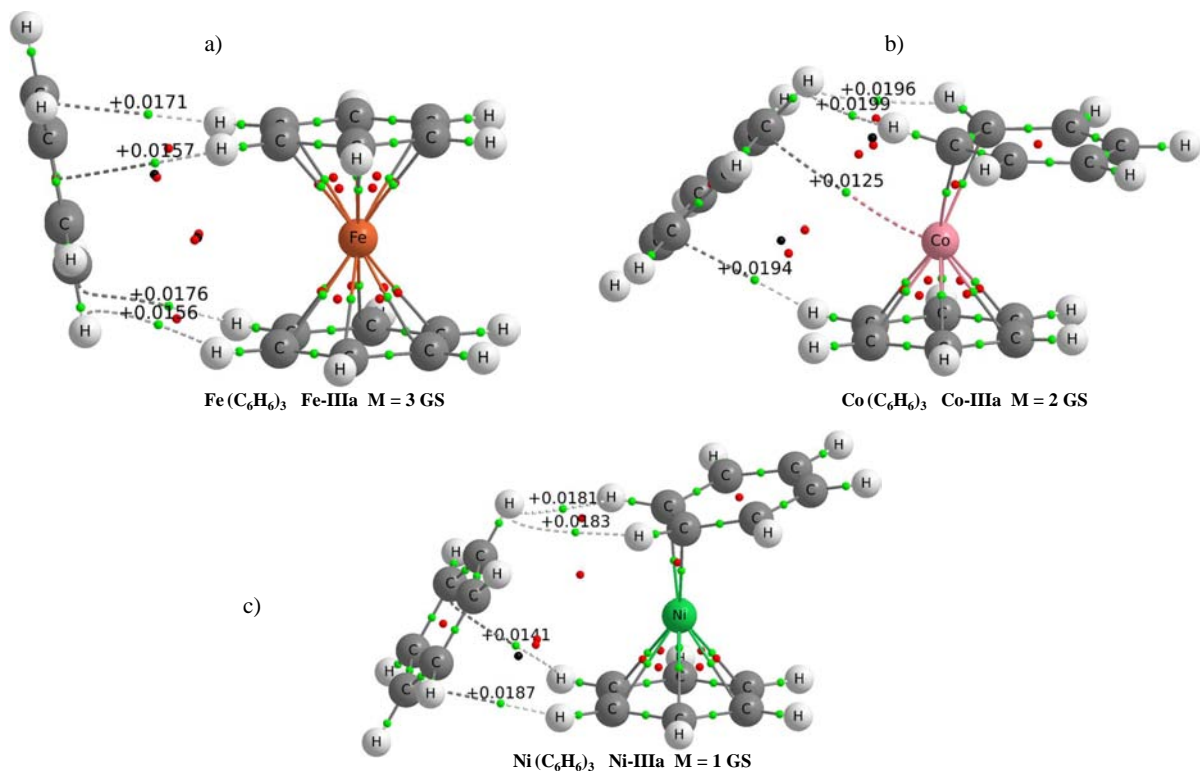


Figura 4.4: Gráficas moleculares de los estados basales de los cúmulos  $MT(C_6H_6)_3$ . Las esferas pequeñas verdes, rojas y negras representan puntos críticos de enlace, de anillo y de caja, respectivamente. Los números son valores del laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho$ .

cuenta a 1.2 kcal/mol del estado basal. Debido a estas barreras energéticas tan pequeñas entre estos isómeros la molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación podría moverse entre varios sitios alrededor del compuesto organometálico  $Fe(C_6H_6)_2$ . Al nivel de teoría M11L, la estructura de una capa fue localizada a 10.3 kcal/mol del estado basal. Con el funcional BPW91-D2 también se obtiene una estructura de dos capas para el estado de mínima energía. El funcional BPW91-D2 predice que la estructura de una capa está más cerca en energía del estado basal (3.4 kcal/mol) que el M11L. Para el compuesto organometálico  $Co(C_6H_6)_3$  también se determinó que en la estructura de mínima energía hay una molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación. Aquí la coordinación  $\eta^6 - \eta^2$  del compuesto  $Co(C_6H_6)_2$  es conservada, y las distancias son muy similares en Co-IIIa. Podría pensarse que la molécula de benceno es adsorbida de la misma forma que

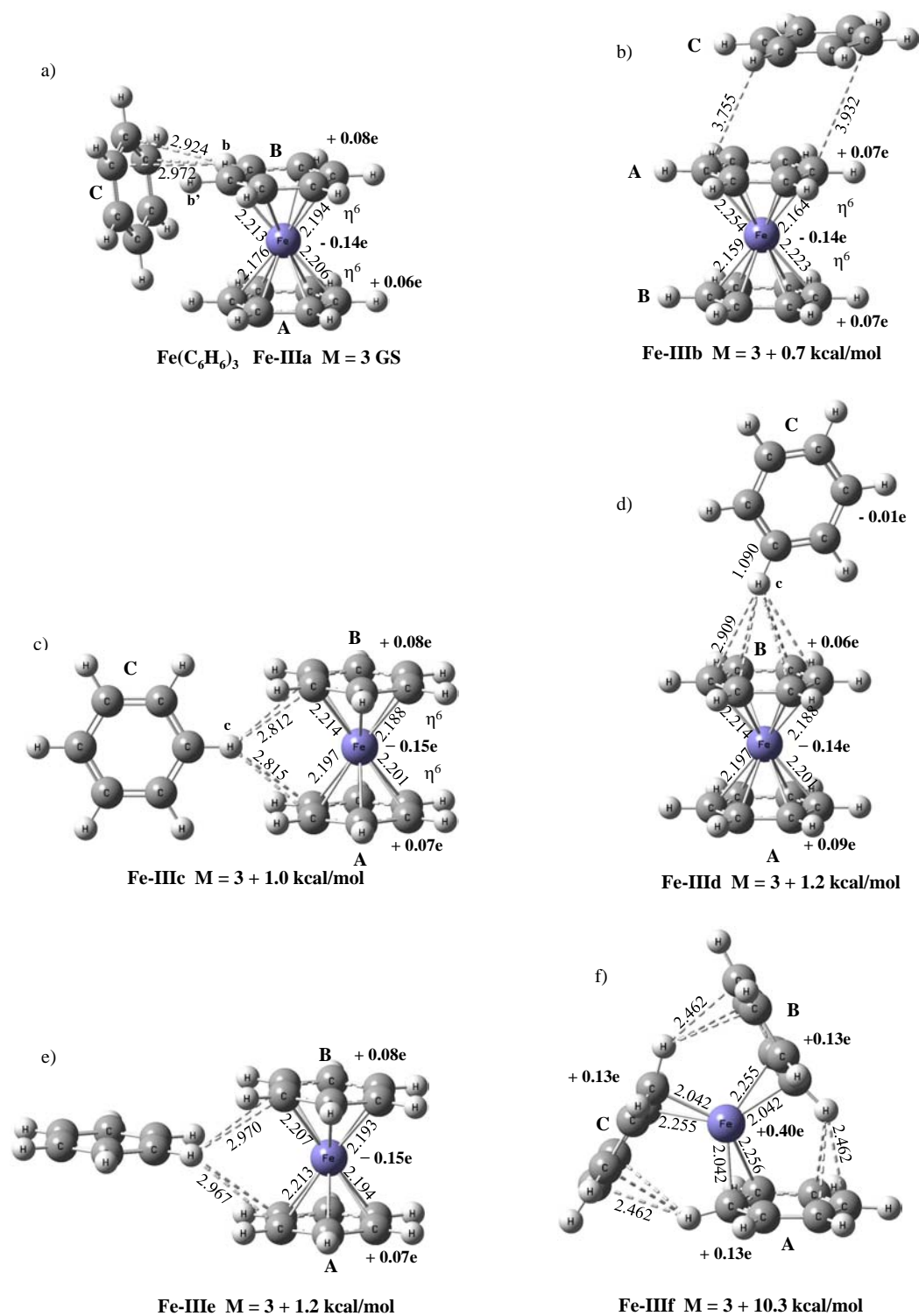


Figura 4.5: Estructuras de mínima energía para los compuestos organometálicos neutros  $Fe(C_6H_6)_3$  del funcional M11L/Def2TZVP.

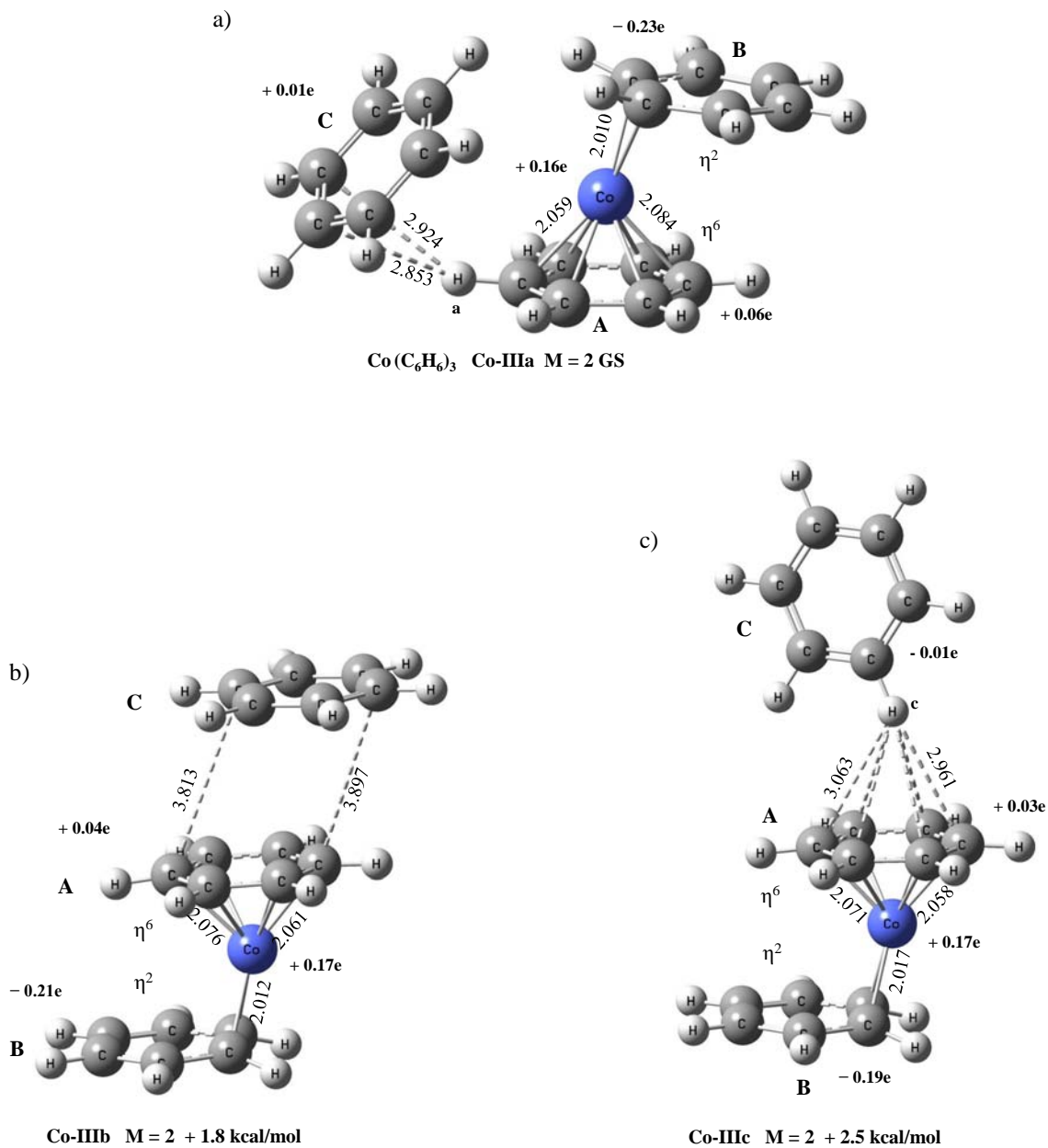


Figura 4.6: Estructuras de mínima energía para los compuestos organometálicos neutros  $Co(C_6H_6)_3$  del funcional M11L/Def2TZVP.

en el caso de hierro, sin embargo aquí hay una diferencia importante. La carga del átomo de hierro según el análisis NBO es negativa, mientras que para el cobalto es positiva. Por esta razón hay una interacción no covalente entre los electrones deslocalizados  $\pi$  de la molécula de benceno y el centro metálico de cobalto. Además, hay una interacción entre el átomo de hidrógeno cargado positivamente ( $C^{\delta-}-H^{\delta+}$ ) de la molécula de benceno A y

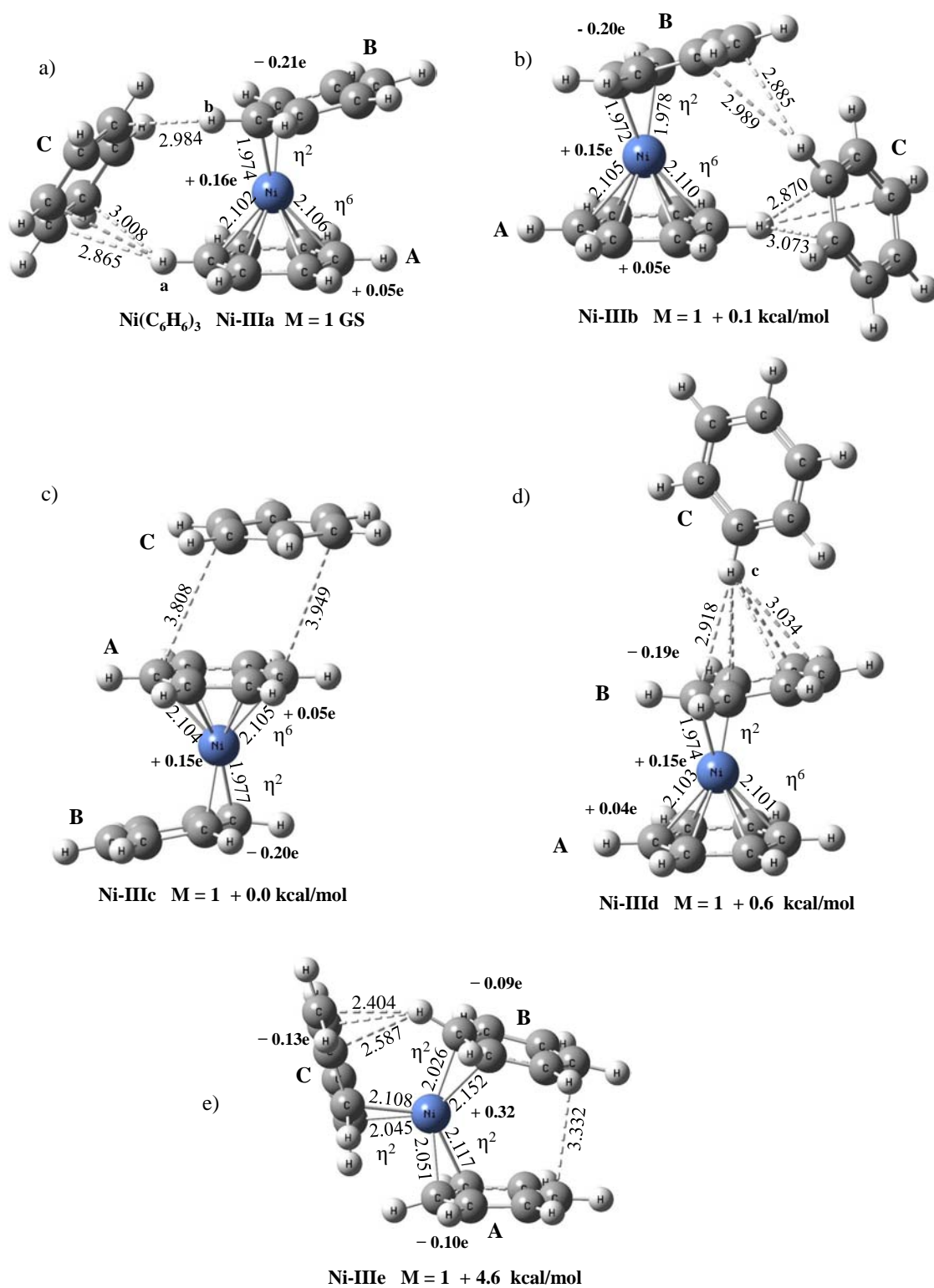


Figura 4.7: Estructuras de mínima energía para los compuestos organometálicos neutros  $Ni(C_6H_6)_3$  del funcional M11L/Def2TZVP.

los electrones  $\pi$  de la molécula C. La teoría cuántica de átomos en moléculas predice que hay una trayectoria de enlace entre el átomo de cobalto y la molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación, corroborando este hecho la hipótesis anterior. El isómero Co-IIIb, en el cual la molécula de benceno C está unida de forma paralela desplazada a la molécula con coordinación  $\eta^6$  fue localizada 1.8 kcal/mol del estado de mínima energía. La absorción de una molécula de benceno en forma tT al ligante  $\eta^6$  genera la geometría Co-IIIc, 2.5 kcal/mol más alta en energía que el estado de basal. Con el funcional BPW91-D2 también se obtiene una geometría de dos capas, de estado de espín  $M = 2$ , para el estado de mínima energía. En el estado de basal obtenido por BPW91-D2 la molécula externa se localiza ligeramente más cerca del anillo A, a comparación del método M11L.

Se encontraron tres estructuras cercanas en energía para  $Ni(C_6H_6)_3$ , estas se presentan en la figura 4.7. En el estado basal, Ni-IIIa, los átomos hidrógeno de la molécula A están cargados positivamente, por lo tanto en estas interacciones es probable que predomine la componente electrostática. Por el lado contrario, en las uniones BC, hay átomos de hidrógeno de la molécula de benceno C muy cercanos al hidrógeno  $H_b$ . En las gráficas presentadas en la figura 4.4 se puede notar que hay una o dos trayectorias de enlace entre dos átomos de hidrógeno de la misma carga. Estos enlaces son conocidos como enlaces hidrógeno-hidrógeno o simplemente enlace H–H ya han sido estudiados por la teoría de átomos en moléculas por el grupo de Bader<sup>86</sup>. La energía de estabilización de estas interacciones ayudan a explicar la sublimación de cristales moleculares orgánicos, la existencia del hidrógeno sólido y nos ayudan a entender y cuantificar las propiedades cohesivas en los cristales moleculares<sup>86</sup>. En el isómero Ni-IIIb la molécula externa está unida al compuesto organometálico  $Ni(C_6H_6)_2$  por medio de interacciones de apilamiento  $\pi$ , en este caso la energía es degenerada con el estado basal Ni-IIIa. La energía del isómero tT Ni-IIIc es ligeramente más alta. Los resultados del funcional M11L, difieren de los resultados obtenidos usando el funcional BPW91-D2. El funcional BPW91 predice que la geometría de mínima energía es una capa, aquí las estructuras de dos capas están localizadas relativamente cerca en energía, alrededor de 4 kcal/mol del estado basal. Se encontraron seis isómeros en un rango muy estrecho de energía mediante el funcional BPW19-D2 (6 kcal/mol).



### 4.5.2. Cúmulos catiónicos $MT^+(C_6H_6)_3$ , $MT = Fe, Co, Ni$ .

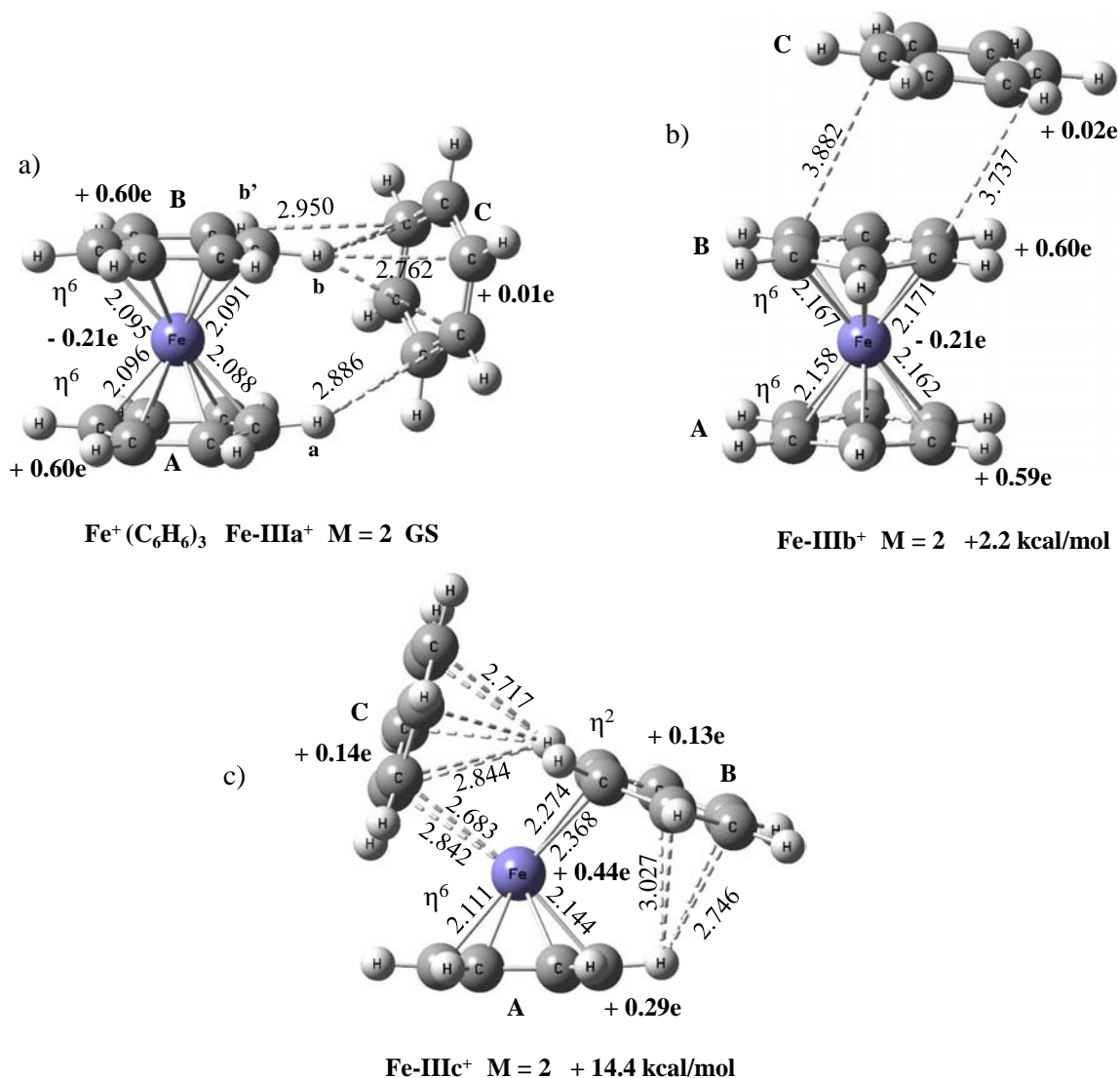


Figura 4.8: Estructuras de mínima energía para los compuestos organometálicos  $Fe^+(C_6H_6)_3$  del funcional M11L/Def2TZVP.

La remoción de un electrón de Fe-IIIa produce una geometría de dos capas para el estado basal del catión Fe-IIIa<sup>+</sup>. En el estado basal Fe-IIIa<sup>+</sup>, la carga positiva (+ 0.60e) en las moléculas de benceno A y B incrementa los momentos dipolares, dando lugar atracciones más fuertes con los electrones  $\pi$  de la molécula C. Por ejemplo, el grupo  $C^{-0.16}H_b^{-0.27}$ , que interactúa débilmente con la molécula de benceno C, tiene el enlace ligeramente más largo (1.090 Å) que el grupo menos polarizado  $C^{-0.15}H_b^{+0.25}$ , con distancias de 1.088 Å,

que no está interactuando. El isómero paralelo desplazado está localizado muy cerca en energía, a 2.2 kcal/mol, del estado basal. Mientras que la estructura de una capa  $FeIII^+$ , presentada en la figura 4.8, fue encontrada a 15.2 kcal/mol. De la topología de la densidad electrónica se observan dos trayectorias de enlace de la molécula C con cada una de las otras dos moléculas de benceno; ver figura 4.9a. Se puede apreciar, a diferencia de las moléculas neutras, que aquí se forma un mayor número de trayectorias de enlace entre los átomos de hidrógeno y los átomos de carbono de la molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación. Con el funcional BPW91-D2 se obtienen resultados similares a

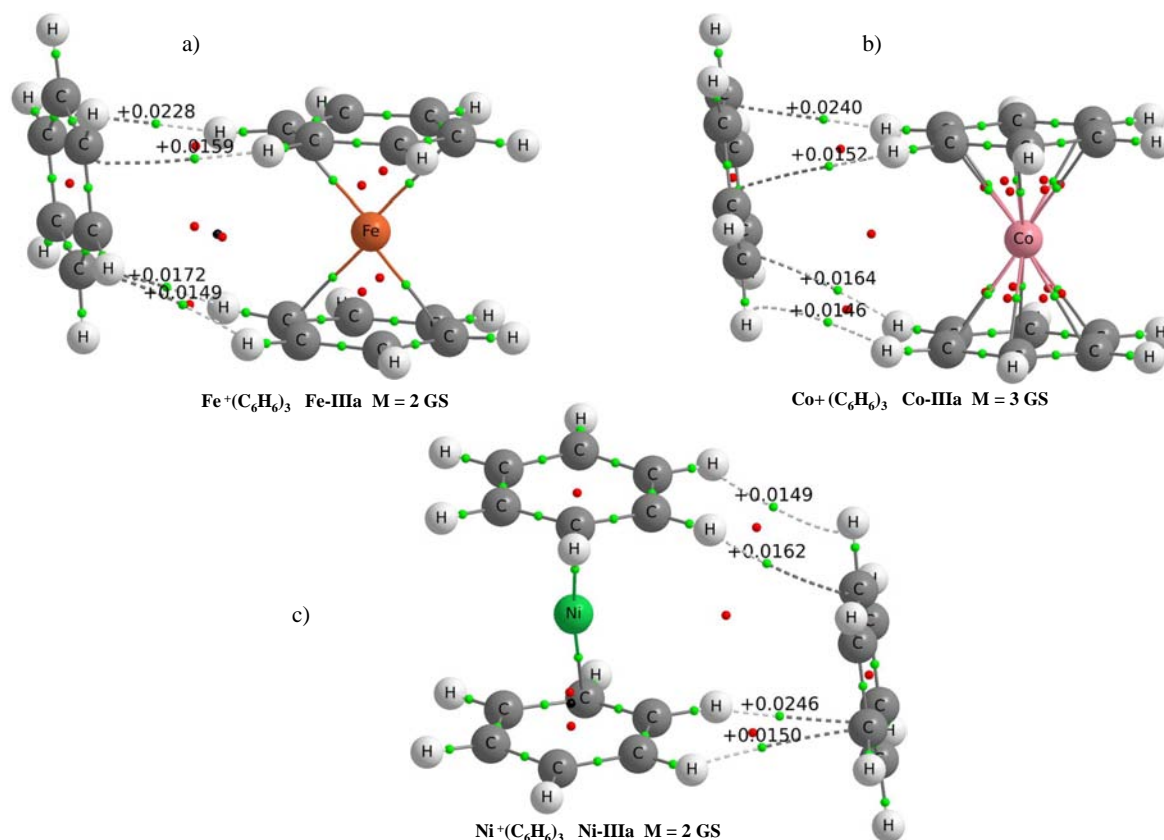


Figura 4.9: Gráficas moleculares de los estados basales de los cúmulos  $MT^+(C_6H_6)_3$ . Las esferas verdes, rojas y negras representan puntos críticos de enlace, de anillo y de caja, respectivamente. Los números son valores del laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho$ .

los del funcional M11L. El estado basal es tipo puente y el paralelo se encuentra a 1.7 kcal/mol. El isómero de una capa está a 15.9 kcal/mol. Hay unas pequeñas diferencias estructurales, el isómero Fe-IIIa-BPW91-D2, es más simétrico y las distancias entre los

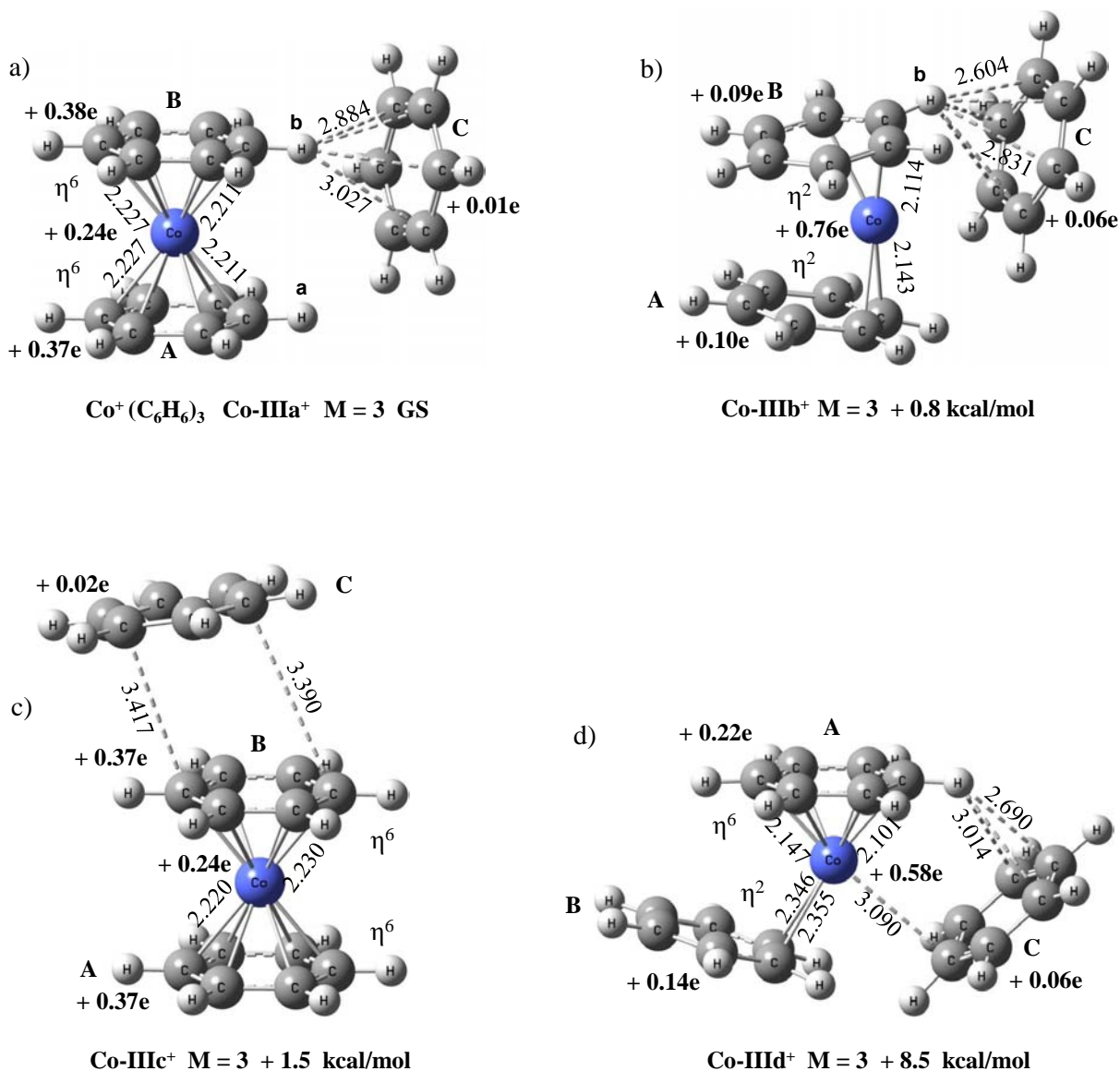


Figura 4.10: Estructuras de mínima energía para los compuestos organometálicos  $Co^+(C_6H_6)_3$  del funcional M11L/Def2TZVP.

átomos de hidrógeno y la molécula de benceno C son más cortas.

En el estado basal de  $Co^+(C_6H_6)$ , presentado en la figura 4.10a, dos anillos de benceno están coordinados en  $\eta^6$  y el tercero está unido al anillo A y B (figura 4.9b) por medio de interacciones  $CH \cdots \pi$ . Otras dos estructuras fueron encontradas cerca en energía 0.8 y 1.5 kcal/mol, una  $\eta^2 - \eta^2$  coordinada y otra paralela desplazada  $\eta^6 - \eta^6$ , respectivamente. La estructura de una capa está a 8.7 kcal/mol. En estado basal obtenido con método

BPW91-D2, la molécula C de benceno se une a las moléculas A y B de benceno. Con la excepción de que la estructura  $IIIb^+$  no fue encontrada con el funcional BPW91-D2, estos dos funcionales producen un orden similar para los isómeros de  $Co^+(C_6H_6)_3$ . Esto es, estos niveles de teoría concuerdan con que las estructuras de dos capas son las de menor energía, y que su estado de espín es  $M = 3$ .

Al igual que en los casos de hierro y cobalto, en el estado basal de  $Ni^+(C_6H_6)_3$  la molécula externa C se une a las moléculas de benceno A y B, hay tres trayectorias de enlace hidrógeno-carbono y una interacción H–H (figura 4.9c). El isómero  $Ni-IIIb^+$  es parecido al isómero  $Ni-IIIa^+$ , en este caso la molécula de benceno C forma un puente entre las moléculas de benceno A y B. En la estructura  $Ni-IIIc^+$ , mostrada en la figura 4.11c, la molécula de benceno C es absorbida por las moléculas A y B por medio de interacciones  $CH-\pi$  y un enlace H–H. En este isómero aparece una interacción electrostática entre C y el centro metálico, que es promovido por la separación relativamente corta entre dos átomos de carbono y el sitio de níquel. Esto es, aunque no se hayan formado enlaces covalentes entre el átomo de níquel y C,  $Ni-IIIb^+$  podría ser considerado como isómero de una capa. Más apropiadamente, en  $Ni-IIIb^+$  la molécula C está en el borde de la primera y segunda esfera de coordinación. Los isómeros  $Ni-IIIb^+$  y  $Ni-IIIc^+$  están muy cerca en energía del  $Ni-IIIa^+$  de dos capas. El funcional BPW91-D2 indica que el estado de mínima energía para  $Ni^+(C_6H_6)_3$  es de una capa, mientras que los isómeros tipo puente y paralelo desplazado se encuentran cerca en energía, 2 y 3 kcal/mol.

#### 4.5.3. Cúmulos aniónicos $MT^-(C_6H_6)_3$ , $MT = Fe, Co, Ni$ .

Para  $Fe^-(C_6H_6)_3$  fueron encontrados muchas estructuras con segunda esfera de coordinación en un rango de energía de 1 kcal/mol. Estos estados se muestran en la figura 4.12. En el estado basal  $Fe-IIIa^-$  la molécula de benceno C es absorbida por B, por medio de la interacción electrostática entre el hidrógeno c y los electrones deslocalizados  $\pi$  de la molécula B. La carga negativa se acumula principalmente en la molécula de benceno B (- 0.60 e), en la cual se absorbe la molécula C. Se identificaron otros dos isómeros de dos capas,  $Fe-IIIb^-$  y  $Fe-IIIc^-$ . Se puede apreciar en estos tres isómeros que la molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación evita interactuar por medio de su densidad

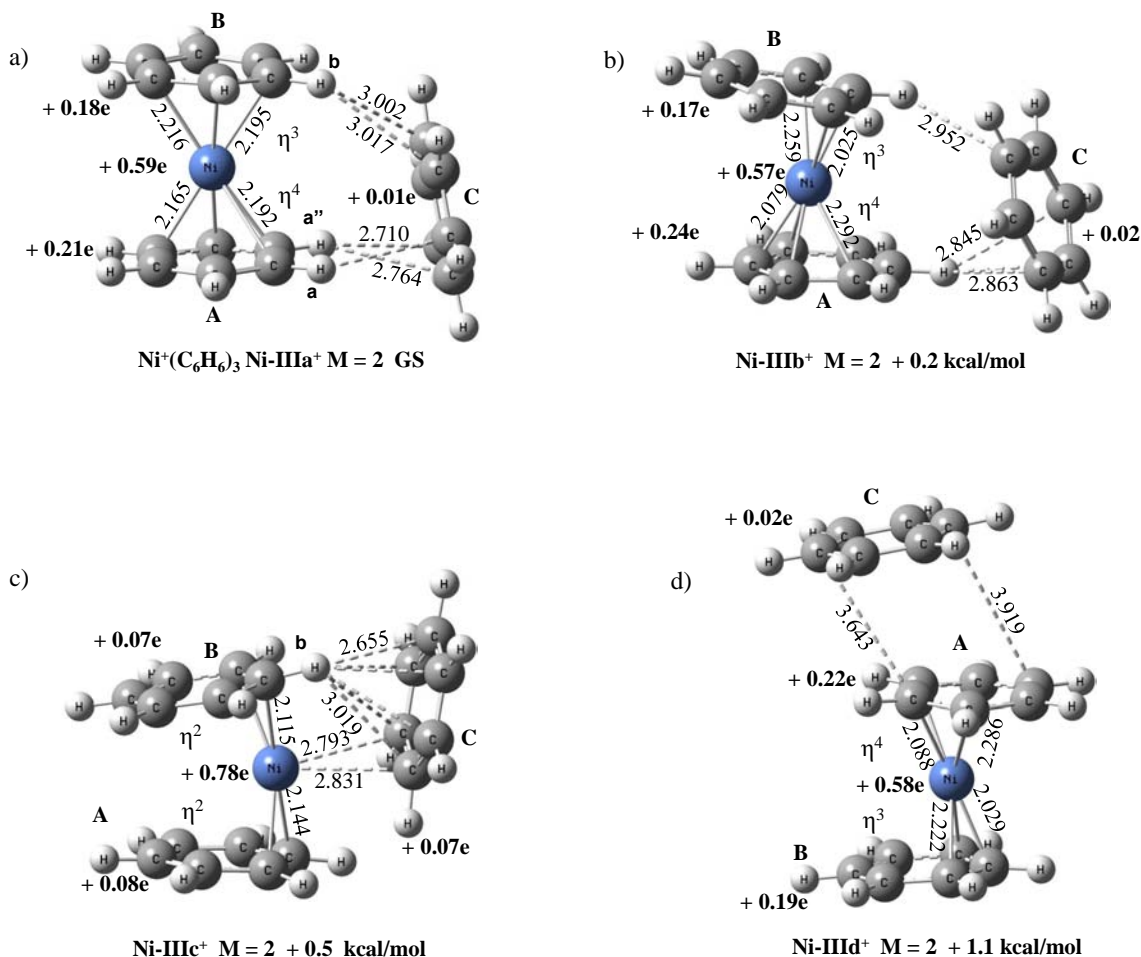


Figura 4.11: Estructuras de mínima energía para los compuestos organometálicos  $MT^+(C_6H_6)_2$  del funcional M11L/Def2TZVP.

electrónica  $\pi$ , esto se debe a la repulsión que ejerce sobre ésta la molécula  $Fe^-(C_6H_6)_2$  cargada negativamente. La estructura con tres moléculas en la primera esfera de coordinación se encuentra a una energía más alta (+ 11.6 kcal/mol) y presenta un estado de espín  $M = 2$ . El funcional BPW91-D2 predice también una estructura tipo tT para el estado de mínima energía de  $Fe^-(C_6H_6)_3$ . Este funcional predice una mayor estabilidad para la estructura de una capa, la energía de este estado es de + 3.4 kcal/mol.

Para  $Co^-(C_6H_6)_3$  se encontraron estructuras muy similares a las de  $Fe^-(C_6H_6)_3$  (figura 4.13), también en un rango de energía muy estrecho (<1 kcal/mol). El funcional BPW91-D2 predice que la estructura de una capa es degenerada con las estructuras de dos capas. La molécula  $Co-III_b^-$  es solamente 0.1 kcal/mol más alta en energía, este orden de energía

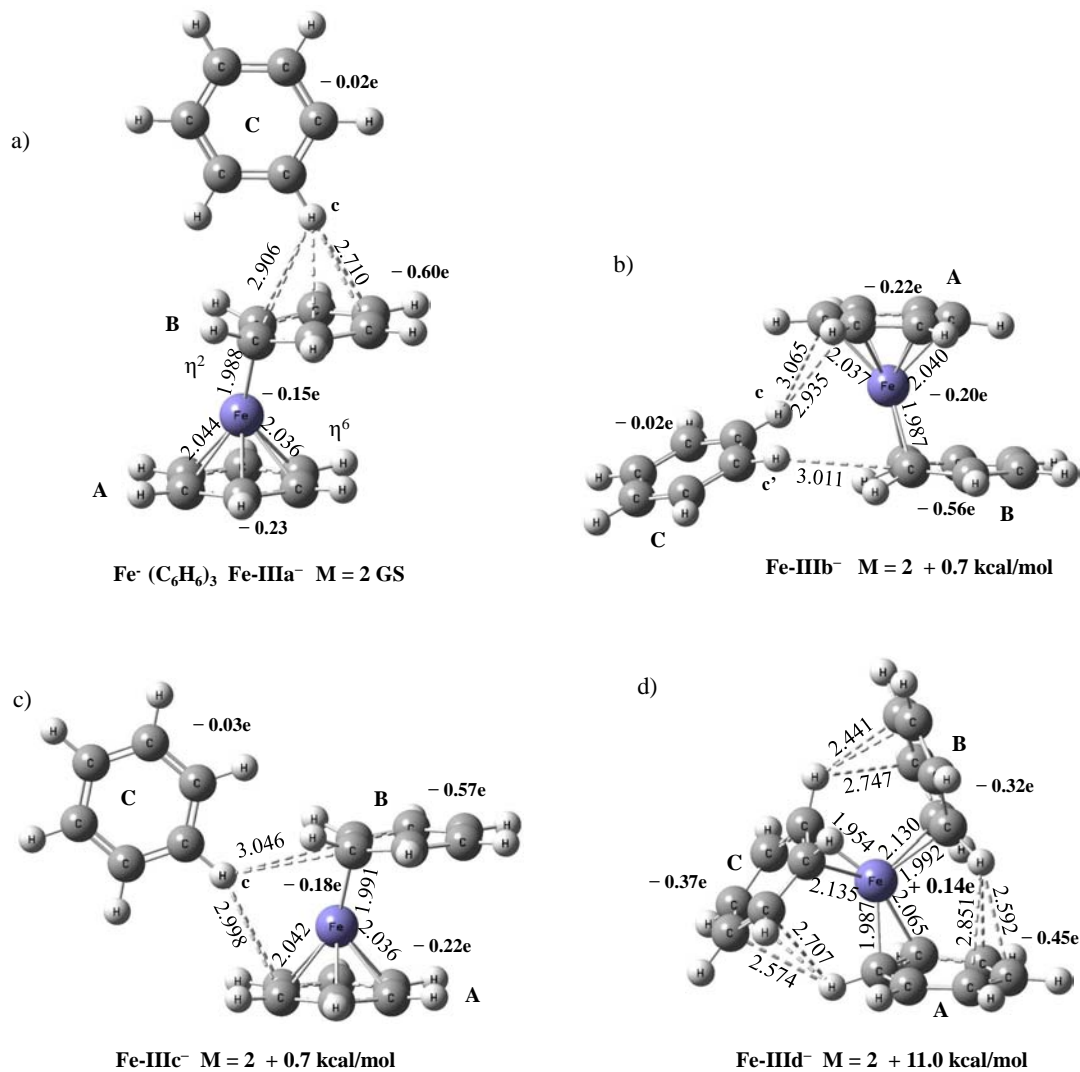


Figura 4.12: Estructuras de mínima energía para los compuestos organometálicos  $Fe^-(C_6H_6)_2$  del funcional M11L/Def2TZVP.

es más pequeño que el error del funcional. Este orden de estabilidad en las estructuras de cobalto es significativamente diferente del resultado del funcional M11L, el cual predice que la energía de la estructura de una capa es 5.1 kcal/mol más alta que el estado basal. Aquí puede pensarse que se debe a el cambio de base, sin embargo, en este sistema también se usó la base 6-311++G(2d,2p) para comprobar esta hipótesis y resultó falsa; con esta base se obtiene que la estructura de una capa es 5.5 kcal/mol más alta en energía.

En el estado basal de  $Ni^-(C_6H_6)_3$  los tres anillos de benceno están enlazados directamente al átomo de níquel; figura 4.14. Esto concuerda con los resultados del funcional

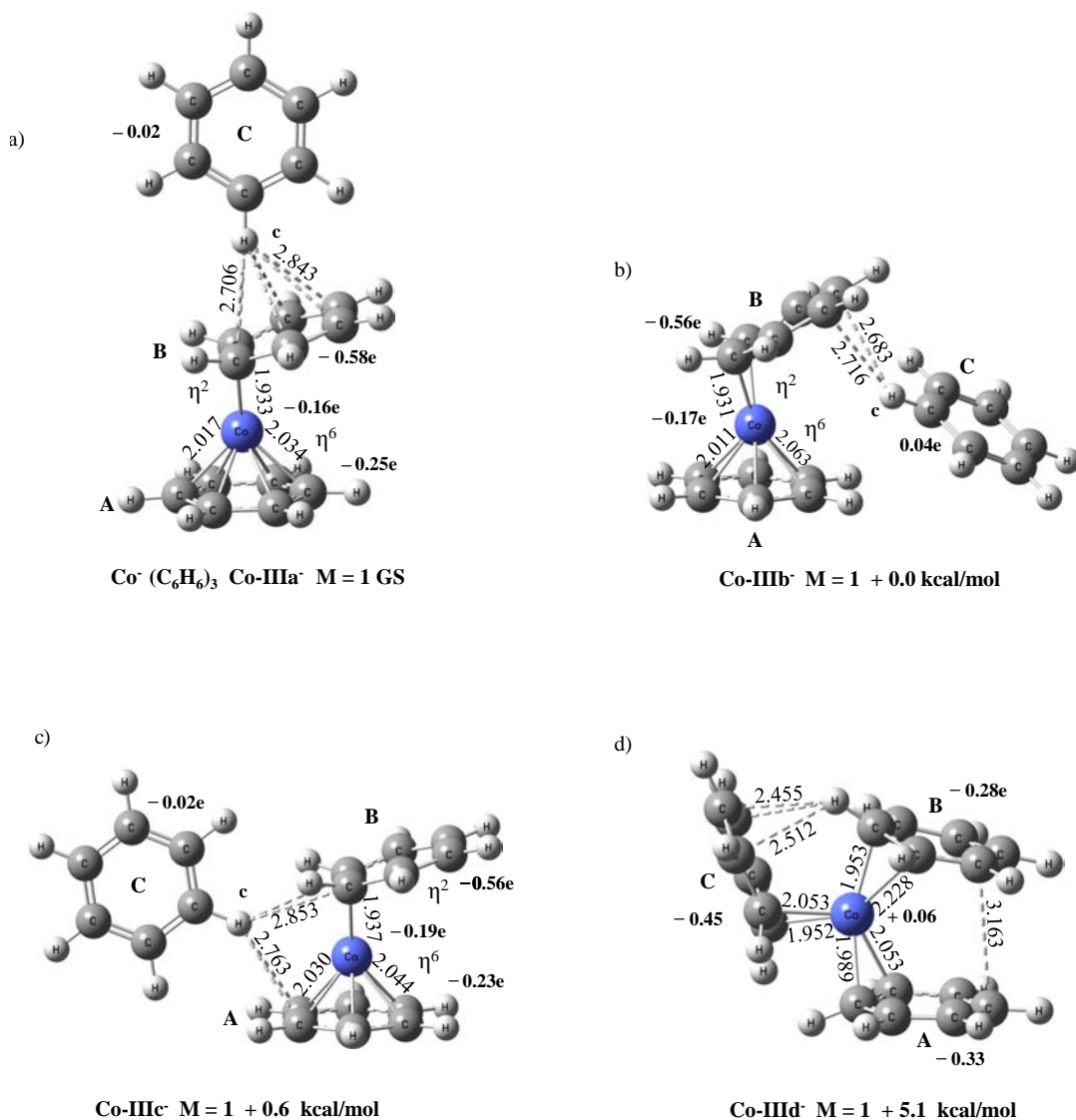


Figura 4.13: Estructuras de mínima energía para los compuestos organometálicos  $Co^-(C_6H_6)_2$  del funcional M11L/Def2TZVP.

M11L. Adicionalmente, hay interacciones CH- $\pi$  entre las moléculas C y B. También podría haber una interacción de apilamiento entre las moléculas A y B. Aquí el electrón se encuentra principalmente en los anillos de benceno, mientras que en  $Fe^-(C_6H_6)_3$  y  $Co^-(C_6H_6)_3$  el electrón está deslocalizado en las moléculas de benceno A y B y el centro metálico. Los isómeros de dos capas aparecen a energías más altas (4.5 kcal/mol). La teoría cuántica de átomos en moléculas predice comportamientos interesantes en los aniones. Las gráficas moleculares de los isómeros para casos tales que las interacciones débiles son difíciles de

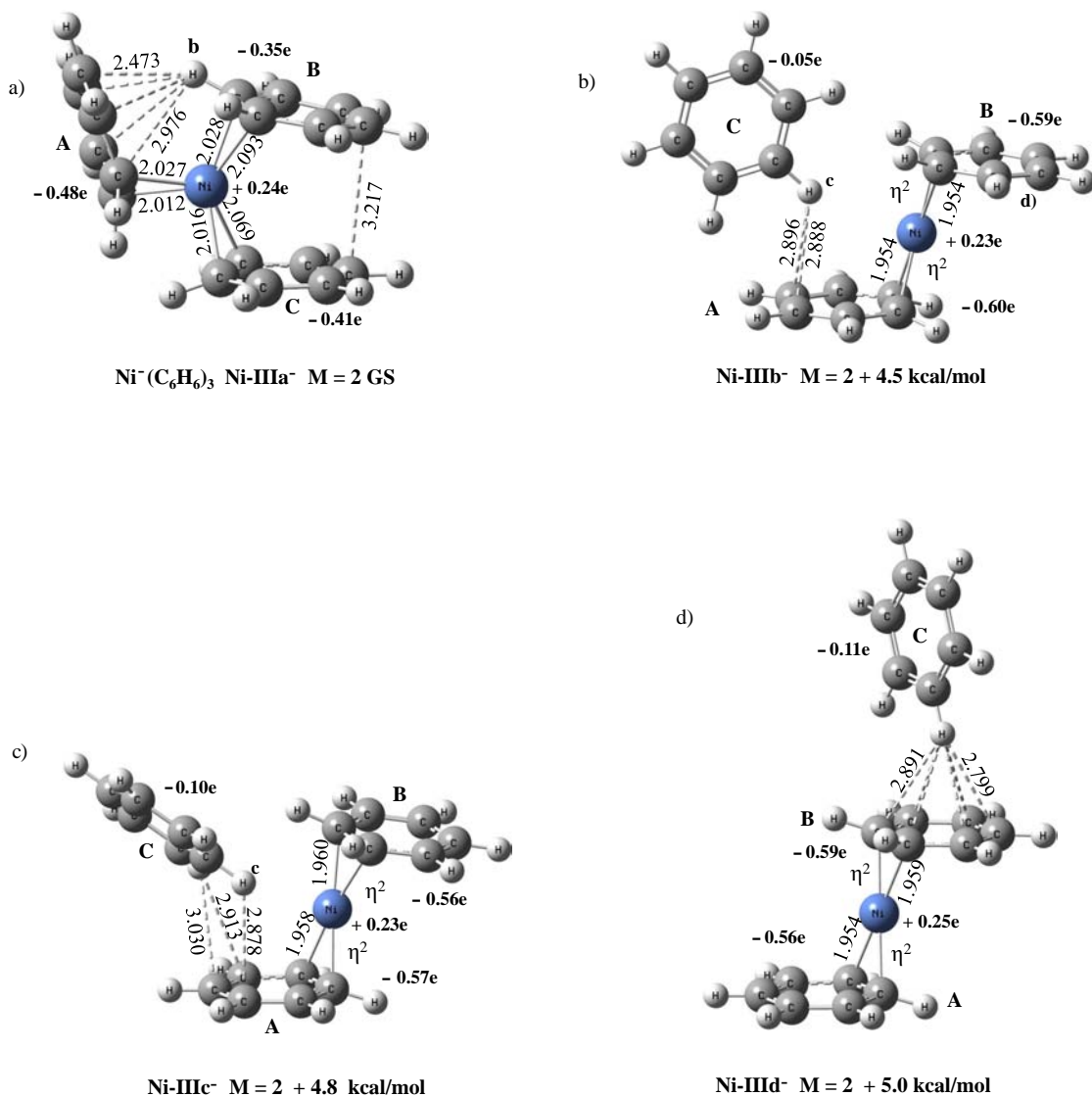


Figura 4.14: Estructuras de mínima energía para los compuestos organometálicos  $Co^-(C_6H_6)_2$  del funcional M11L/Def2TZVP.

determinar se presentan en la figura 4.15. A diferencia de los neutros y cationes, en los aniones se presenta comúnmente una interacción no covalente entre el átomo metálico y la molécula externa de benceno. En todos los isómeros en los que la molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación se agrega de manera lateral, con excepción del isómero  $Co-IIIb^-$ , hay una trayectoria de enlace entre ésta y el átomo metálico. Un caso interesante es el isómero  $Fe-IIIb^-$ , figura 4.15a; en este se encontraron dos trayectorias de enlace entre el hierro y la molécula de benceno C.



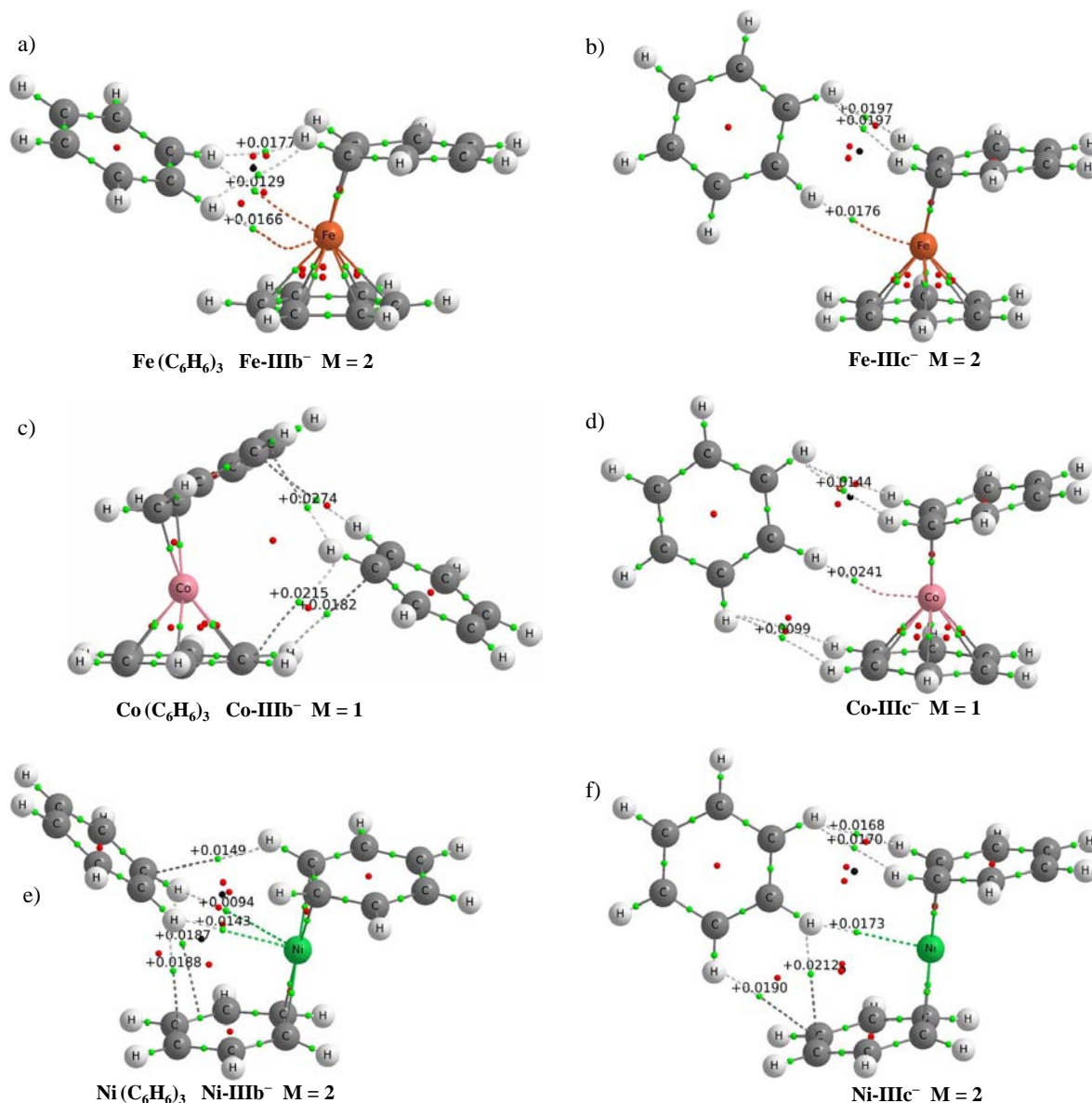


Figura 4.15: Gráficas moleculares de los estados basales de los cúmulos  $MT^+(C_6H_6)_3$ . Las esferas verdes, rojas y negras representan puntos críticos de enlace, de anillo y de caja, respectivamente. Los números son valores del laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho$ .

## 4.6. Energías de disociación

Algunos grupos de investigación han obtenido las energías de disociación ( $D_0$ ), afinidad electrónica (AE) y la energía de ionización (EI) de los compuestos  $MT(C_6H_6)$  y  $MT(C_6H_6)_2$ ,  $MT = Fe, Co, Ni$ <sup>4,11,15</sup>. La tabla 4.1 contiene la energía de disociación  $D_0$  de

las especies neutras y cargadas  $MT(C_6H_6)_{1,2}$  y el dímero de benceno. El funcional BPW91-D2 sobrestima la energía de disociación tanto con la base de Pople 6-311++G(2d,2p) como con la base de Ahlrichs Def2TZVP. Mientras el funcional M11L, se obtienen energías de disociación en algunos casos muy cercanos a los resultados experimentales. Por ejemplo, el funcional BPW91 predice unas energías de 1.49 y 1.42 eV para la  $D_0$  de  $Co(C_6H_6)$ . Notablemente, el funcional M11L y la base Def2TZVP se obtiene una  $D_0$  de 0.23 eV, la cual está cerca del resultado experimental propuesto (0.34 eV) por el grupo de Jena<sup>21</sup>. Mientras el valor de la energía de disociación es ligeramente más baja con la base 6-311++G(2d,2p). La pequeña energía de disociación del  $Co(C_6H_6)$  complica las predicciones teóricas y las determinaciones experimentales. Es importante mencionar que los resultados experimentales de las especies neutras  $MT(C_6H_6)_{1,2}$  no son determinaciones directas, sino que se calcularon a partir de las energías de ionización experimentales y las energías de disociación de los cationes  $MT^+(C_6H_6)_{1,2}$  determinadas por Armentrout<sup>11</sup>. También los valores de la  $D_0$  con el funcional M11L para  $Fe(C_6H_6)$  y  $Ni(C_6H_6)$  están más cerca del experimento que los del funcional BPW91. Particularmente, con los dos conjuntos de bases el funcional M11L obtiene una energía de disociación que se localiza dentro del rango experimental. Además, la teoría y los experimentos muestran que la energía de disociación de  $Ni(C_6H_6)$  es más alta que la energía de disociación de  $Co(C_6H_6)$ . Es importante hacer notar que para  $Co(C_6H_6)$  y  $Ni(C_6H_6)$  se obtuvieron pequeñas mejoras, de 0.10 y 0.04 eV, para el funcional M11L al ir de la base 6-311++G(2d,2p) a la base Def2TZVP. Esto se debe a que la base Def2TZVP está cerca del límite de la base, es una de las razones por la cual se escogió esta base para estudiar estos sistemas, además de que no podría haberse utilizado una base más grande debido a la cantidad y tamaño de los sistemas que se estudiaron. Cambios pequeños también fueron encontrados para otras moléculas. Sin embargo, el funcional M11L subestima la energía de disociación de  $Co(C_6H_6)_2$ , mientras que la predicción del funcional BPW91 es más precisa. M11L también predice energías de disociación más pequeñas para  $Fe(C_6H_6)_2$  y  $Ni(C_6H_6)_2$ ; para los cuales no hay resultados experimentales. En general, no se observa algún patrón en el cambio de energía de disociación al ir de los compuestos de monobenceno a los de dibenceno. Por ejemplo, M11L/Def2TZVP muestra que la energía  $D_0$  de  $Co(C_6H_6)$  es muy pequeña, 0.23 eV, mientras que la energía de diso-

Tabla 4.2: Energías de disociación, en kcal/mol, de los compuestos organometalicos neutros y cargados  $MT(C_6H_6)_3$ 

	M11L Def2TZVP	BPW91 6-311++G(2d,2p)
$Fe(C_6H_6)_3$	2.7	2.2
$Fe^+(C_6H_6)_3$	6.6	7.3
$Fe^-(C_6H_6)_3$	6.2	6.2
$Co(C_6H_6)_3$	3.7	4.0
$Co^+(C_6H_6)_3$	6.1	6.8
$Co^-(C_6H_6)_3$	5.8	7.6
$Ni(C_6H_6)_3$	3.0	7.1 <sup>a</sup> (3.2 <sup>b</sup> )
$Ni^+(C_6H_6)_3$	5.6	8.9 <sup>a</sup> (7.0 <sup>b</sup> )
$Ni^-(C_6H_6)_3$	11.0 <sup>a</sup>	19.2 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Isómeros de una capa

<sup>b</sup>Isómeros de dos capas

ciación de  $Co(C_6H_6)_2$ , 1.49, es más pequeña por un factor de 6.5. Esto concuerda con el experimento, el cual determina un factor de 5.0. Con el funcional BPW91-D2 se obtienen factores de alrededor de 1.2 para  $D_0$  del  $Co(C_6H_6)_2$ . Igualmente, para  $Ni(C_6H_6)_2$  se obtiene un incremento de 1.19, mientras que el hierro presenta un factor de reducción de 0.65, para las energías de disociación referidas a los compuestos de una molécula de benceno. El funcional BPW91-D2 no predice incrementos en la energía de disociación en los compuestos de hierro y níquel de dibenceno, con excepción del anión de níquel. Haciendo comparaciones entre los resultados de la energía de disociación para las especies cargadas positivamente con los resultados experimentales obtenidos por Armentrout produce tendencias similares como las discutidas anteriormente. Por ejemplo, para  $Co^+(C_6H_6)$  M11L subestima la  $D_0$  por 0.62 eV; mientras que BPW91-D2 la sobrestima 0.91 eV. Los valores de  $D_0$  del funcional M11L (2.54 y 2.52 eV) de  $Ni^+(C_6H_6)$  coinciden con los resultados experimentales ( $2.52 \pm 0.11$  eV). Mientras que el funcional BPW91-D2 sobrestima enormemente este parámetro (0.80 eV). Igualmente una energía de disociación de 2.39 eV para  $Fe^+(C_6H_6)$

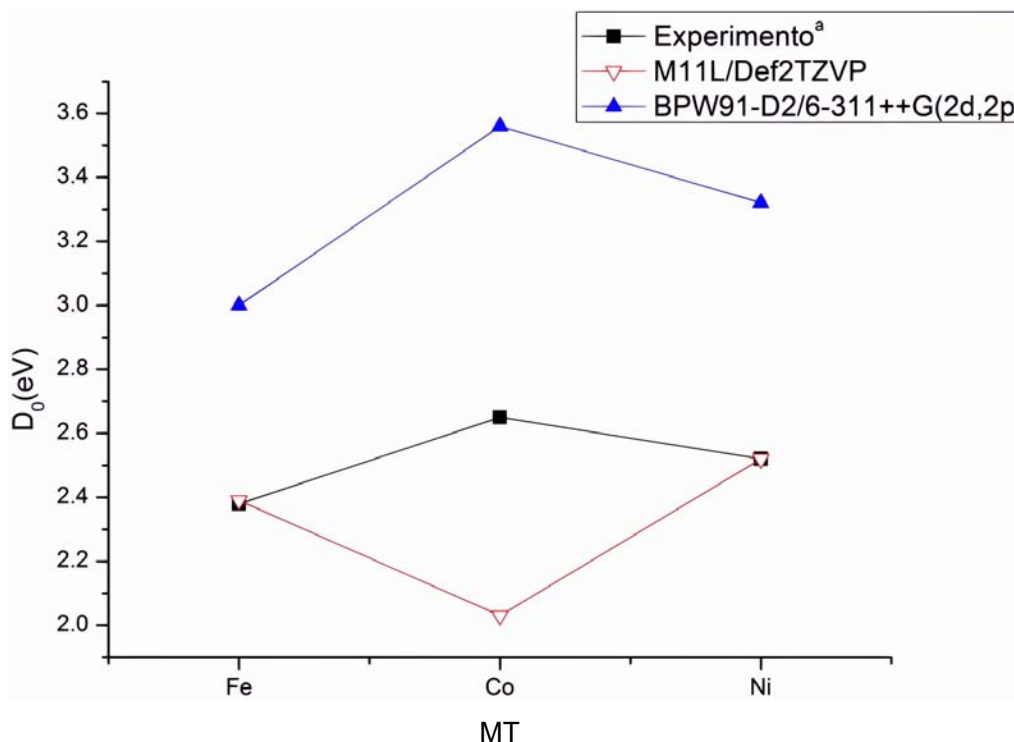


Figura 4.16: Tendencias teóricas y experimentales en las energías de disociación de los compuestos organometálicos  $MT^+(C_6H_6)$

concuera con el resultado experimental  $2.38 \pm 0.22$  eV. En este caso los estados de espín difieren con el funcional BPW91, el funcional M11L predice que el estado basal es  $M = 2$  y BPW91 obtiene que  $M = 4$ . A pesar de esta exactitud el funcional M11L no reproduce el orden experimental de la  $D_0$   $Co^+(C_6H_6) > Ni^+(C_6H_6) > Fe^+(C_6H_6)$ . Aunque el funcional BPW91 sobrestima estas cantidades, predice la tendencia experimental; figura 4.16. Para  $Co^+(C_6H_6)_2$  M11L difiere por 0.04-0.1 del experimento; el funcional BPW91 se desvia 0.48 eV. Para  $Ni^+(C_6H_6)_2$ , el funcional M11L igualmente reproduce los resultados experimentales. Para  $Fe^+(C_6H_6)_2$  se encontraron desviaciones de 0.52 y 0.85 eV de los funcionales M11L y BPW91-D2, respectivamente. En los cationes de dibenceno, ambos niveles de teoría (M11L y BPW91D2) concuerdan con el orden experimental  $Fe^+(C_6H_6)_2 > Co^+(C_6H_6)_2 > Ni^+(C_6H_6)_2$  (figura 4.17).

Al ir de  $MT^+(C_6H_6)$  a  $MT^+(C_6H_6)_2$  ( $MT = Fe, Co, Ni$ ) las energías de disociación experimentales determinadas por Armentrout presentan una reducción por factores de 0.90, 0.65 y 0.60, respectivamente. En los mismos casos, el funcional M11L reproduce

parcialmente esta tendencia, presenta factores de 1.03, 0.80 y 0.56. El funcional BPW91-D2 reproduce estas tendencias (figura 4.18), obteniendo factores de 0.93, 0.62 y 0.60. El comportamiento  $D_0 MT^+(C_6H_6) > MT^+(C_6H_6)_2$  es opuesto al encontrado para especies neutras, como se discutió anteriormente. Burdamente esto significa que la carga positiva que principalmente reside en el átomo metálico tiene una habilidad más grande para la atracción electrostática de los electrones  $\pi$  del anillo de benceno. De hecho,  $MT^+(C_6H_6)$  tienen una coordinación  $\eta^6$  y una carga positiva alta en el metal. En las moléculas  $m = 2$  las distribuciones de carga y los patrones de coordinación son más intrincados. Al ir de  $Ni^+(C_6H_6)$  a  $Ni^+(C_6H_6)_2$  una gran reducción en la energía de disociación se puede deber a la baja coordinación  $\eta^3$  de la molécula agregada por la reducción de la carga positiva en el sitio de níquel de + 0.86 a + 0.59 e. Igualmente al ir de  $Co^+(C_6H_6)$  a  $Co^+(C_6H_6)_2$  el enlace  $\eta^6$  es conservado pero la carga positiva en el átomo de cobalto es considerablemente reducida de + 0.86 a + 0.24 e y las distancias Co-C son claramente más largas. En  $Fe^+(C_6H_6)_2$ , con una reducción pequeña en la energía de disociación, conserva la geometría  $\eta^6$  y el sitio de hierro tiene una pequeña carga negativa. Los niveles HOMO de  $Co(C_6H_6)_2$  y  $Ni(C_6H_6)_2$  tienen un carácter enlazante. Esto es la eliminación del electrón de esos orbitales disminuye la energía de unión de los iones respectivos. Esto es consistente con la enorme reducción de la energía de disociación para  $Co^+(C_6H_6)$  y  $Ni^+(C_6H_6)_2$ . Ya que el HOMO de  $Fe(C_6H_6)_2$  es no enlazante, la remoción de un electrón produce un cambio pequeño en la energía de disociación para  $Fe^+(C_6H_6)_2$ , como fue determinada por experimentos.

Las energías de disociación obtenidas mediante los funcionales BPW91-D2 y el M11L para el anión  $Fe^-(C_6H_6)$  es más pequeña que la de  $Fe^+(C_6H_6)$ , como era de esperarse. Referido al neutro, el BPW91-D2 obtiene una energía más grande para este anión, el funcional M11L predice un valor más pequeño, lo cual es más probable debido al aumento de repulsión en el anión. Igualmente respecto a  $Co(C_6H_6)$ , BPW91-D2 predice una energía  $D_0$  más pequeña para  $Co^-(C_6H_6)$  y M11L indica energías de unión similares. La energía de unión de  $Ni^-(C_6H_6)$  es más pequeña que esas del catión y del neutro. Notablemente, la  $D_0$  del anión  $Co^-(C_6H_6)_2$  es más grande que la del neutro  $Co(C_6H_6)_2$  y del catión  $Co^+(C_6H_6)_2$  y que la de otros aniones de dibenceno al nivel de teoría de M11L, ver tabla 4.1. Un comportamiento similar se obtiene con los resultados del funcional BPW91D2,

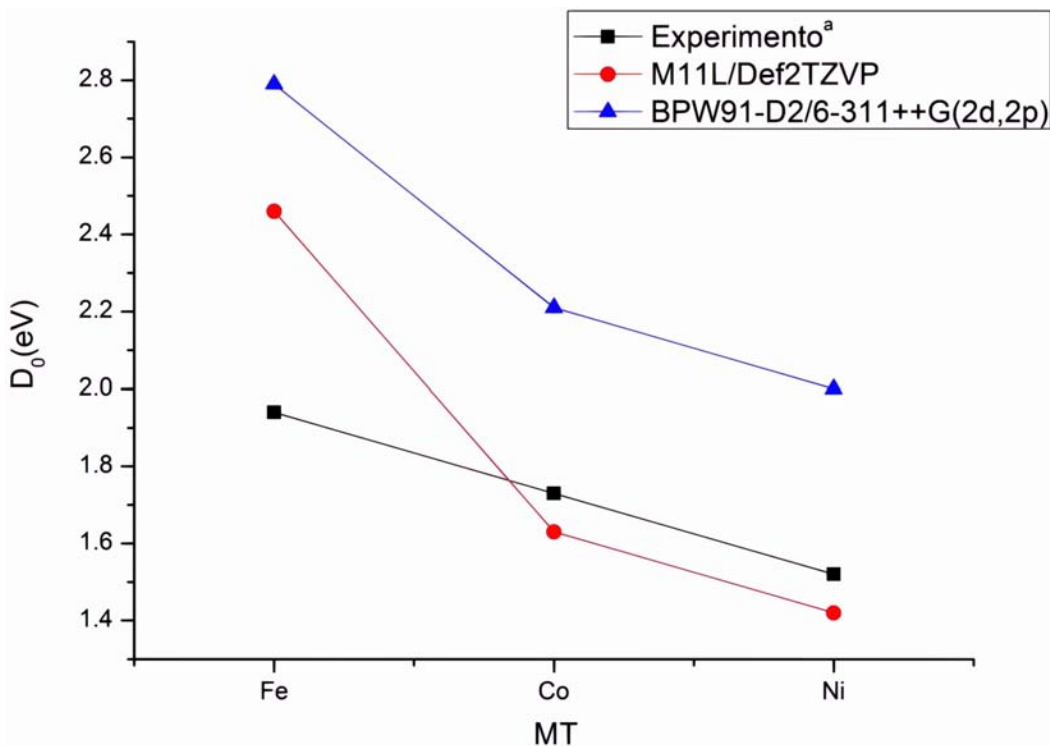


Figura 4.17: Tendencias teóricas y experimentales en las energías de disociación de los compuestos organometálicos  $MT^+(C_6H_6)_2$

la  $D_0(Co^-(C_6H_6)_2)$  y  $D_0(Co^+(C_6H_6)_2)$  son comparables. Esto es, la molécula  $Co(C_6H_6)_2$  posee una habilidad para la absorción y estabilidad de un electrón extra.

Las energías de disociación de los compuestos organometálicos neutros y cargados  $MT(C_6H_6)_3$  se muestra en la tabla 4.2. Las energías de disociación más pequeñas corresponden a la de las especies neutras. A pesar de esto, las energías de disociación son ligeramente más grandes que las del dímero de benceno. Esto se debe principalmente a un aumento en el término de interacción electrostática debido a la polarización de los enlaces  $C^{\delta-}-H^{\delta+}$  de la molécula de benceno enlazada directamente al átomo metálico. Ambos funcionales predicen que la energía  $D_0$  es más pequeña para  $Fe(C_6H_6)_3$ , luego hay un máximo en  $Co(C_6H_6)_3$  y después disminuye en  $Ni(C_6H_6)_3$ , esto refiriéndose a las especies de dos capas, el estado basal para el  $Ni(C_6H_6)_3$  es de una capa y el valor de la  $D_0$  de su isómero de dos capas se muestra en paréntesis en la tabla 4.2. Esta energía de disociación ligeramente más alta del  $Co(C_6H_6)_3$  es probable que se deba a la interacción del átomo de cobalto y la molécula externa de benceno. La energía de disociación de los cationes es relativamente

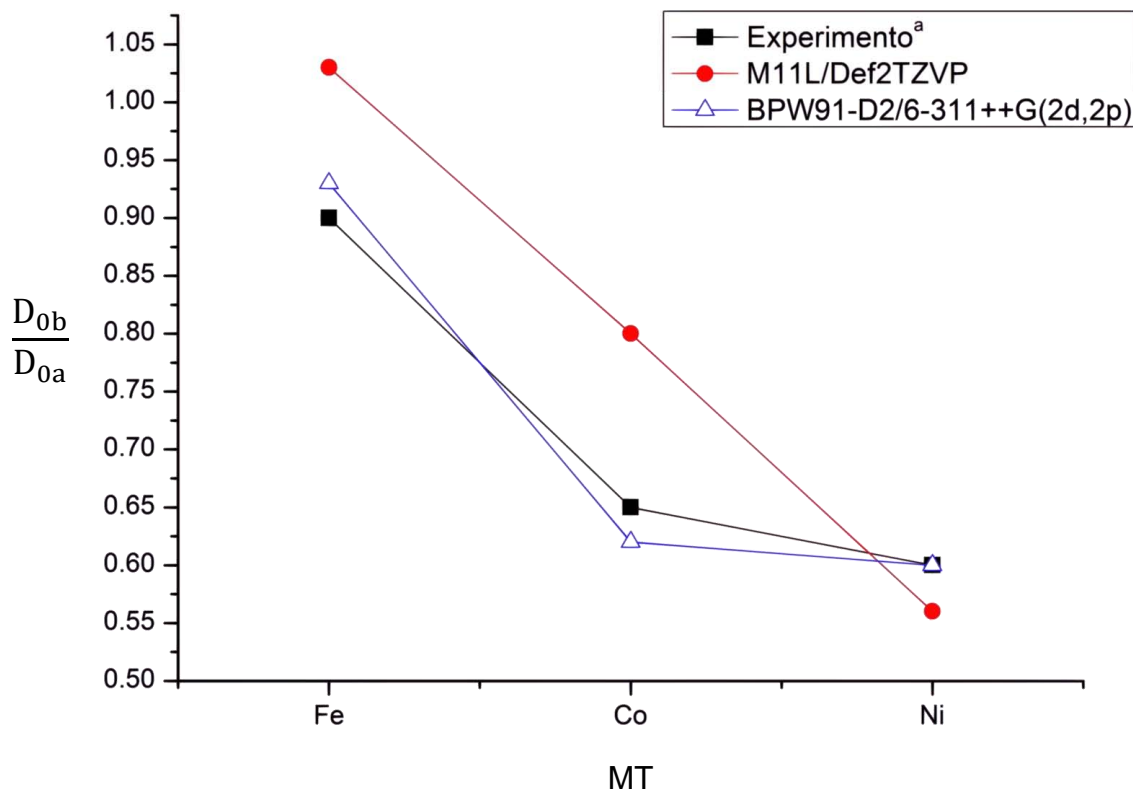


Figura 4.18:  $D_{0a}$  es la energía de disociación de los compuestos  $MT(C_6H_6)$ ,  $D_{0b}$  es la energía de disociación de  $MT(C_6H_6)_2$

alta comparada con la de los compuestos neutros. Esto se debe a que las moléculas de benceno enlazadas al metal quedan cargadas positivamente y esto hace que se incremente la componente de interacción electrostática. El valor estimado por los funcionales BPW91 y M11L para  $Ni^+(C_6H_6)_3$  de dos capas coincide con el límite experimental  $D_0(Ni^+(C_6H_6)_3) < 8.9$  kcal/mol.

En los aniones ocurre algo interesante, la energía  $D_0$  es del mismo orden que la  $D_0$  para los cationes. Aquí la naturaleza de los enlaces cambia, aquí las moléculas de benceno en la segunda esfera de coordinación tienden a evitar las interacciones por electrones  $\pi$ , esto es, solo pueden interactuar por sus átomos de hidrógeno. Esto se debe a la que el término de repulsión electrostática se vuelve más fuerte.

Tabla 4.3: Energías de ionización, en eV, de los compuestos organometálicos  $MT(C_6H_6)_3$ 

	BPW91 /6-311++G(2d,2p)	M11L /Def2TZVP	Teoría	Experimento
$Fe(C_6H_6)$	6.46	6.34		$> 6.42$
$Co(C_6H_6)$	5.80	5.37		$5.55 \pm 0.04^a$
$Ni(C_6H_6)$	6.46	5.76	$6.17^b$	$5.99 - 6.42^a$
$Fe(C_6H_6)_2$	5.09	4.81		$5.18 \pm 0.05^a$
$Co(C_6H_6)_2$	5.27	5.00		$5.53 \pm 0.03^a$
$Ni(C_6H_6)_2$	6.02	5.46	$5.68^b$	$5.86 \pm 0.03^a$
$Fe(C_6H_6)_3$	4.88	4.65		
$Co(C_6H_6)_3$	5.15	4.89		
$Ni(C_6H_6)_3$	5.94	5.34		

<sup>a</sup>Referencia 4

<sup>b</sup>Referencia 21

## 4.7. Energías de ionización

Por medio de funcionales M11L y BPW91-D2 se obtuvieron las energías de ionización adiabáticas de los compuestos  $MT(C_6H_6)_2$ , los cuales concuerdan con los valores experimentales. Por ejemplo, para  $Co(C_6H_6)$ , con BPW91-D2 se obtienen energías de ionización de 5.80 y 5.75 eV, el cual difiere de 0.25 y 0.20 eV del experimento; los resultados del funcional M11L presenta desviaciones de alrededor de 0.30 y 0.41 eV. Los resultados experimentales sugieren que el orden de ionización es el siguiente:  $Fe(C_6H_6) > Ni(C_6H_6) > Co(C_6H_6)$ ; este orden concuerda con el del funcional M11L (tabla 4.3). El funcional BPW91 establece otro orden en la energía de ionización:  $Fe(C_6H_6)=Ni(C_6H_6) > Co(C_6H_6)$ .

La remoción de un electrón de las especies neutras produce un relajamiento estructural significativa para los iones  $MT^+(C_6H_6)$ . Por ejemplo, al ir de  $Fe(C_6H_6)$  a  $Fe^+(C_6H_6)$  la molécula de benceno se desvía de la planaridad generándose una estructura tipo bote, esto es que dos carbonos opuestos se doblan fuera del plano y se acercan al átomo metálico. Como se mencionó anteriormente, esta distorsión en el compuesto  $Fe^+(C_6H_6)$  se debe



al efecto Jahn-Teller. Al remover un electrón del  $Co(C_6H_6)$  hay un cambio fuerte en el enlace metal-ligante, moviéndose de  $\eta^2$  a  $\eta^6$ , produciéndose una alta estabilidad para el catión, explicando esto la energía de ionización relativamente más pequeña. El  $Ni(C_6H_6)$  y  $Ni^+(C_6H_6)$  son de coordinación  $\eta^6$ , el fuerte enlace metal-ligante en el ion se debe al incremento en la componente electrostática al enlace, note que en el catión la carga positiva en el sitio de níquel es más grande que en el neutro.

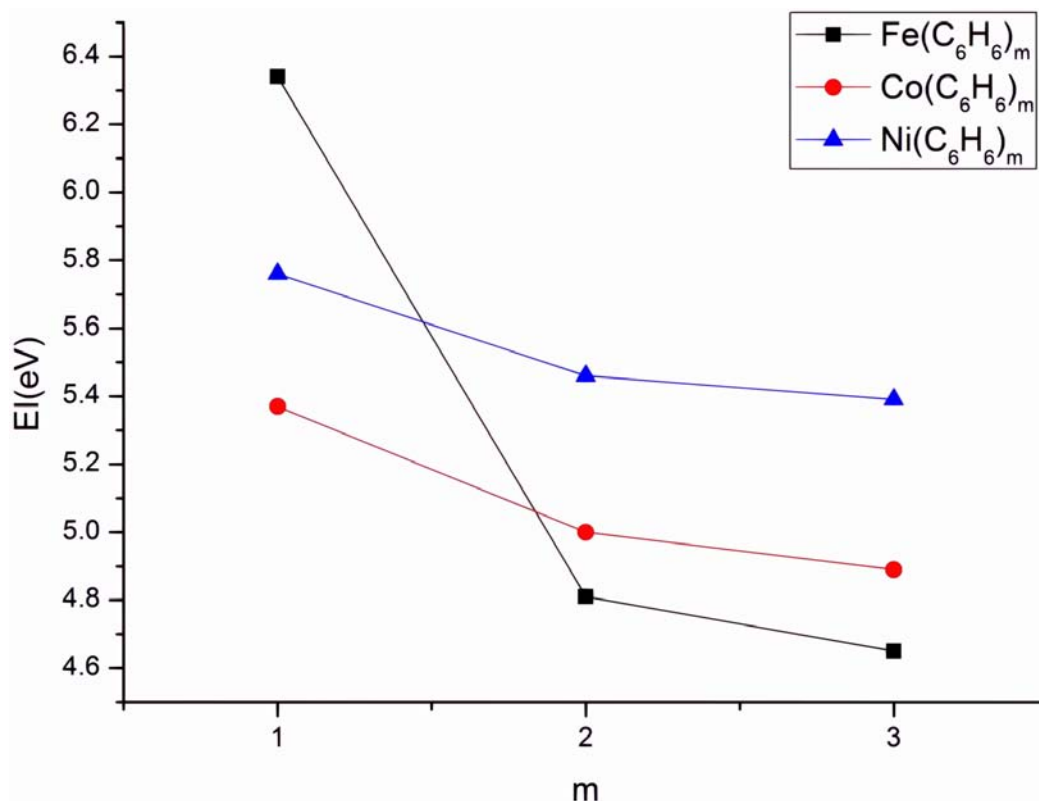


Figura 4.19: Tendencias en las energías de ionización de los compuestos organometálicos  $MT(C_6H_6)_m$

Para los compuestos  $MT(C_6H_6)_2$  el experimento determinó que la energía de ionización presenta el siguiente orden:  $Ni(C_6H_6)_2 > Co(C_6H_6)_2 > Fe(C_6H_6)_2$ . Los niveles de teoría BPW91 y M11L concuerdan con este orden. En la molécula  $Ni^+(C_6H_6)_2$  la coordinación es menor que la de  $Co^+(C_6H_6)_2$  y  $Fe^+(C_6H_6)_2$ , aparecen distancias menores y una mayor carga positiva (+ 0.59e) en el átomo de níquel que en la del neutro (+ 0.15e). Estas características estructurales y electrónicas contribuyen a la estabilidad de  $Ni^+(C_6H_6)_2$  como se indica con su energía de ionización. De  $Co(C_6H_6)_2$  a  $Co^+(C_6H_6)_2$  la coordinación se incrementa ya

que se mueve de  $\eta^6 - \eta^3$  a  $\eta^6 - \eta^6$ , implicando una estabilidad incrementada, la cual es reflejada en la relativamente alta energía de ionización para  $Co(C_6H_6)_2$ . Una diferencia más pequeña en las energías totales fueron encontradas entre  $Fe(C_6H_6)_2$  y  $Fe^+(C_6H_6)_2$  ya que ambos son  $\eta^6 - \eta^6$  con distancias similares Fe-C. La EI de  $Fe(C_6H_6)_2$  es más pequeña comparada con la de  $Co(C_6H_6)_2$  y  $Ni(C_6H_6)_2$ . En general, el experimento y la teoría revelan que la adición de una molécula de benceno a  $MT^+(C_6H_6)$  ( $MT = Fe, Co, Ni$ ), produce cambios estructurales y electrónicos significativos en  $MT^+(C_6H_6)_2$ .

Al ver las energías de ionización de los compuestos organometálicos  $MT(C_6H_6)_3$ , se puede apreciar que hay una tendencia de disminuir la energía de ionización al aumentar el número de moléculas de benceno. También se puede observar otra tendencia cuando  $m = 2$  y  $m = 3$ , la energía de ionización disminuye al pasar de hierro a níquel, la cual corresponde a la tendencia que tienen los metales aislados.

## 4.8. Afinidad electrónica

Los resultados de la afinidad electrónica son escasos, los cuales se pueden deber a los valores bajos de esa propiedad, como se indica por los resultados teóricos y experimentales en la tabla 4.4. En el anión de hierro  $Fe^-(C_6H_6)$  el electrón es principalmente estabilizado por la molécula de benceno ( $-0.62$  e) y con distancias Fe-C más largas, la coordinación  $\eta^6$  es conservada. La AE estimada es baja, ver tabla 4.4.

En los aniones  $Co^-(C_6H_6)$  y  $Ni^-(C_6H_6)$ , la interacción metal-ligante es de menor estabilidad. En estos casos la interacción entre el metal y los átomos de hidrógeno de la molécula de benceno es más favorable. Como se puede ver en la figura 4.2, el electrón es absorbido principalmente por el átomo metálico. Un valor muy bajo de afinidad electrónica (0.27 eV) fue encontrado para  $Co(C_6H_6)$  al nivel de teoría de BPW91-D2, en este caso el funcional M11L predice una AE mucho más alta (1.03 eV). M11L también obtiene una AE positiva para  $Ni(C_6H_6)$  (0.31 eV). Esto significa que el funcional M11L predice que es posible agregar un electrón a  $Co(C_6H_6)$  y  $Ni(C_6H_6)$ . El electrón agregado es estabilizado por las interacciones  $Co^{\delta-}-H^{\delta+}$  y  $Ni^{\delta-}-H^{\delta+}$ . En los experimentos de fotodisociación la energía de los láseres utilizada es muy alta, esto haría que estas moléculas se disocia-

Tabla 4.4: Afinidad electrónica, en eV, de los compuestos organometálicos  $MT(C_6H_6)_m$ 

	BPW91 /6-311++G(2d,2p)	M11L /Def2TZVP	Teoría <sup>a</sup>	Experimento
$Fe(C_6H_6)$	0.47	0.13		
$Co(C_6H_6)$	0.27	1.04		
$Ni(C_6H_6)$	0.15	0.31	-0.35 <sup>a</sup>	
$Fe(C_6H_6)_2$	0.67	0.42		
$Co(C_6H_6)_2$	0.75	0.35		$0.50 \pm 0.10^b$
$Ni(C_6H_6)_2$	-0.05	-0.06	-0.39 <sup>a</sup>	
$Fe(C_6H_6)_3$	0.84	0.58		
$Co(C_6H_6)_3$	0.91	0.45		
$Ni(C_6H_6)_3$	0.47	0.29		

<sup>a</sup>Referencia 22

<sup>b</sup>Referencia 14

ran según las predicciones del funcional M11L. El funcional BPW91-D2 predice que las estructuras de mínima energía para los aniones  $MT^-(C_6H_6)$  son de coordinación  $\eta^6$ . En la figura 4.20 se presentan los orbitales HOMO y LUMO de los compuestos  $TM(C_6H_6)$ . Los orbitales LUMO de los compuestos neutros  $Fe(C_6H_6)$  y  $Ni(C_6H_6)$  son de carácter antienlazante, contribuyendo este factor a la baja afinidad electrónica de estos compuestos. Ambos niveles de teoría asignan valores negativos de EA para níquel, el cual concuerda con resultados previos obtenidos por Rao y Jena usando el funcional BPW91 y la base 6-311++(d,p). Esta afinidad electrónica es consistente con el hecho de que no es posible observar  $Ni^-(C_6H_6)_2$  en el espectro de masas. La fuerte repulsión puede evitar la formación de este anión. En  $Ni(C_6H_6)_2$  el nivel LUMO es de un fuerte carácter antienlazante, figura 4.21. De los tres sistemas de dibenceno estudiados, solamente se ha podido determinar la afinidad electrónica de  $Co(C_6H_6)_2$ . El experimento del grupo de Bowen determinó una AE de  $0.5 \pm 0.1$  eV. Los resultados teóricos muestran que la adición de un electrón conserva la coordinación  $\eta^6 - \eta^2$  en el ion  $Co^-(C_6H_6)_2$ , los cuales tienen distancias Co-C más cortas que los del neutro, figura 4.3, satisface la regla de los 18 electrones. Además el LUMO de

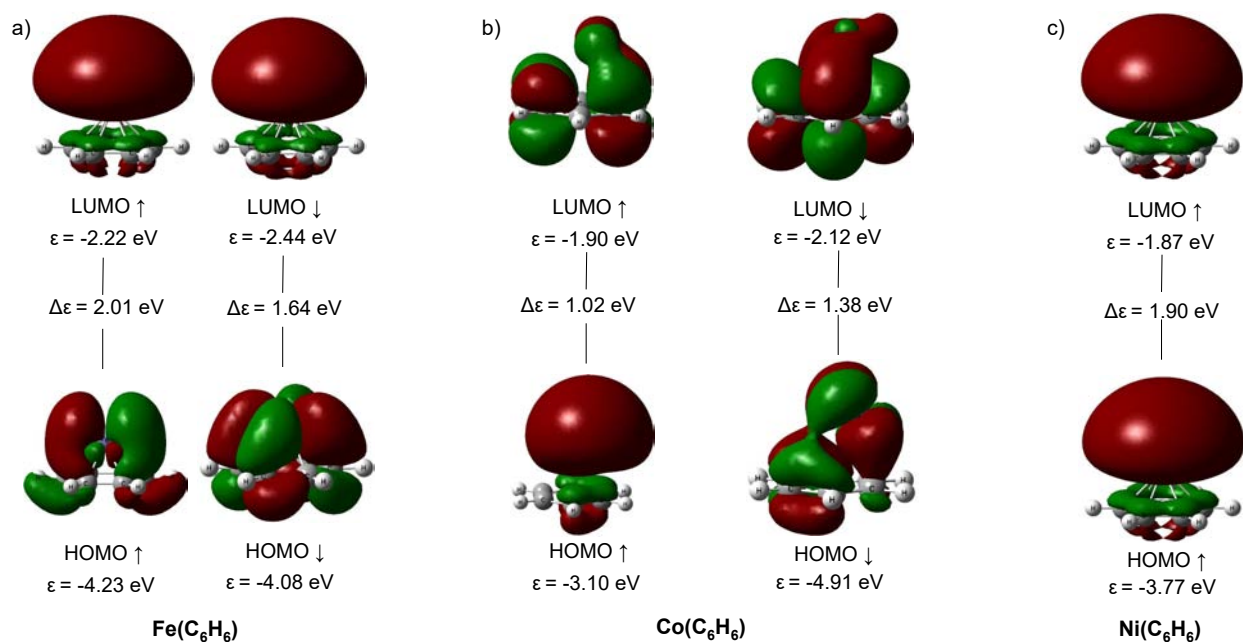


Figura 4.20: Orbitales HOMO y LUMO de los compuestos organometálicos  $TM(C_6H_6)$ .

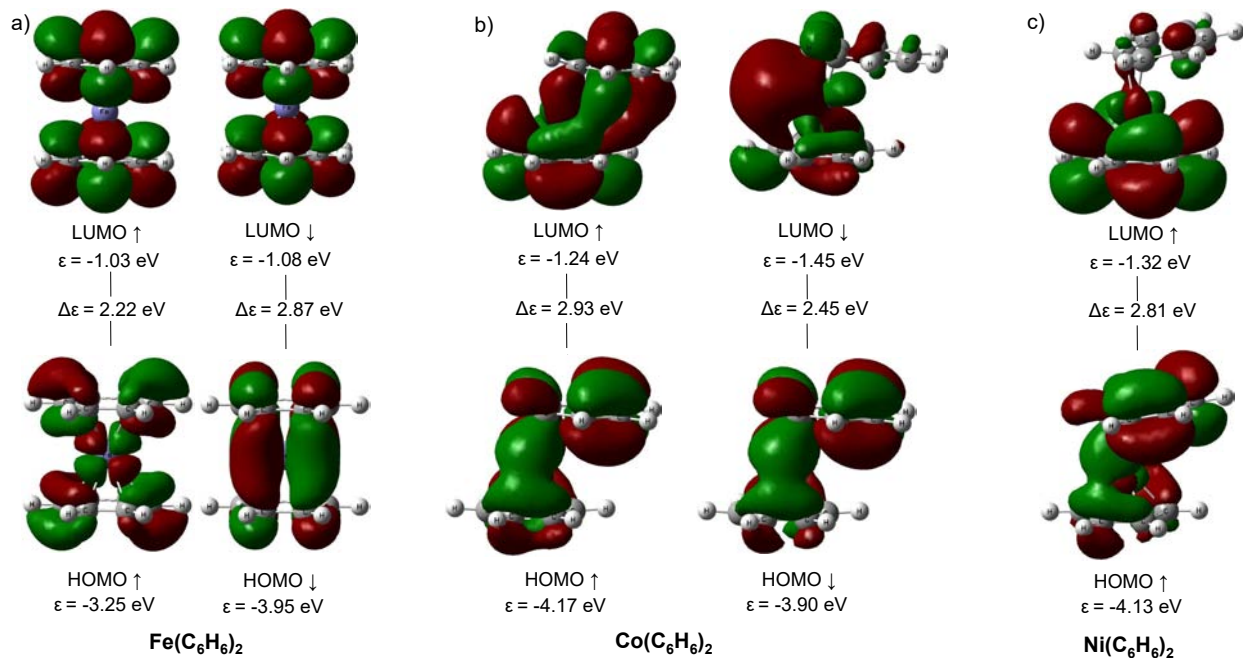


Figura 4.21: Orbitales HOMO y LUMO de los compuestos organometálicos  $TM(C_6H_6)_2$ .

$Co(C_6H_6)_2$ , donde el electrón es añadido, es de carácter enlazante. Estas características estructurales y electrónicas explican la estabilidad observada del  $Co^-(C_6H_6)_2$ . El funcional M11L indica que la AE solamente difiere de 0.15 eV del experimento, mientras BPW91 difiere por 0.25 eV. Finalmente M11L y BPW91 asignan valores similares para la AE de  $Fe(C_6H_6)_2$ . La adición de un electrón a  $Fe(C_6H_6)_2$  produce una relajación estructural significativa, la coordinación del metal pasa de  $\eta^6 - \eta^6$  a  $\eta^6 - \eta^2$ . Sería interesante conocer la AE experimental para confirmar la estabilidad predicha por estos resultados teóricos. La AE disminuye al aumentar el número de electrones d, según el funcional M11L. En el funcional BPW91 se incrementa al ir de hierro a cobalto y disminuye al ir de cobalto a níquel.

En general, se observa un aumento en la afinidad electrónica al aumentar el número de moléculas de benceno y una disminución al ir de hierro a níquel, aunque con el funcional BPW91 se obtiene un máximo para la afinidad electrónica en el cobalto.

# Capítulo 5

## Interacción de dímeros metálicos y benceno

En esta etapa del proyecto doctoral se aborda un elemento muy importante, la interacción metal-metal. En este capítulo se discutirá la interacción entre dímeros metálicos de hierro, cobalto y níquel con tres y cuatro moléculas de benceno. Por lo tanto se estudiarán en total 3 tipos de interacciones, interacción metal-ligante, de dispersión e interacción metal-metal.

### 5.1. Estados basales de los compuestos organometálicos $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)$ y $\text{Fe}_2^+(\text{C}_6\text{H}_6)$

Para  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  se encontró que el estado basal es una estructura tipo RB, en este caso el dímero de hierro presenta una distancia de Fe–Fe 2.762 Å; sin corrección de dispersión, con BPW91 se obtiene una distancia de 2.817 Å. Con el funcional BP86 también se obtiene un singlete y una geometría RB, con una distancia Fe-Fe de 2.818 Å, para el estado basal de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . Las estructuras de espín más alto se encuentran a energías más altas. Por ejemplo, el triplete se encuentra a 15.5 kcal/mol (BPW91-D2) y 13.3 kcal/mol (BPW91). Lo cual concuerda con los resultados del funcional BP86; el triplete está a 16.0 kcal/mol. EL funcional BPW91-D2 indica un septeto, con una distancia de enlace de 2.008 Å. Por

lo tanto, la absorción de tres moléculas de benceno perturba fuertemente las propiedades estructurales y electrónicas del dímero de hierro. En  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  los ligantes A y B son de coordinación  $\eta^6$  con los átomos  $\text{Fe}_a$  y  $\text{Fe}_b$ , respectivamente, estas interacciones se originan del solapamiento de los electrones 3d de los metales y las nubes  $\pi$  de las moléculas de benceno. Las moléculas de benceno A y B presentan ligeras desviaciones de la planaridad. La molécula de benceno C, que forma tres enlaces hierro-carbono con cada átomo de hierro, se distorsiona tanto que adquiere forma de silla. Los enlaces metal-ligante y metal-metal indican que cada átomo de hierro satisface la regla de los 18 electrones, lo cual explica la estabilidad observada de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ; como se puede ver en la figura 2 de la referencia 4, el espectro de masas de  $\text{Fe}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  muestra un pico de intensidad alta para la composición  $n=2$ ,  $m=3$ . Además, a través de los enlaces Fe-C hay una transferencia de 0.78 e hacia el metal. La configuración  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  ayuda a estabilizar el compuesto.

La adición de un electrón produce una estabilización de 7.2 kcal/mol (0.31 eV) para el estado de mínima energía  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , generando un estado de espín  $M = 2$ . Como se puede ver en la figura 5.1, el electrón adicional produce un relajamiento estructural considerable, la distancia Fe-Fe aumento a 3.108 Å. Además la distancia entre los átomos de hierro y los anillos de benceno A y B disminuye referido al compuesto neutro. Esto puede implicar un aumento en el enlace para las interacciones  $\text{Fe}_a$ -A y  $\text{Fe}_b$ -B. Consistentemente, los enlaces son más largos C-C en las moléculas de benceno A y B. El electrón agregado reside principalmente en los átomos de hierro, teniendo 0.34e cada uno, según el análisis de NBO. La molécula de benceno C presenta una contribución grande a comparación de las moléculas A y B. Esta distribución de carga explica la característica de las distancias entre cada átomo de hierro y la molécula de benceno C es más larga en el anión. También explica los enlaces más largos C-C en el anillo C. La estructura MDS de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  es de alta energía comparada con la RB y es también de espín bajo,  $M = 1$ . Sin corrección de dispersión el funcional BPW91 predice que este isómero se encuentra a 6.2 kcal/mol. El triplete MDS se encuentra a una energía mucho más alta 21.2 kcal/mol (BPW91-D2) y 12.6 kcal/mol (BPW91). Usando el funcional BP86, el singulete y triplete se encontraron a 7.5 y 15.4 kcal/mol, respectivamente del estado basal RB. Comparado con el estado basal RB, el isómero MDS tiene una estructura menos compacta y más distorsionada. Estos

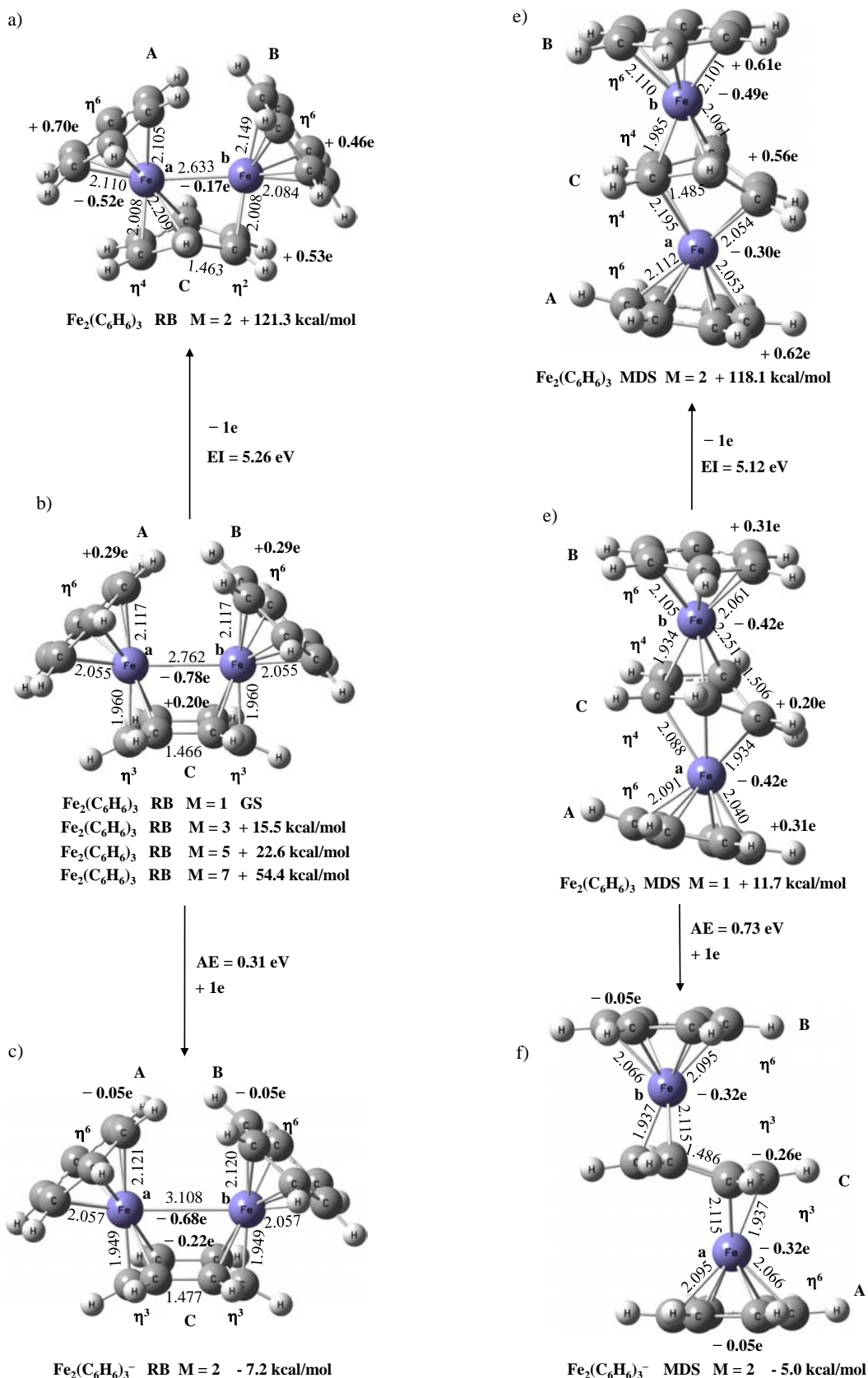


Figura 5.1: Estructuras de mínima energía de los compuestos organometálicos  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$



hechos también implican la alta estabilidad del enlace Fe-Fe.

Notablemente, con una geometría menos distorsionada que el estado neutro, el estado basal del anión doblete MDS  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^-$  se encuentra a solo 2.2 kcal/mol. Esto significa que la estructura tipo MDS tiene mejor capacidad para la estabilización de electrones extra. Adicionalmente, el isómero MDS tiene una afinidad electrónica más grande (0.73 eV) que el valor estimado para el estado basal (0.31 eV). Estos resultados sugieren que ambos isómeros podrían contribuir a las propiedades observadas del ion  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . Sin corrección de dispersión, se obtiene que el isómero MDS es el estado basal, estando el isómero RB 3.8 kcal/mol más alto en energía; además se obtiene una afinidad electrónica de 0.83 eV para la estructura MDS. Usando espectroscopía fotoelectrónica Bowen<sup>16</sup> determinó una AE de  $0.8 \pm 0.1$  eV para  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , la cual concuerda con la AE calculada para el isómero MDS. Esto podría llevar a la conclusión de que en el experimento se genere solamente la especie MDS. Sin embargo, la teoría indica que el estado basal del  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  corresponde a una geometría RB. El espectro fotoelectrónico de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , Fig. 2 de referencia 16, es muy ancho y no se pueden distinguir claramente los picos. Estas características en el espectro fotoelectrónico podrían indicar diferencias significativas en las estructuras de los aniones y sus neutros correspondientes. El presente estudio teórico por DFT muestra que  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  y  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  pueden tener diferentes geometrías, a pesar de que difieren solo en un electrón. Como se puede ver en la Fig. 1 de la referencia 16, este anión tiene un pico muy alto en el espectro de masas, implicando su alta estabilidad. El electrón extra en  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  se localiza principalmente en el dímero de hierro y la molécula de benceno C, teniendo cargas de 0.68e y 0.22e, respectivamente. Este confinamiento produce un incremento en la repulsión y por consecuencia una estabilidad relativamente pequeña, de 0.31 eV, para el isómero RB. En el ion MDS, el electrón también reside en el anillo C (0.26e) y en el dímero de hierro con una carga de 0.32e cada uno; aquí la separación  $\text{Fe}_a\text{-Fe}_b$  (4.252 Å) es más grande que la del isómero RB (3.108 Å). Esta característica produce una disminución de la repulsión, la cual contribuye en la estabilidad del anión MDS. Del neutro MDS  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  al anión MDS  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  se producen cambios estructurales significativos. Como se puede ver en la figura 5.1, el anión MDS tiene una geometría menos distorsionada. Por ejemplo, la molécula C está menos desviada de la planaridad.

Con el funcional se obtiene una multiplicidad  $M = 8$  para el dímero de hierro  $\text{Fe}_2^-$ , con una distancia ligeramente más larga (2.065 Å) que la del dímero neutro (2.008 Å). La AE estimada de  $\text{Fe}_2$  (0.96 eV) concuerda con la experimental,  $0.902 \pm 0.008$  eV<sup>87</sup>. La absorción de una molécula de benceno reduce la multiplicidad a  $M = 6$  y la del dímero neutro a  $M = 3$ . La diferencia total de energías para esas especies da como resultado una afinidad electrónica de 1.33 al nivel de teoría de BPW91-D2. A pesar de una ligera sobrestimación, este resultado se acerca bastante al resultado experimental,  $1.15 \pm 0.1$  eV<sup>16</sup>. La distancia Fe-Fe se alarga ligeramente en  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)$ , y una coordinación  $\eta^6$  es formada con uno de los átomos de hierro. El dímero se enlaza perpendicularmente a la molécula de benceno. Los resultados teóricos y experimentales concuerdan en que la afinidad electrónica de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  es más grande que la del dímero de hierro aislado. En el anión  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)$  el electrón es estabilizado en las regiones metal-metal y metal-ligante. Los resultados de NBO revelan que el electrón está distribuido por todo el sistema  $\text{Fe}^{-0.14e}-\text{Fe}^{-0.48e}-(\text{C}_6\text{H}_6)^{-0.38e}$ , en este caso el anillo de benceno contribuye significativamente con 0.38e. En el isómero MDS de  $(\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Fe}^-)$ , el cual se encuentra a una energía de 38.8 kcal/mol más alta del estado basal, el enlace metal-metal no se conserva. Sin embargo, la afinidad electrónica para este isómero es de 0.97 eV, la cual concuerda con el experimento ( $1.15 \pm 0.1$  eV).

En el estado basal de  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , el dímero de benceno forma una estructura tipo sándwich. La longitud de enlace del dímero de hierro aumenta a 2.135 Å, y los átomos  $\text{Fe}_a$  y  $\text{Fe}_b$  son de coordinación  $\eta^2 - \eta^2$  y coordinación  $\eta^2 - \eta^3$ , respectivamente, con los ligantes de benceno. Una geometría similar fue encontrada para el neutro  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . La afinidad electrónica, 0.62 eV, es más pequeña que la de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , 1.33 eV. El experimento observa la misma tendencia aunque no es tan marcada como la teórica, se obtiene unas AE de  $1.15 \pm 0.10$  eV y  $1.08 \pm 0.10$  eV para  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  y  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , respectivamente. Los isómeros MDS fueron encontrados a energías considerablemente más altas 21.2 y 27.7 kcal/mol de sus respectivas estructuras RB. Sin embargo, la AE de la estructura MDS, 0.90, es más cercana al resultado experimental. Se puede observar que al agregar más moléculas de benceno a  $\text{Fe}_2$ , la separación en energía entre los isómeros RB y MDS neutros y aniones se reduce, teniendo los aniones separaciones más pequeñas que los neutros. Por ejemplo, la separación energética entre estructuras RB y MDS de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  es de

solamente 2.2 kcal/mol. Otro comportamiento importante es la disminución del momento magnético cuando se incrementa el número de moléculas de benceno enlazadas al dímero. Burdamente, cada molécula de benceno produce una reducción de dos en la multiplicidad. Finalmente, al incrementar  $m$  la distancia internuclear  $\text{Fe}_2$  aumenta partiendo de 2.008 Å (2.065 Å) para  $\text{Fe}_2$  ( $\text{Fe}_2^-$ ). Para las siguientes moléculas ( $m = 1$ ) es 2.171 Å (2.088 Å), 2.175 Å (2.135 Å) para  $m = 2$  y 2.762 Å (3.108 Å) para  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  y  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , implicando esto un debilitamiento en el enlace metal-metal, siendo esto causado por la coordinación metal-ligante.

Para el compuesto catiónico  $\text{Fe}_2^+(\text{C}_6\text{H}_6)$  también se obtuvo un doblete con una geometría tipo RB para el estado basal. La estructura MDS se encuentra 8.8 kcal/mol (BPW91-D2) o a 4.2 kcal/mol (BPW91) más alta en energía que el RB. El estado de espín  $M = 4$  se encuentra 13.5 (BPW91-D2) o 11.8 kcal/mol (BPW91) más arriba en energía que el doblete. La corrección de dispersión no altera significativamente el resultado de la energía de ionización para  $\text{Fe}_2^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , obteniendo 5.26 y 5.23 eV para BPW91-D2 y BPW91, respectivamente. Estas energías son más pequeñas que las de los compuestos  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  (5.82 eV) y  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  (5.75 eV) obtenidas con el funcional BPW91<sup>88</sup>. Jena y colaboradores propusieron que la estructura basal era tipo MDS. Usaron el funcional BPW91 imponiendo restricciones de simetría, sin permitir relajamiento en las longitudes de enlace de los anillos de benceno, encontraron una energía de ionización de 4.26 eV para la estructura MDS de  $\text{Fe}_2^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . El presente estudio predice energías de 5.12 (BPW91-D2) y 5.14 (BPW91) para los isómeros MDS, además de que hay cambios considerables en los anillos de benceno en el catión  $\text{Fe}_2^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ .

## 5.2. Estados basales de los compuestos organometálicos $\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , $\text{Co}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ y $\text{Co}_2^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$

Se han reportado resultados experimentales para  $\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  que aportan datos importantes para comprender los compuestos organometálicos  $\text{MT}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . El funcional BPW91-D2 indica que los singuletes MDS y tripletes RB son degenerados, porque la diferencia de energías entre estos estados no es significativa (0.3 kcal/mol); Ver figura 5.2.

Esto concuerda con el estudio de Kaya y colaboradores, usando técnicas de vaporización identificaron dos isómeros en la fase gas: una estructura tipo sandwich y una estructura tal que el dímero de cobalto está cubierto de moléculas de benceno. Estas podrían corresponder a las estructuras tipo MDS y RB presentadas en este trabajo de tesis. Para los isómeros MDS y RB se encontraron unas EI  $4.85 \pm 0.04$  y  $5.00 \pm 0.05$  eV, respectivamente. Las energías de ionización estimadas por el funcional BPW91-D2 es 4.92 eV (4.88 sin corrección de dispersión) para el isómero MDS y 4.86 (4.92 sin corrección de dispersión) para el isómero RB, los cuales concuerdan con el experimento. Usando el funcional BP86 una barrera de 4.3 kcal/mol fue encontrada entre el isómero MDS (M=1) y el RB (M=3), lo cual concuerda con el resultado de BPW91. El estado basal del anión  $\text{Co}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  es un doblete MDS. La estructura RB es 5.0 kcal/mol más alta en energía. Opuesto a los resultados obtenidos para el ion  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  como se discutió anteriormente, el espectro fotoelectrónico para  $\text{Co}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  presenta una estructura bien definida. La AE experimental es de  $0.68 \pm 0.10$  eV. La afinidad electrónica obtenida por el funcional BPW91-D2 es de 0.62 eV lo cual concuerda con el resultado experimental. Estos resultados teóricos y experimentales implican que la especie MDS es el isómero que se observa en el experimento. La AE del RB, 0.41 eV, se desvía más del experimento. Por lo tanto, el método BPW91-D2 en conjunto con el experimento, permite asignar una geometría tipo MDS a los iones  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  y  $\text{Co}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ .

### 5.3. Estados basales de los compuestos organometálicos $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , $\text{Ni}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ y $\text{Ni}_2^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$

Los resultados del funcional BPW91-D2 muestran que las estructuras RB y MDS  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  son degeneradas. En la figura 5.3 se reportan las energías relativas y estructuras de las especies  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . Sin las correcciones de dispersión, el isómero MDS es 4.0 kcal/mol más estable, concordando esto con los resultados del funcional BP86. Por lo tanto las especies RB y MDS podrían coexistir en la síntesis en fase gaseosa de  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . El espectro de masas de  $\text{Ni}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  tiene un pico prominente para (2,3), figura 2h de referencia 4, implicando una estabilidad de este compuesto. En el isómero RB, cada molécula

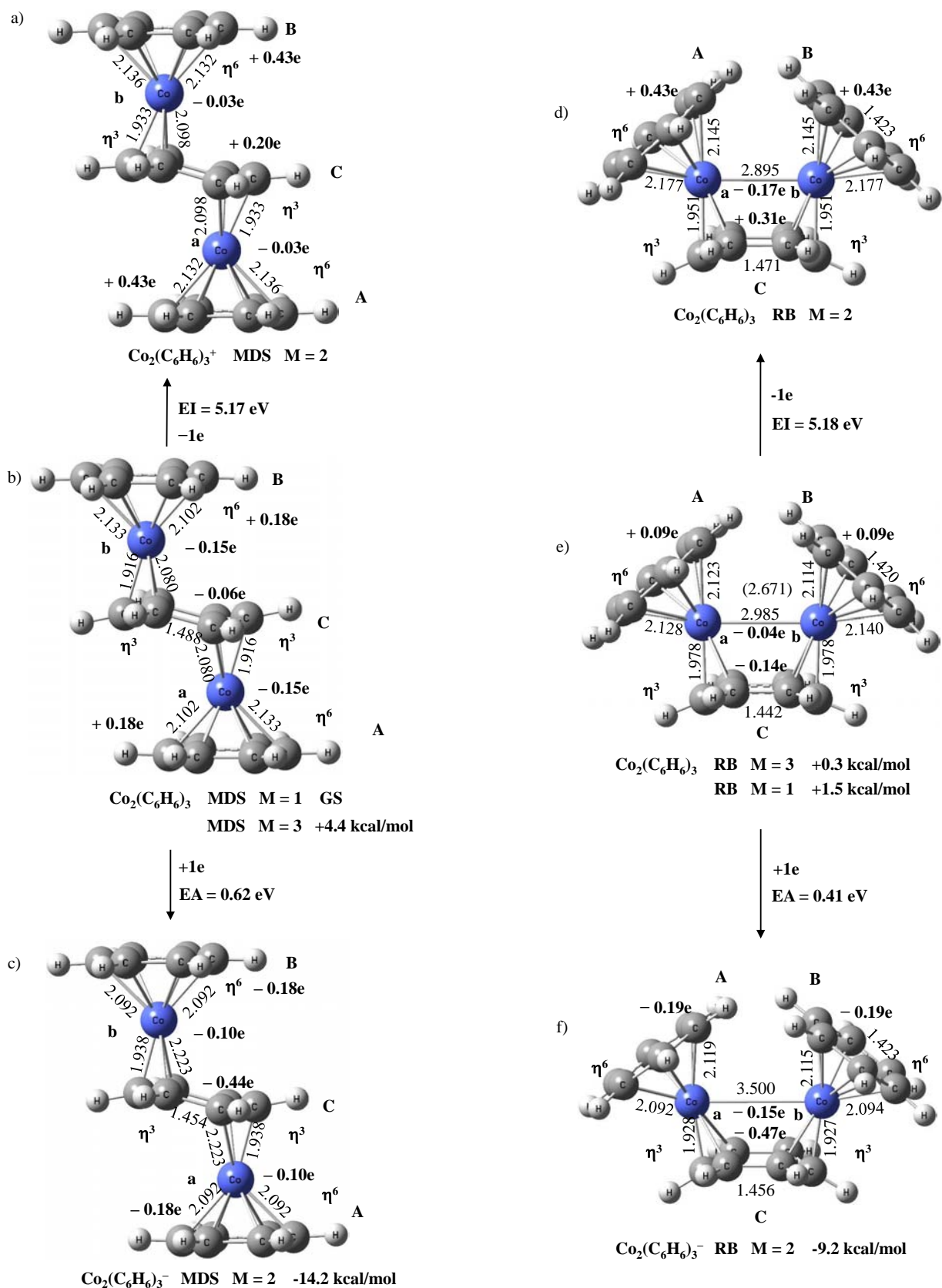


Figura 5.2: Estructuras de mínima energía de los compuestos organometálicos  $\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$

A y B tiene una coordinación  $\eta^3$  con los sitios  $Ni_a$  y  $Ni_b$ , respectivamente; teniendo C una coordinación  $\eta^2$ - $\eta^2$  con los átomos metálicos (figura 5.3). Esto es totalmente diferente a lo que fue encontrado para  $Fe_2(C_6H_6)_3$  y  $Co_2(C_6H_6)_3$ , en estos compuestos ocurre una coordinación  $\eta^6$  para las moléculas A y B, y C exhibe una coordinación  $\eta^3$ - $\eta^3$  para  $Fe_2(C_6H_6)_3$  y una coordinación  $\eta^2$ - $\eta^3$  para  $Co_2(C_6H_6)_3$ . En otras palabras, los ligantes en las estructuras RB de  $Ni_2(C_6H_6)_3$  están menos coordinados con los átomos de níquel que con los átomos de hierro y cobalto. La estructura electrónica del átomo de níquel, la cual es más rica en electrones 3d que los átomos de hierro y cobalto, podrían producir una repulsión más grande con las nubes  $\pi$  de los ligantes, explicando esto parcialmente la coordinación en  $Ni_2(C_6H_6)_3$ .

Consistentemente con este enlace metal-ligante, in el estado basal ( $M=1$ ) de  $Ni_2(C_6H_6)_3$ , la distancia metal-metal (2.527 Å) es más corta que para el  $Fe_2(C_6H_6)_3$  (2.762 Å) ( $M = 1$ ) y el  $Co_2(C_6H_6)_3$  RB (2.985 Å). El singulete RB de  $Co_2(C_6H_6)_3$  tiene una distancia de 2.671 Å; es decir, para los estados singuletes la distancia metal-metal se acorta al pasar de hierro a cobalto y de cobalto a níquel.

De manera inversa, en los isómeros MDS la distancia metal-metal se incrementa la ir de  $Fe_2(C_6H_6)_3$  (3.777 Å) a  $Co_2(C_6H_6)_3$  (4.256 Å) y al ir de  $Co_2(C_6H_6)_3$  a  $Ni_2(C_6H_6)_3$  (4.690 Å). La coordinación del anillo central C se reduce al ir de  $Fe_2(C_6H_6)_3$  ( $\eta^4 - \eta^4$ ) a  $Co_2(C_6H_6)_3$  ( $\eta^3 - \eta^3$ ) a  $Fe_2(C_6H_6)_3$  ( $\eta^2 - \eta^2$ ). Los ligantes externos A y B tienen una coordinación  $\eta^6$  en estas especies, el  $Ni_2(C_6H_6)_3$  difiere en las distancias metal-carbono siendo estas más largas que las de hierro y cobalto, ver figuras 5.1, 5.2, y 5.3.

La energía de ionización obtenida para  $Ni_2(C_6H_6)_3$  RB es de 5.17 eV, siendo más alta que la obtenida para  $Co_2(C_6H_6)_3$  (4.92 para MDS y 4.86 para RB.) Esto concuerda con la tendencia experimental: la EI de  $Ni_2(C_6H_6)_3$  es más grande que la EI de  $Co_2(C_6H_6)_3$ ,  $4.85 \pm 0.04$  eV (MDS) y  $5.00 \pm 0.05$  eV (RB)<sup>4</sup>. En el presente estudio se predice la coexistencia de dos isómeros (RB y MDS ambos de estado  $M = 2$ ). La adición de un electrón a  $Ni_2(C_6H_6)_3$  le da más estabilidad al compuesto RB (AE=0.63 eV) que al MDS (AE=0.33 eV). No hay resultados experimentales para la afinidad electrónica de  $Ni_2(C_6H_6)_3$ . El espectro de masas indica la aparición de  $Ni_2^-(C_6H_6)_3$ , figura 1 de la referencia 15, aquí la adición disociativa de los electrones a la molécula de benceno produce la pérdida de un átomo de hidrógeno.

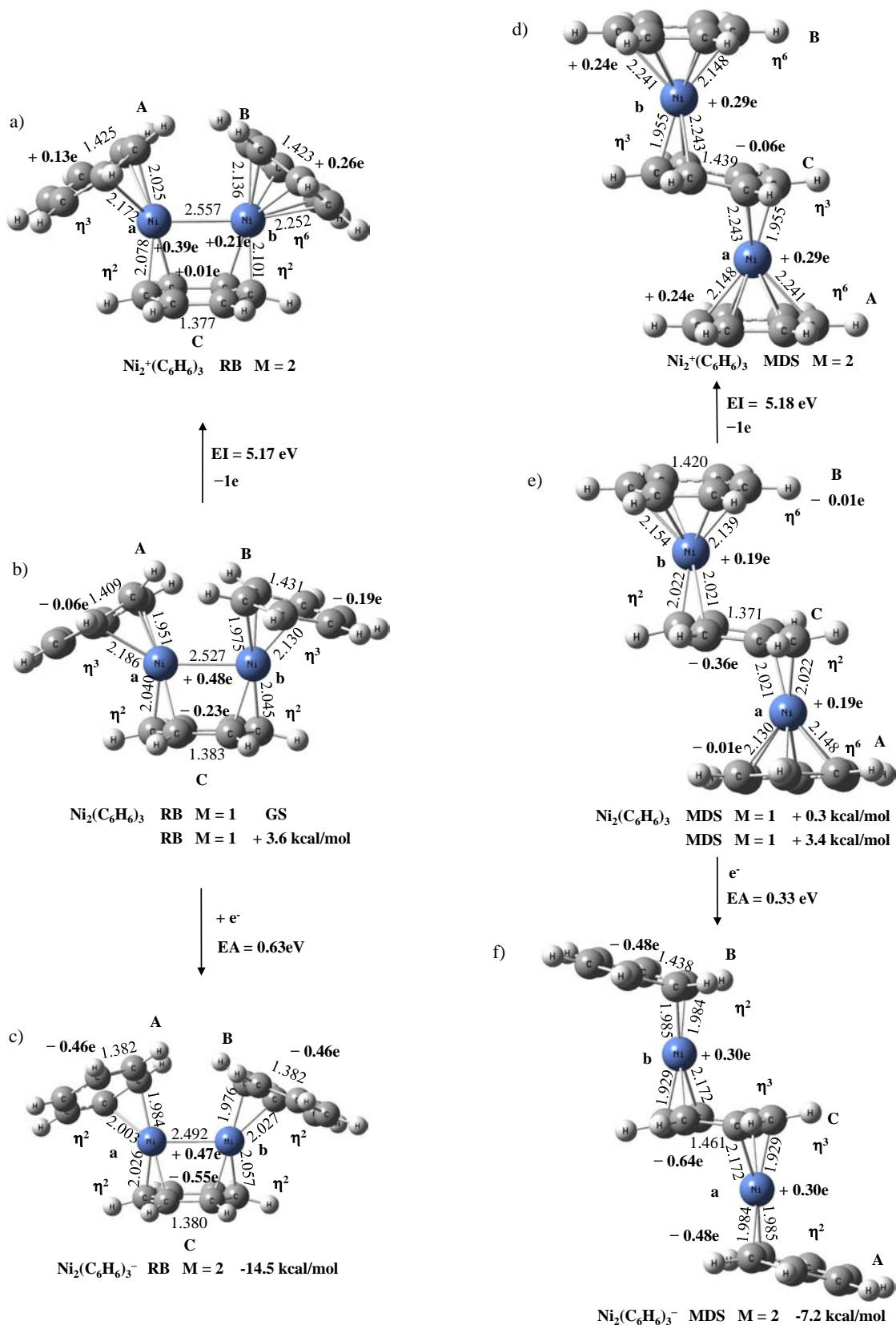


Figura 5.3: Estructuras de mínima energía de los compuestos organometálicos  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$

## 5.4. Estructuras tipo RB de $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

En el estado basal de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  que se muestra en la Figura 5.4, se enlazan tres moléculas de benceno al átomo de hierro igual que en  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , la molécula externa se absorbe en la superficie de la molécula  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . A pesar de la repulsión producida por la molécula en la capa externa, el dímero tiene una distancia ligeramente más corta (2.758 Å) que en el estado basal RB (2.762 Å). Aunque sigue siendo mucho más alta que la del estado basal del dímero de hierro (2.008 Å). El debilitamiento del enlace de  $\text{Fe}_2$  en el estado basal de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  se debe a la formación de enlaces entre los átomos de hierro y los tres ligantes en la primera esfera de coordinación: una coordinación  $\eta^6$  se presenta en  $\text{Fe}_a\text{-A}$  y  $\text{Fe}_b\text{-B}$ , mientras que C presenta una coordinación  $\eta^3 - \eta^3$ . Los enlaces de la molécula de benceno C con los dos átomos de hierro produce una severa distorsión en este anillo: presenta una forma de silla con dos enlaces más pequeños, de 1.960 Å, y cuatro más largos de 2.093 a 2.106 Å. Las moléculas presentan desviaciones más pequeñas de la planaridad con distancias de enlace en un rango de 2.057 a 2.117 Å. Las distancias entre los sitios de hierro y los centros de los anillos de benceno A, B y C (1.518, 1.539 y 2.110 Å), son más pequeñas que las encontradas para  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  (1.547, 1.547 y 2.110 Å). Esto es, la interacción metal-ligante se refuerza ligeramente debido al efecto de la molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación. Particularmente, en el estado basal de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  hay una pequeña transferencia de carga de 0.01e hacia la molécula externa de benceno, además la distribución de carga ( $\text{Fe}_2^{-0.80}(\text{C}_6\text{H}_6)_3^{+0.81}(\text{C}_6\text{H}_6)^{-0.01}$ ) es alterada en referencia a  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  ( $\text{Fe}_2^{-0.78}(\text{C}_6\text{H}_6)_3^{+0.78}$ ) esto promueve atracciones electrostáticas en el compuesto  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ .

Los estados tripletes y quintupletes fueron encontrados a energías de 13.3 y 17.5 kcal/mol, respectivamente, demostrando esto que los cúmulos pequeños de hierro se vuelven no magnéticos cuando se recubren de moléculas orgánicas.

Formándose un puente entre las moléculas de benceno en la primera esfera de coordinación se obtienen dos isómeros: RB Bridge-AB-II y RB Bridge-CA-III, estos se muestran en la figura 5.4, los cuales están cerca en energía del estado basal T-Bridge ABC. También es posible que la molécula de benceno en la capa externa se absorba a una sola molécula



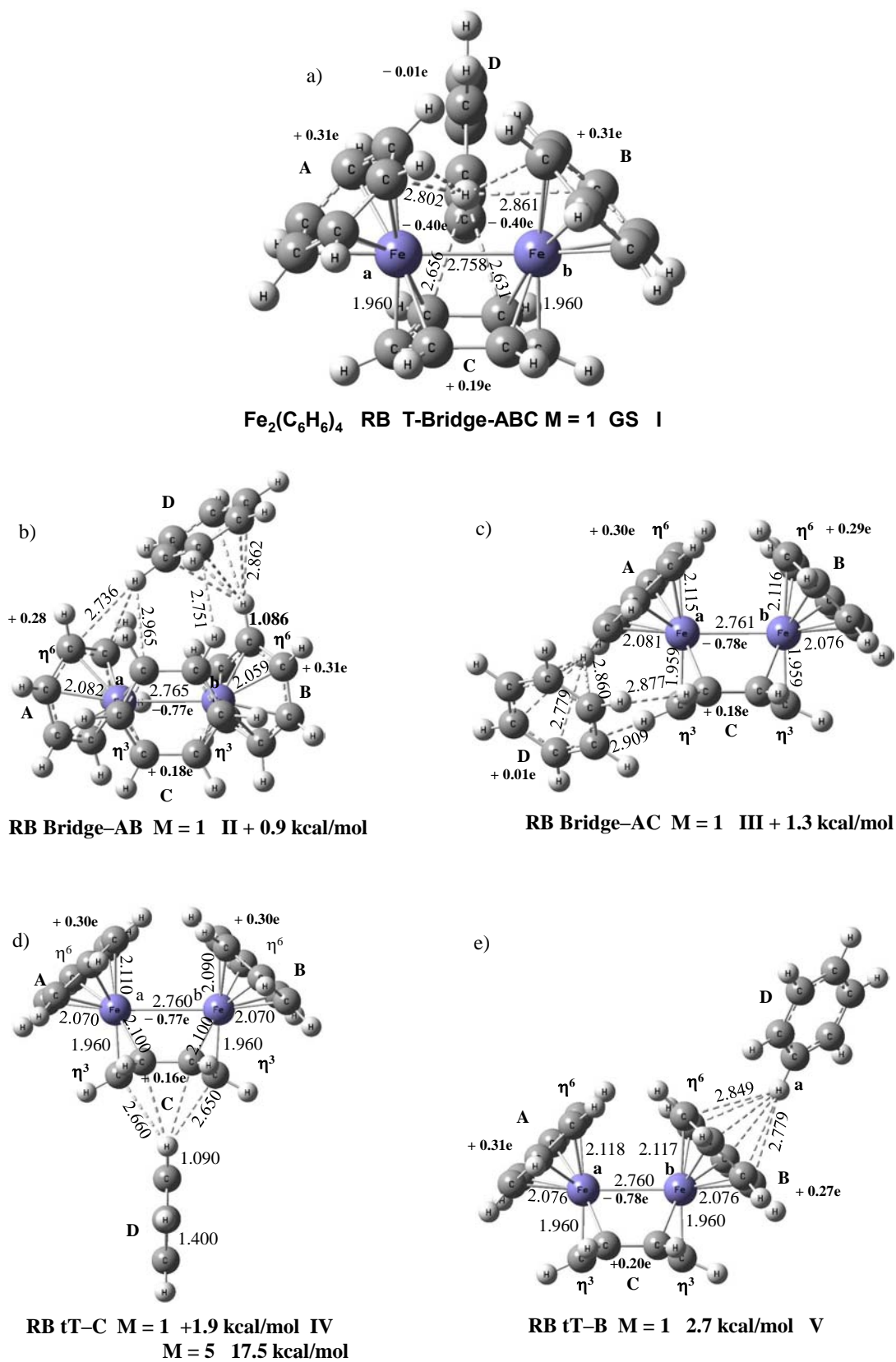


Figura 5.4: Estructuras de mínima energía de los compuestos organometálicos Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub>

de la primera esfera de coordinación, esto produce los isómeros tT-C-IV y tT- BV; los cuales son solamente 3 kcal/mol más altos en energía que el estado basal. Se encontró que las interacciones de apilamiento  $\pi - \pi$  no son estables para los estados neutros de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ . En el estado basal T-Bridge ABS, la molécula de benceno en la segunda capa tiene algunas distancias CHext-Cint menores (2.633-2.861 Å) a las del dímero de benceno (2.771-2.832 Å), dos por cada molécula de benceno en la primera esfera de coordinación. También hay una interacción entre el sitio D  $\text{H}_a^{+0.24}$  y el sitio de hierro cargado negativamente,  $\text{Fe}_2^{-0.80}$ . La molécula D está orientada perpendicularmente con el eje molecular del dímero de hierro. Esta geometría disminuye la repulsión entre las nubes  $\pi$  de los anillos internos y el externo.

Incluyendo la energía vibracional del punto cero (ZPVE) se obtuvo una energía de disociación de 4.6 kcal/mol para la molécula de benceno externa. Esta energía es significativamente más alta que la energía de disociación del dímero de benceno. El incremento en la energía de disociación  $D_0$  en  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  se puede atribuir a los efectos de transferencia de carga metal-ligante, estas aumentan los momentos dipolares  $\text{C}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$ , generando un incremento en las atracciones de los electrones  $\pi$  de las moléculas de benceno.

## 5.5. Estructuras tipo MDS de $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

La estructura tipo MDS de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  también permite absorber moléculas de benceno en la región externa, generando una gran cantidad de isómeros (figura 5.5). Estos isómeros MDS están contenidos en un rango muy estrecho de energía ( $< 2$  kcal/mol), y se localizan a más de 13 kcal/mol del estado basal. Las estructuras de menor energía se forman cuando la molécula externa de benceno se coloca a un lado de manera perpendicular a los planos de las otras moléculas de benceno. Aquí, hay dos posibilidades, la primera es que la molécula de benceno externa se agrega a uno de los sitios de hidrógeno internos (Hb) formando el isómero Side-Axial-B VI o al hidrógeno Ha en la estructura Side-Axial-A VII. En las estructuras MDS VI y VII, los ligantes internos B o A interactúan por medio de sus hidrógenos  $\text{H}_b$  y  $\text{H}_a$ . En el isómero VII también hay otro átomo de hidrógeno que podría interactuar con la molécula D, con una distancia de 2.729 Å. Este comportamiento

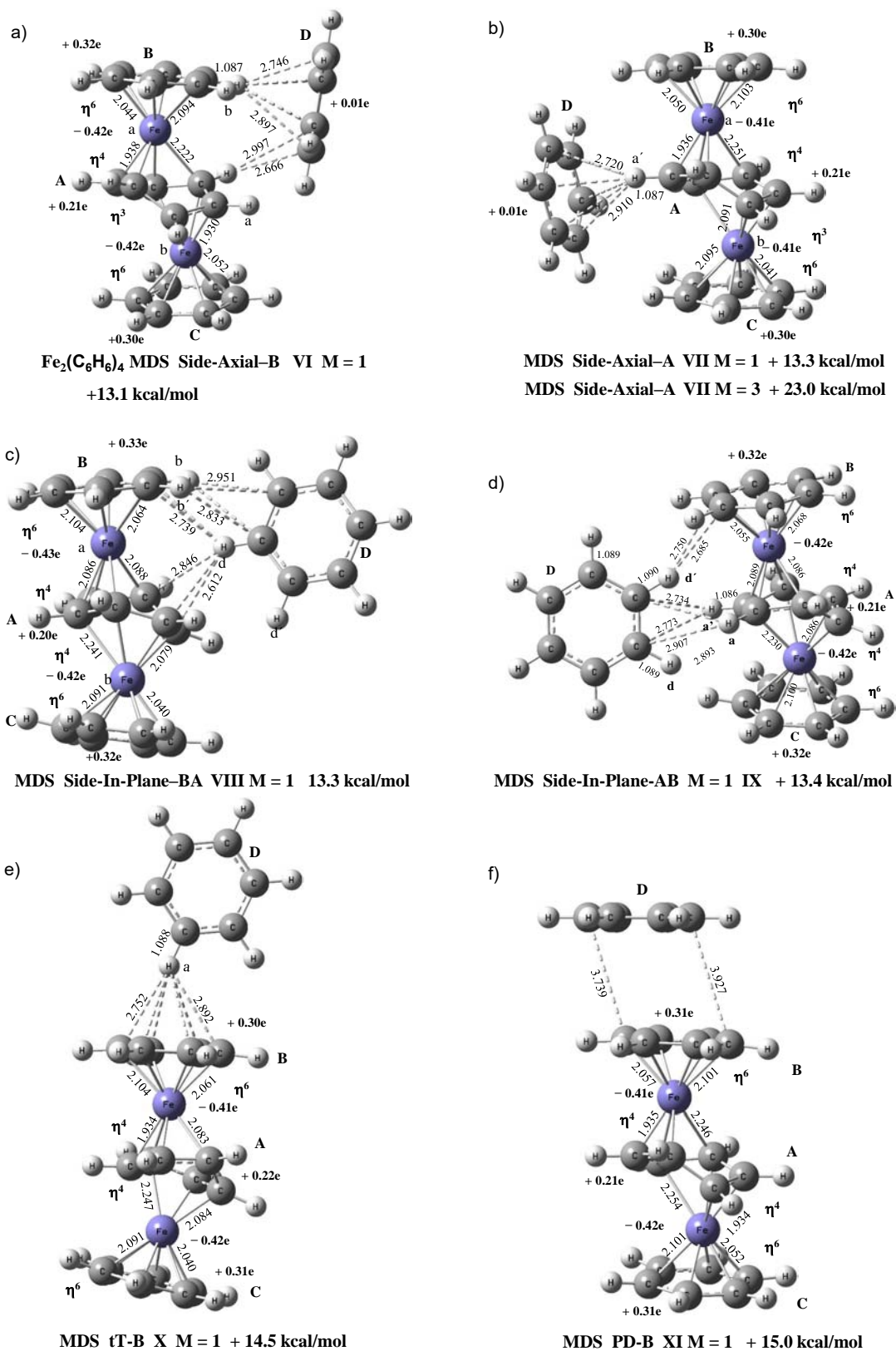


Figura 5.5: Estructuras de mínima energía de los compuestos organometálicos MDS  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

es opuesto al que se observa en el isómero basal RB, en éste la molécula de benceno externa interactúa principalmente por medio de sus átomos de hidrógeno. La segunda posibilidad es que la molécula de benceno externa D se agregue en el plano formado por ésta y los sitios de hierro. Los isómeros Side-In-Plane-BAVIII y Side-In-Plane-A IX, figura 5.5, son de este tipo. En el isómero VIII hay una interacción electrostática entre los átomos de hidrógeno,  $H_b^{\delta+}$  y  $H_b^{\delta+}$ , y el anillo D. De manera inversa, un átomo de hidrógeno de la molécula de benceno D interactúa con la molécula de benceno B. Aquí lo más importante son los cambios estructurales que se observan en los ligantes A y B a pesar de ser interacciones débiles, se pueden apreciar cambios significativos en las distancias hierro-carbono; el isómero IX presenta un esquema similar, en el cual la molécula de benceno D interactúa por medio de sus átomos de hidrógeno y la nube electrónica  $\pi$ .

Finalmente, se obtuvieron los isómeros MDS tT-B X y PD-B XI. Las estructuras de mínima energía del dímero de benceno (PD y tT) aparecen aquí.

## 5.6. Estructuras tipo RB de $Fe_2^-(C_6H_6)_4$

La adición de un electrón a la estructura RB T-Bridge ABC produce el estado de mínima energía  $Fe_2^-(C_6H_6)_4$ , figura 5.6, la cual incluyendo la energía vibracional del punto cero se encontró a 9.3 kcal/mol (0.40 eV) con respecto a la molécula neutra, correspondiendo este valor a la afinidad electrónica. Sin embargo, este valor es claramente más grande que la obtenida para  $Fe_2^-(C_6H_6)_4$ . Otras geometrías RB fueron encontradas cerca del estado basal  $Fe_2^-(C_6H_6)_4$ . Por ejemplo, el isómero tT-C IV cargado negativamente se encuentra a 0.9 kcal/mol; figura 5.6b. Mientras que los iones tT-B V y Bridge-AC III se encuentran a 1.4 y 2.5 kcal/mol, respectivamente; figuras 5.6c y 5.6d.

La energía de disociación obtenida para el anión  $Fe_2^-(C_6H_6)_4$  (6.7 kcal/mol) es claramente más grande que la del compuesto neutro (4.6 kcal/mol). El electrón adicional en  $Fe_2^-(C_6H_6)_4$  está localizado en la primera esfera de coordinación. El análisis de NBO revela que la población electrónica más alta se encuentra en el dímero de hierro (0.70e) y en el ligante C (0.21e). La molécula externa de benceno tiene una carga mínima de 0.05e.

El incremento de la energía de disociación se debe al incremento en la componente

electrostática en las interacciones benceno-benceno, la carga en las moléculas de benceno en la primera esfera de coordinación se incrementa.

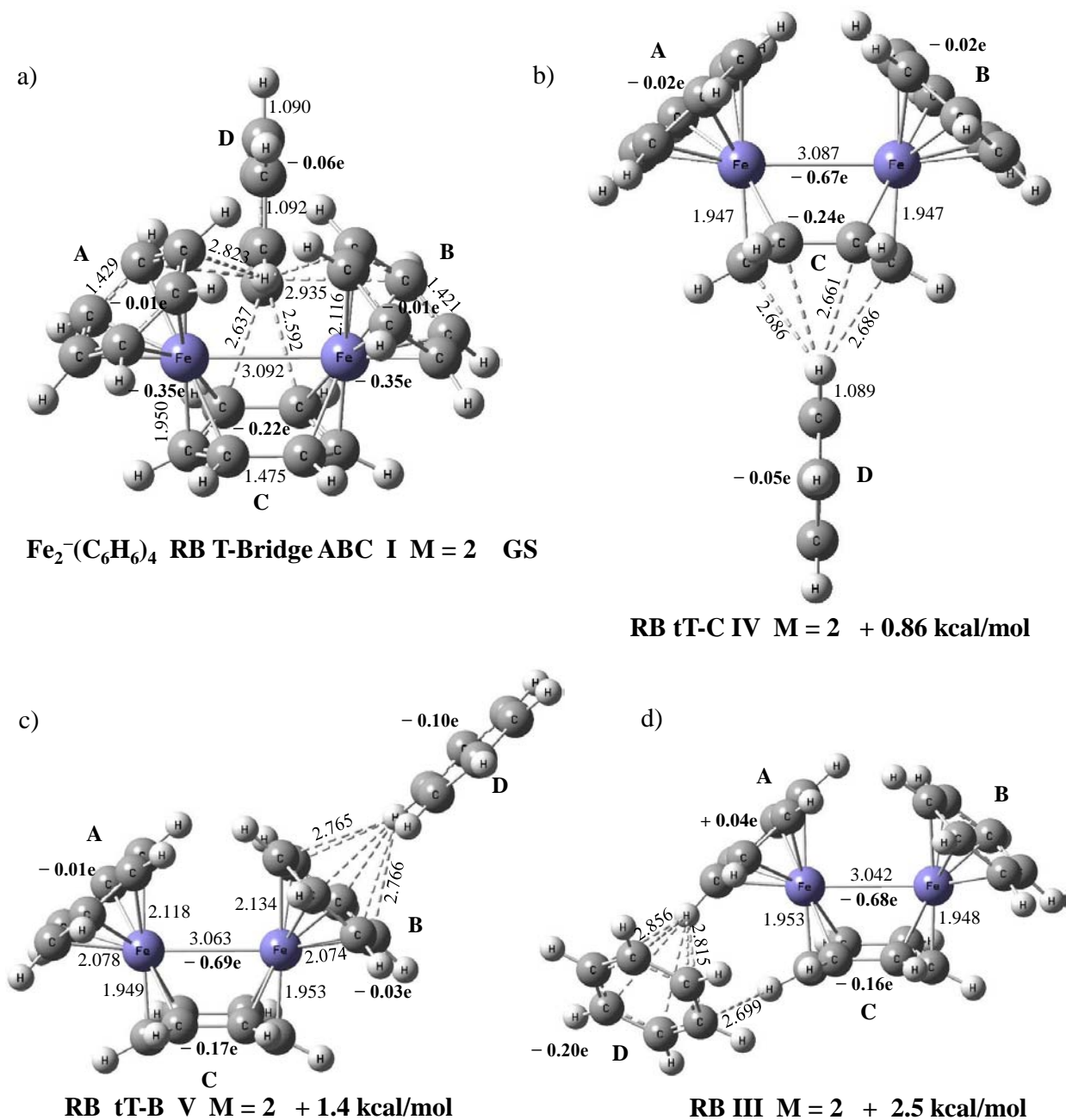


Figura 5.6: Estructuras de mínima energía de los compuestos organometálicos RB  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

## 5.7. Estructuras tipo MDS de $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

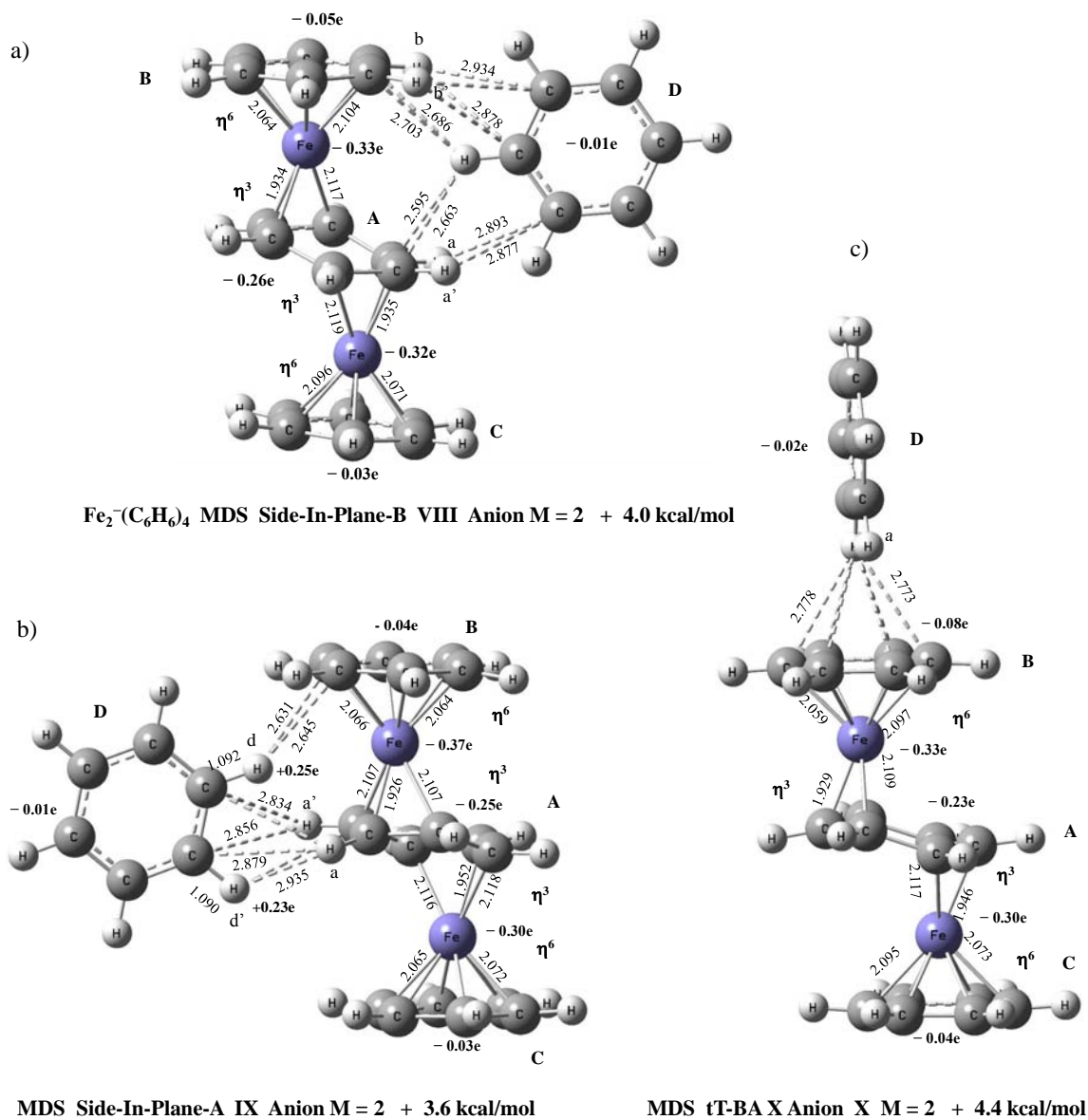


Figura 5.7: Estructuras de mínima energía de los compuestos organometálicos MDS  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

La adición de un electrón al isómero Side-Axial-A VII produce una rotación de 90 grados de la molécula D dando lugar a una geometría similar a la del isómero Side-In-Plane-A IX para el ion  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ . Esta geometría es encontrada también al agregar un electrón al isómero neutro Side-In-Plane-AIX. El isómero MDS IX de  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  es solamente 3.6 kcal/mol más alto en energía que el estado basal anión RB. Esto significa,

que el electrón adicional se estabiliza fuertemente en el conformero MDS, figura 5.7, lo cual se confirma con la AE calculada (0.83 eV), siendo ésta más grande que la del estado basal RB (0.40 eV). Esta es también más grande que la afinidad electrónica del isómero MDS  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  (0.73 eV). Este resultado revela que  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  tiene más capacidad para la estabilización de electrones que  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . Además, en el isómero  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  MDS Side-In-Plane-A IX la molécula externa de benceno D presenta una energía de disociación más grande (9.0 kcal/mol) que la encontrada para el estado basal RB (6.7 kcal/mol). Algunas características explican este incremento en la energía de disociación en el isómero MDS Side-In-Plane-A IX de  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ . Las distancias entre el átomo de hidrógeno  $\text{H}_d$  de la molécula de benceno D y los sitios de carbón de la molécula B son más cortos (2.631-2.645 Å) que las de su análogo neutro (2.750-2.685 Å). La carga del hidrógeno  $\text{H}_d$  se incrementa (+ 0.25e) a comparación del caso neutro (+0.22e), esto favorece la atracción electrostática. La distancia  $\text{H}_d\text{-Fe}_a$  en el isómero MDS anión disminuye 0.213 Å y se incrementa la carga negativa de  $\text{Fe}_a$  -0.08e comparado con el neutro MDS. Finalmente, la orientación de la molécula D en  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  en el isómero MDS Side-In-Plane IX, reduce la repulsión electrostática entre los electrones  $\pi$  y la molécula  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  que es donde se localiza la mayor parte del electrón agregado. Esta característica es la razón por la que en el anillo de benceno D se produzca una rotación al pasar del isómero neutro VII al isómero IX.

La adición de un electrón al isómero MDS Side-In-Plane-B VI también promueve la rotación de la molécula de benceno D produciendo una geometría similar a la del isómero neutro VIII. La estructura MDS  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)$  está cerca en energía (4.0 kcal/mol) al isómero RB. El isómero neutro tT X conserva su geometría después de la absorción de un electrón, esta geometría se encuentra a 4.4 kcal/mol del estado basal.

Las interacciones CH- $\pi$  y la polarización de los enlaces C-H debido al enlace metal-ligante explican la energía de disociación de la molécula externa en los estados de mínima energía de  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ . La energía  $D_0$  de 6.7 y 9.0 kcal/mol para los isómeros RB y MDS, respectivamente, es de una magnitud similar a las encontradas en la solvatación por moléculas de agua de átomos de hierro cargados negativamente (9.3 kcal/mol), con la diferencia de que esos son enlaces de hidrógeno (ref). La energía  $D_0$  en  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  podría

deberse a la red de interacciones CH- $\pi$ . El efecto cooperativo de estas interacciones son las responsables de la solvatación de  $\text{Fe}_2^-$  por moléculas de benceno.

## 5.8. Densidad de estados de los cúmulos $\text{MT}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ y $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ (MT = Fe, Co, Ni)

Se ha observado que la densidad de estados para el estado basal concuerda con los resultados del espectro fotoelectrónico (PES), ayudando esto a la asignación del estado basal. En el presente proyecto de tesis doctoral se realizaron comparaciones entre la densidad de estados y el espectro fotoelectrónico, para los isómeros RB y MDS de cada anión  $\text{MT}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . Esto hace posible la búsqueda de las contribuciones de cada estado al espectro, permitiendo esto una caracterización cualitativa de la composición de los iones  $\text{MT}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . En las figuras 5.8, 5.10, 5.11 y 5.12 se representan las densidades de estado calculadas para los estados de mínima energía RB y MDS de  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ,  $\text{Co}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ,  $\text{Ni}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ,  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ , respectivamente.

El espectro de densidad de estados fue obtenido usando funciones gaussianas para representar las energías orbitales, con un ancho de 200 meV. Aunque el espectro fotoelectrónico de  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  es ancho, se puede identificar el pico más alto a una energía de 2.45 eV y muchos valores pequeños distribuidos alrededor de este valor, algunos de ellos se encuentran aproximadamente a 0.85 y 1.70 eV. El espectro fotoelectrónico de  $\text{Co}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  está más definido en el rango de 0 a 2 eV.

La densidad de estados de los isómeros RB y MDS, figura 5.8a y 5.8b, reproducen por separado burdamente algunas características del espectro fotoelectrónico de  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . Ambas densidades de estado muestran bandas a, b y c centradas en 0.81, 1.73 y 2.50 eV para el estado basal RB y a 0.82, 1.60 y 2.35 eV para el isómero MDS. Estos picos podrían estar relacionados con los valores experimentales que se encuentran a 0.85, 1.70 y 2.45 eV del espectro fotoelectrónico. Además, la suma de densidades de estado de los isómeros RB y MDS, figura 5.8c, con los mismos pesos, reproducen un perfil más parecido al espectro fotoelectrónico. Es decir, los isómeros RB y MDS pueden coexistir en el experimento. Se puede notar que la densidad de estados reportada en la figura 5.8c aun difiere significati-



vamente del resultado experimental. Si se cambian los pesos a 0.4RB y 0.6MDS se puede observar que los perfiles concuerdan mejor (figura 5.9), lo cual puede ser justificado por el hecho de que la AE medida de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  está más cerca al resultado calculado para el isómero MDS.

En la densidad de estados del isómero  $\text{Co}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , figura 5.10, se pueden apreciar dos picos (0.82 eV y 1.39 eV) que pueden estar relacionados a las bandas observadas a 0.9-1.0 eV y 1.3-1.4 eV; ver figura 4 de la referencia 14. La densidad de estados del isómero RB guarda un mayor parecido al espectro fotoelectrónico, ya que se obtuvieron picos a 0.85, 1.21 y 1.49, que pueden ser asignados a las bandas del espectro fotoelectrónico. La combinación de los isómeros 0.5RB + 0.5MDS concuerda con el espectro fotoelectrónico,

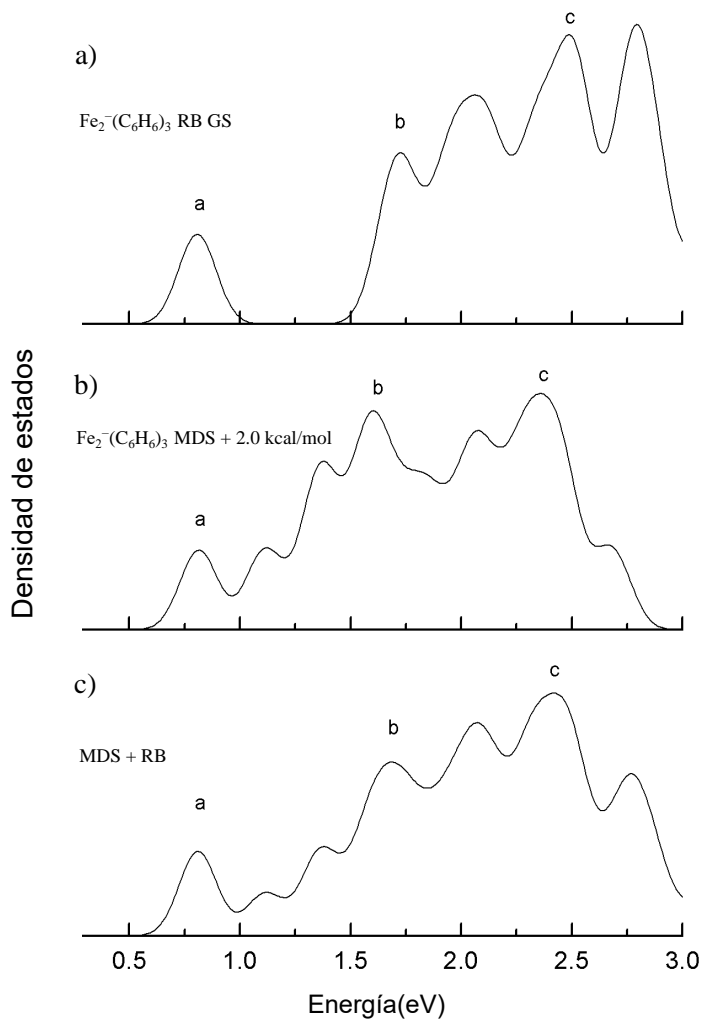


Figura 5.8: Densidad de estados de los aniones MDS y RB  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$

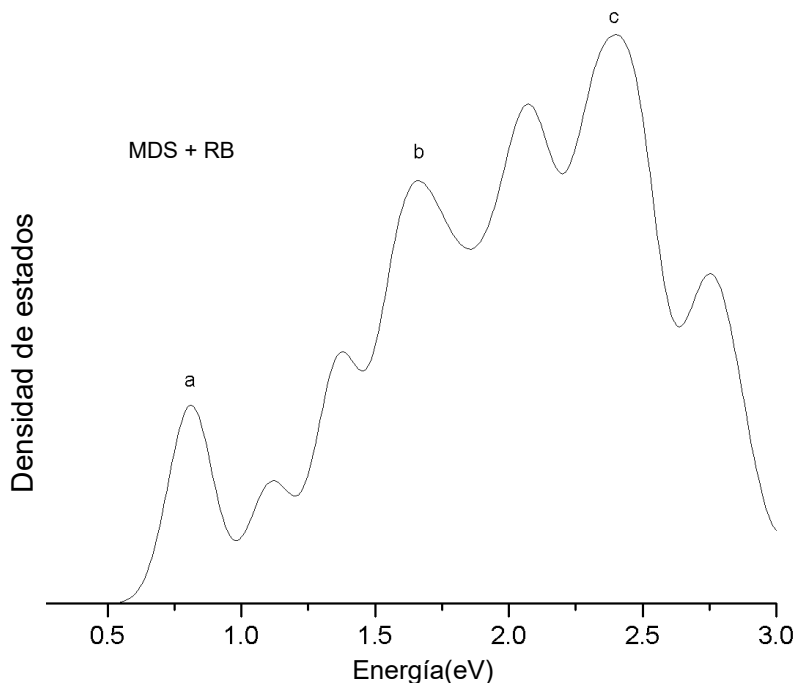


Figura 5.9: Combinación de densidades de estado de  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$   $0.4\text{RB} + 0.6\text{MDS}$

por lo tanto en la síntesis podría haber una combinación de estas dos especies.

En la región de valencia de 0 a 2 eV de la densidad de estados el isómero RB de  $\text{Ni}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  tiene dos bandas a 0.53 y 1.51 eV; estos aparecen en 0.67-1.72 eV, para el ion MDS. Una predicción aproximada del espectro fotoelectrónico de  $\text{Ni}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  se obtuvo por una suma de densidades de estados  $0.5\text{RB} + 0.5\text{MDS}$ , figura 5.11.

Las densidades de estados para  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  se representan en la figura 5.12. La densidad de estados (obtenida de la suma de  $0.5\text{RB}$  y  $0.5\text{MDS}$ ) presenta un gran parecido al espectro fotoelectrónico de  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ .

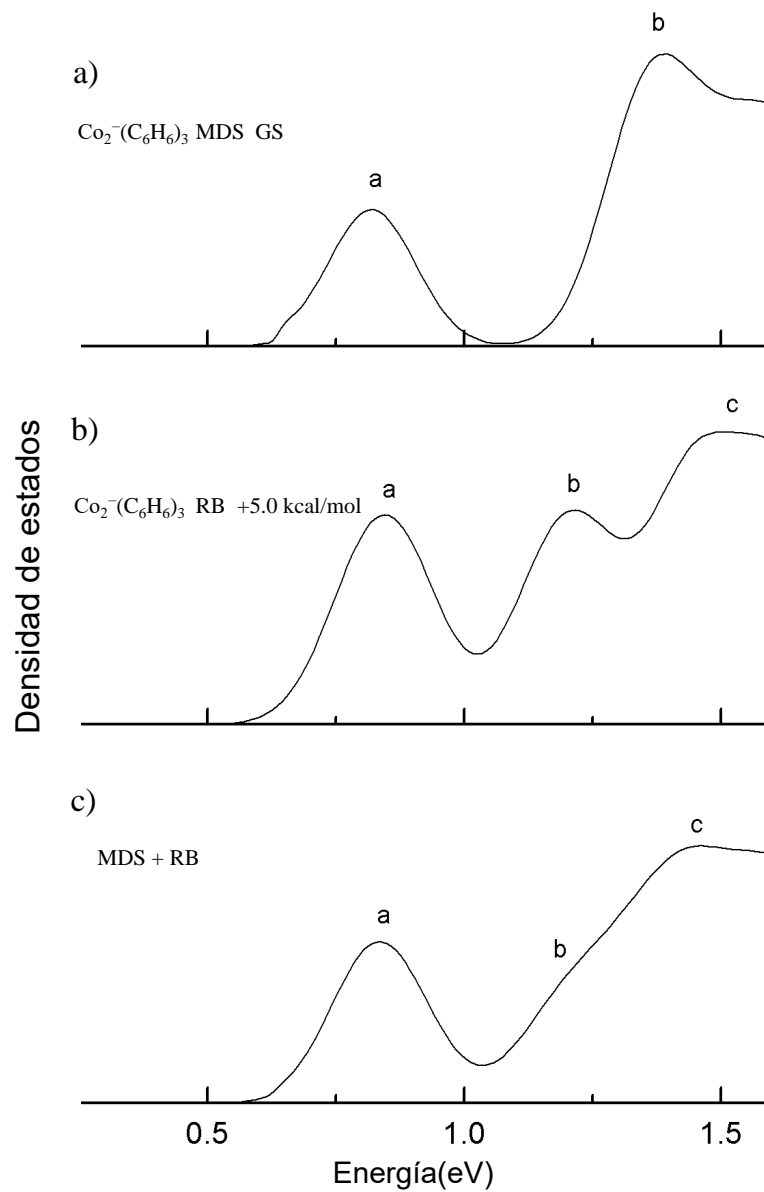


Figura 5.10: Densidad de estados de los aniones MDS y RB  $\text{Co}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$

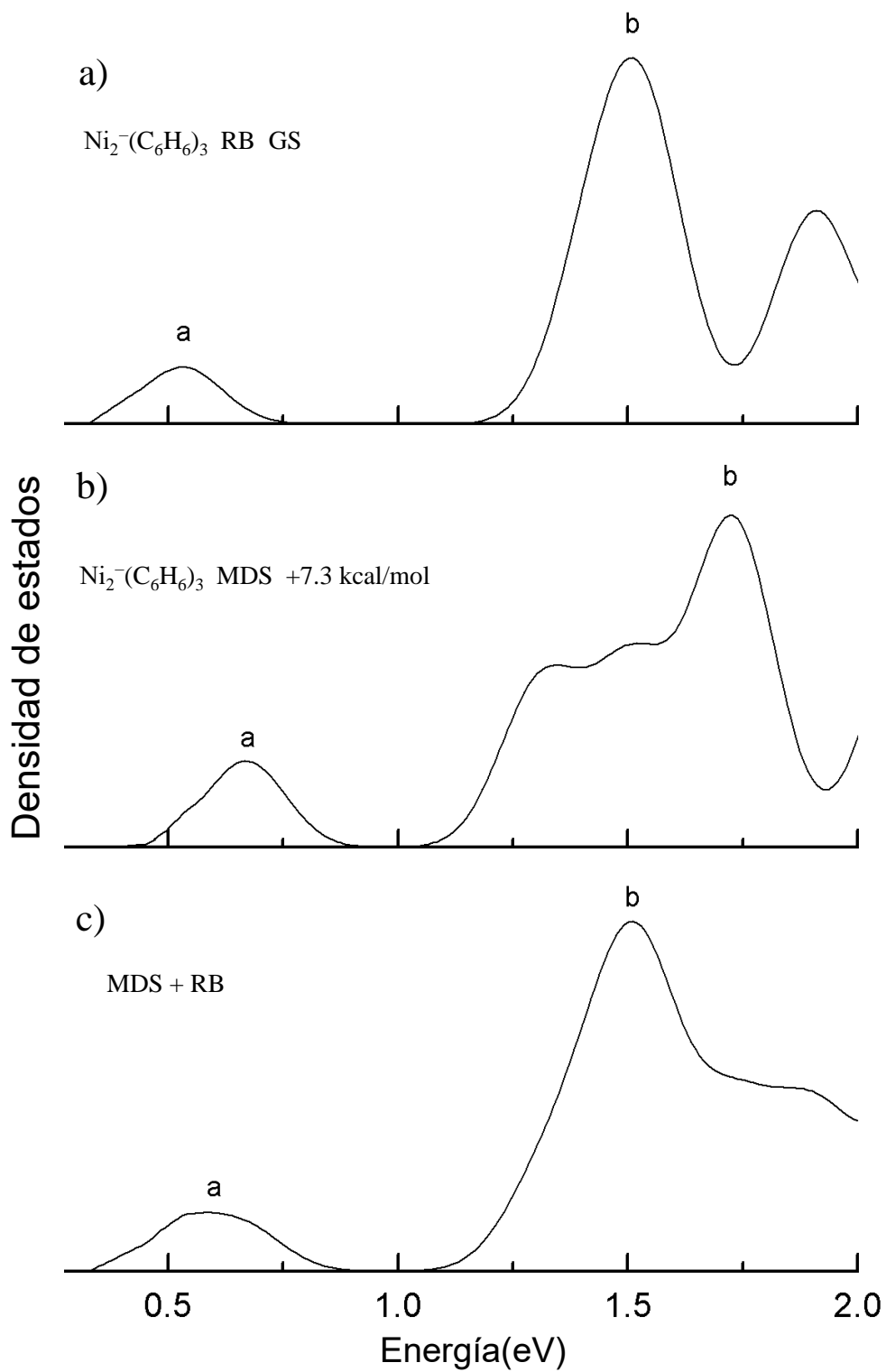


Figura 5.11: Densidad de estados de los aniones MDS y RB  $\text{Ni}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

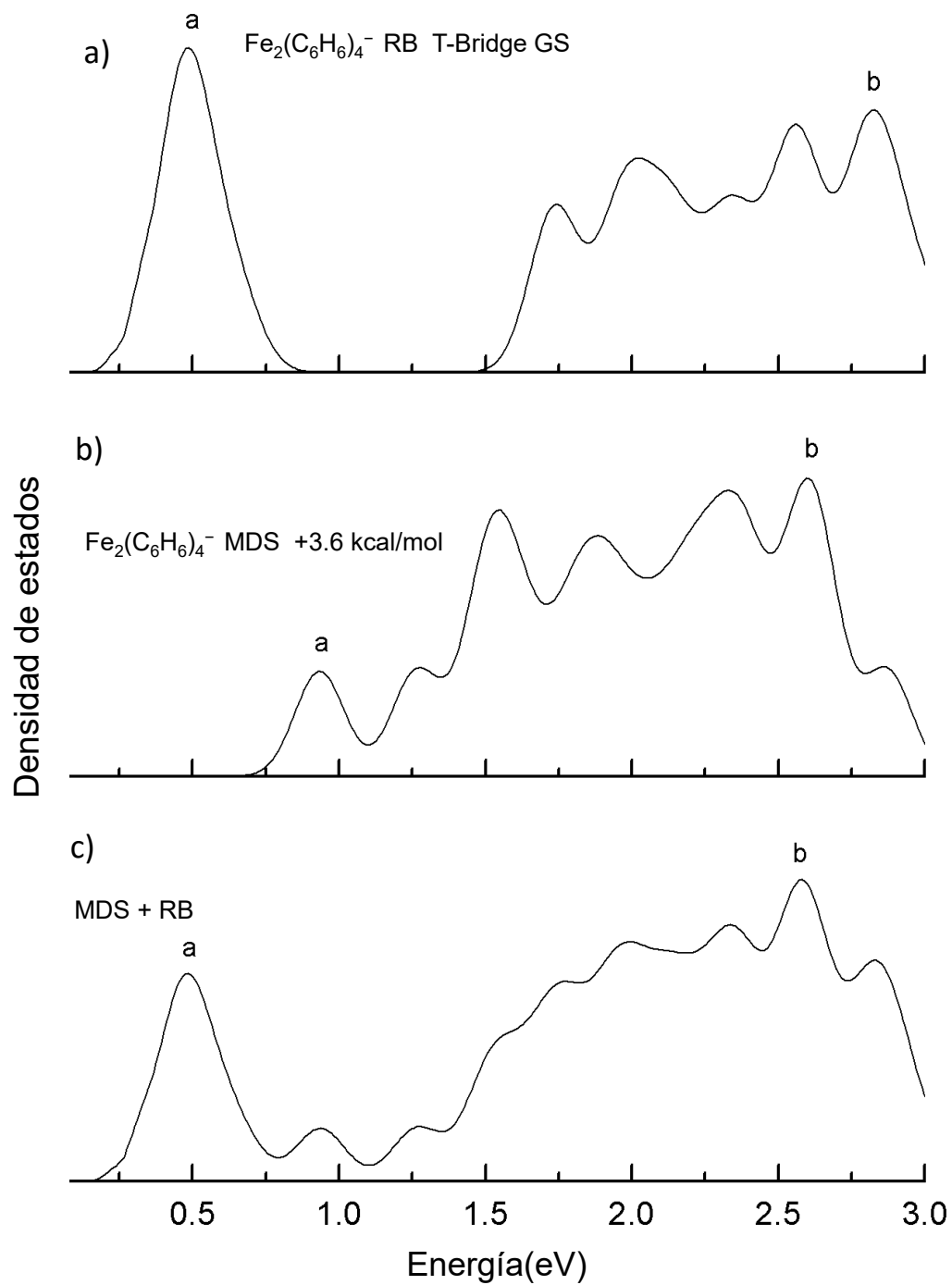


Figura 5.12: Densidad de estados de los aniones MDS y RB  $\text{Fe}_2^-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

## Capítulo 6

# Espectroscopía infrarroja de $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_m$

El estudio de espectroscopía infrarroja de fotodisociación del grupo de Duncan para  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  ( $m > 2$ ) revela la presencia de benceno actuando como molécula solvente en estos compuestos. Una energía de unión débil menor a  $3100 \text{ cm}^{-1}$  ( $8.9 \text{ kcal/mol}$ ) fue sugerida para estas moléculas. El espectro infrarrojo presenta características en la región de estiramiento C–H que fueron difíciles de explicar con estudios por DFT<sup>13</sup>. Las moléculas  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  ( $m > 2$ ) son sistemas en los que el experimento revela claramente la presencia de moléculas de benceno actuando como disolventes.

El funcional BPW91-D2 predice que la banda del estiramiento C–H se encuentra a  $3114 \text{ cm}^{-1}$  para la frecuencia fundamental de esta región del espectro IR de esta molécula. Se utilizó esta información para hacer un escalamiento lineal de  $0.98$  ( $\approx 3047.3/3114$ ) en la región del estiramiento C–H. Los valores obtenidos teóricamente usando este factor de escalamiento fueron utilizados para el análisis de los espectro IR de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  ( $m \leq 4$ ). Los corrimientos en las bandas de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  están referidos a la frecuencia corregida del funcional BPW91-D2,  $3114 \times 0.98 = 3052 \text{ cm}^{-1}$ .

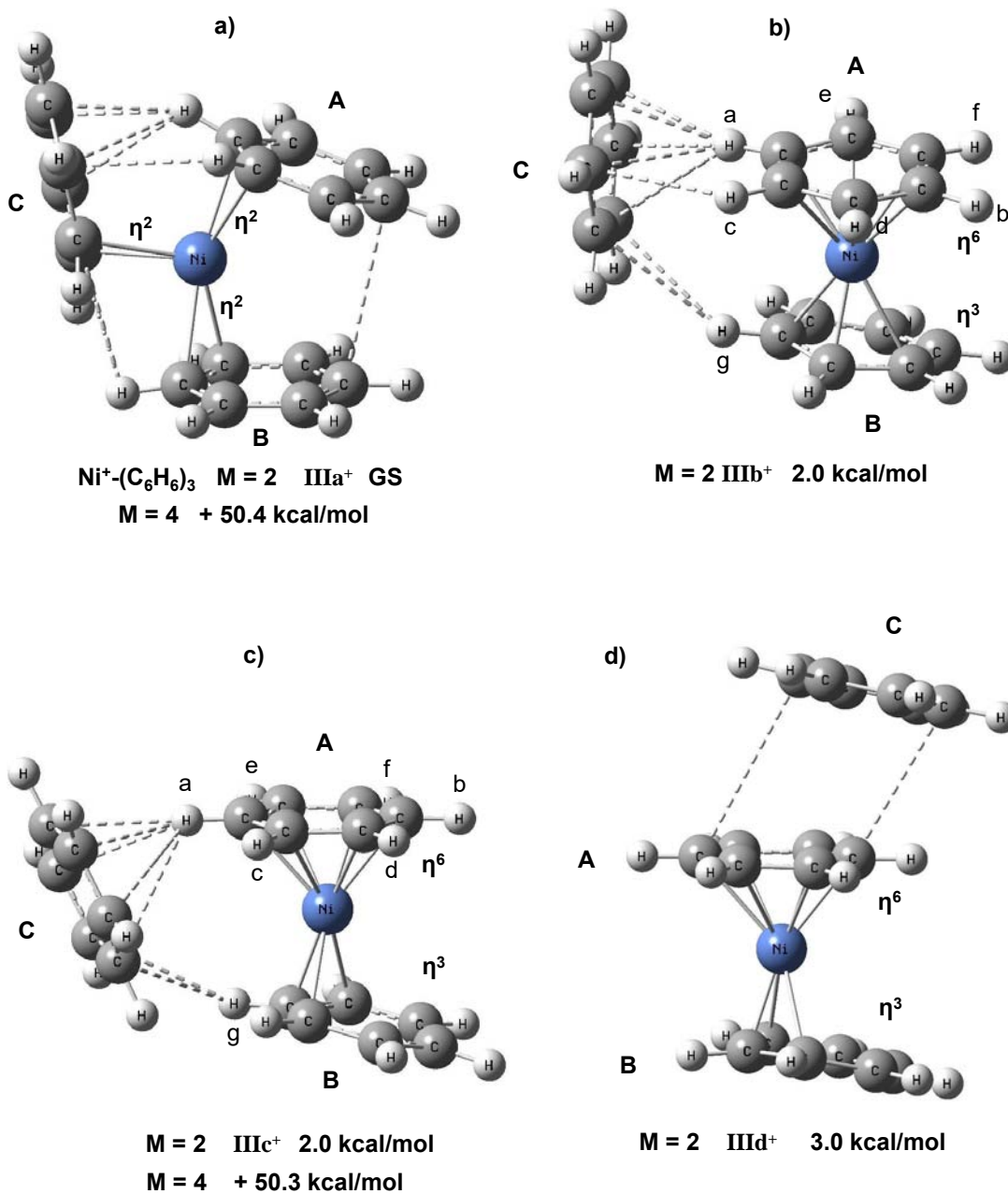


Figura 6.1: Estados de mínima energía de los cúmulos  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  obtenidos por el funcional BPW91-D2

## 6.1. Propiedades estructurales de $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$

Comparando las estructuras de mínima energía obtenidas por los métodos M11L y BPW91-D2 se puede apreciar una diferencia importante: el funcional BPW91 predice que en el estado basal las tres moléculas de benceno se encuentran en la primera esfera

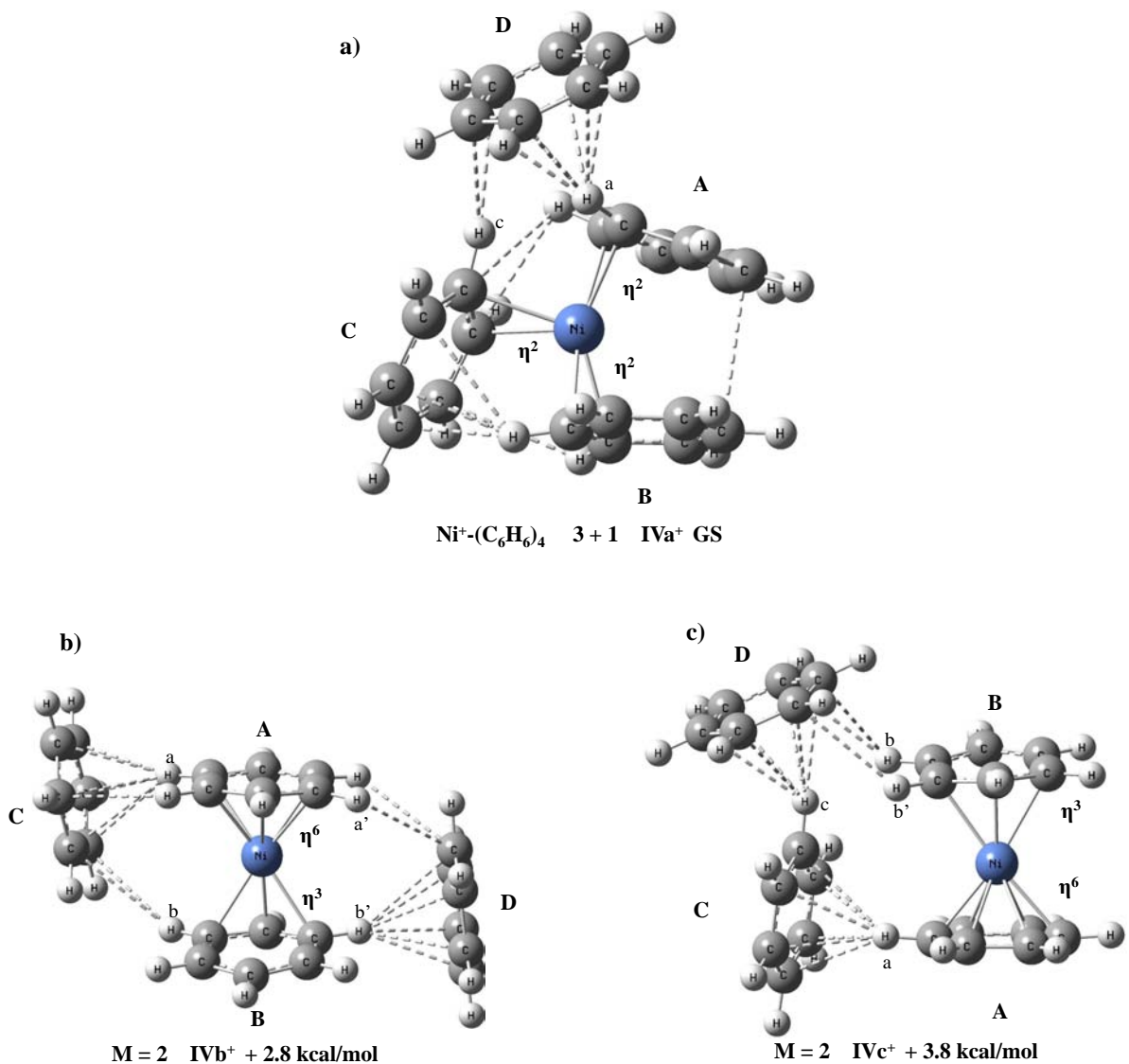


Figura 6.2: Estados de mínima energía de los cúmulos  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  obtenidos por el funcional BPW91-D2

de coordinación. El estado basal IIIa<sup>+</sup> se presenta en la figura 6.1a, cada molécula de benceno forma dos enlaces con el átomo de níquel. Como se vio en el capítulo 3 todos los cúmulos  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  toman la configuración de espín más baja posible; el estado M = 4 se encuentra a 50.4 kcal/mol, como se esperaba. Hay dos isómeros en que la molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación forma un puente entre las moléculas de benceno A y B; la molécula A interactúa por medio de sus átomos de hidrógeno H<sub>a</sub> y H<sub>c</sub>. Estas dos estructuras tipo puente están degeneradas en energía y se encuentran a 2.0



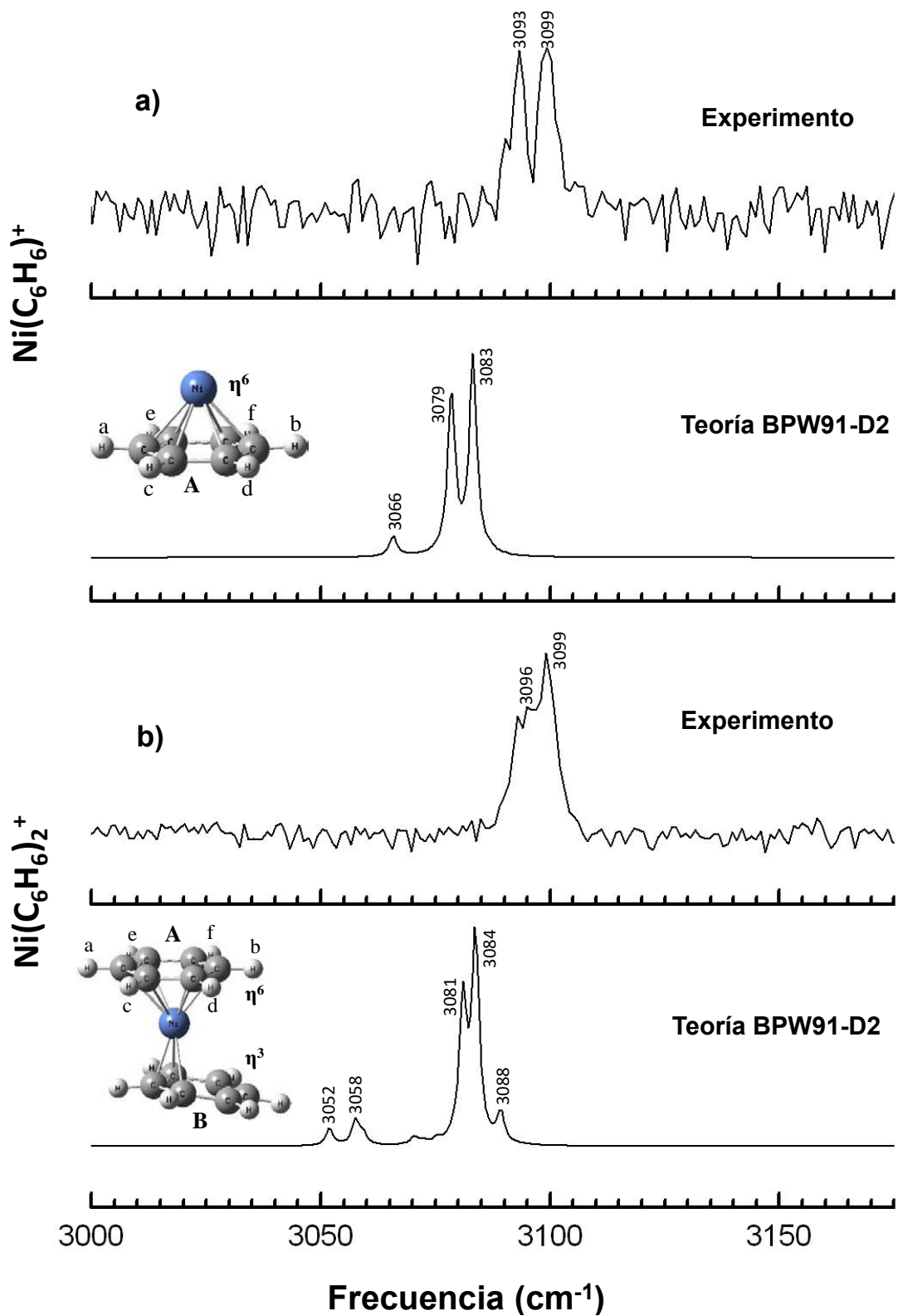


Figura 6.3: Espectros infrarrojos teóricos y experimentales de los compuestos organometálicos  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_{1,2}$

kcal/mol, solamente la posición de la molécula C difiere significativamente mientras que los cambios en las distancias metal-carbono son despreciables. La especie PD se encontró a 3.0 kcal/mol del estado basal. Se puede observar que la coordinación  $\eta^6 - \eta^3$  se conserva en los isómeros con dos capas.

## 6.2. Propiedades estructurales de $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

Los tres estados de mínima energía encontrados para los cúmulos  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  se muestran en la figura 6.2. Estas geometrías se localizan en un rango de energía de menos de 4 kcal/mol. Los tres ligantes en la primera esfera de coordinación del estado basal  $\text{IVa}^+$  son de hapticidad  $\eta^2$  y se unen al metal por medio de enlaces  $3d-\pi$ . La molécula de benceno en la esfera externa, interactúa con átomos de hidrógeno  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_c$  de los ligantes internos. Es probable que también se formen enlaces  $\text{H}-\text{H}$  en esta región. Esta molécula es estabilizada por varias interacciones no covalentes: la interacción  $\pi - \pi$  entre la molécula de benceno A y la molécula de benceno B, las interacciones electrostáticas entre los átomos de hidrógeno de la molécula B y la densidad electrónica  $\pi$  de la molécula de benceno C, las interacciones entre la molécula de benceno A y la molécula de benceno C (principalmente las interacciones  $\text{H}-\text{H}$ ), y por último la interacción de la molécula D con los átomos de hidrógeno de las moléculas A y C. Las estructuras con dos moléculas de benceno  $\text{IVb}^+$  y  $\text{IVc}^+$  en la segunda esfera de coordinación se encuentran a 2.8 kcal/mol y 3.8 kcal/mol, respectivamente. Estas estructuras se obtuvieron a partir de la geometría de  $\text{IIIb}^+$ , a ésta se le agregó una cuarta molécula de benceno en varias posiciones intentando cubrir toda la superficie de energía potencial. El resultado obtenido sugiere que para la cuarta molécula de benceno son prácticamente indistinguibles los dos sitios a los que prefiere enlazarse al compuesto organometálicos  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , como se puede ver en el capítulo 3 hay error en la teoría y por lo tanto la diferencia de energía entre estos isómeros podría ser mayor o menor.

### 6.3. Espectro infrarrojo de $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$

El espectro IR calculado para  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$ , figura 6.3, tiene dos picos, uno en 3079 y otro en  $3083\text{ cm}^{-1}$ . Estas frecuencias corresponden a los picos observados a 3093 y  $3099\text{ cm}^{-1}$  observados en el espectro experimental de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ar}_2$ . La diferencia  $\Delta\nu = 4\text{ cm}^{-1}$  para estos picos se acerca al resultado experimental de  $6\text{ cm}^{-1}$ . Los resultados teóricos predicen un incremento en la frecuencia de absorción y el experimento presenta corrimientos más largos de  $46/52\text{ cm}^{-1}$ . El estado basal de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$  presenta una estructura distorsionada, la molécula de benceno se desvía de la planaridad. Esta distorsión explica los dos picos observados en el espectro IR. La banda a  $3083\text{ cm}^{-1}$  emerge de los cuatro carbonos con distancias Ni–C más largas, mientras que la banda en  $3079\text{ cm}^{-1}$  proviene de los carbonos con las distancias Ni–C más cortas. El análisis de población NBO revela una polarización más fuerte para los grupos  $\text{C}^{-0.23}\text{--H}^{+0.27}$  de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$ , que se debe a la transferencia de carga metal–ligante, que los de la molécula de benceno pura ( $\text{C}^{-0.23}\text{--H}^{+0.27}$ ). Así que además del enlace covalentes, los grupos C–H tienen una polarización incrementada reflejado en distancias ligeramente más pequeñas ( $1.087\text{ \AA}$ ) para los cuatro enlaces C–H de frecuencia más alta ( $3083^{-1}$ ), comparado a las distancias C–H de  $1.088\text{ \AA}$  que producen la otra banda. Las distancias C–H del benceno puro son de  $1.089\text{ \AA}$ . Un incremento en el enlace C–H explica el corrimiento hacia el azul en las vibraciones de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$ . El corrimiento más grande de  $31\text{ cm}^{-1}$  se explica por el enlace ligeramente más fuerte de los cuatro grupos C–H que comparten una similitud en la distancia carbono–níquel. Con el funcional B3LYP empleado por el grupo de Duncan se obtiene también una geometría  $C_\nu$  y se reproduce el espectro IR experimental<sup>13</sup>. Por lo tanto, el espectro experimental aporta una evidencia de una geometría  $C_{2\nu}$  para  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$ . Además de estas dos bandas, se detecta otra a menor frecuencia con los funcionales BPW91( $3073\text{ cm}^{-1}$ ) y B3LYP ( $3066\text{ cm}^{-1}$ ). Esta banda es probable que no se detecte debido a la sensibilidad limitada del experimento.

## 6.4. Espectro infrarrojo de $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

El espectro calculado para  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  (figura 6.3) tiene también dos picos parecidos a los del  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$ . El pico más intenso está en  $3084\text{ cm}^{-1}$  y hay un otro a  $3181\text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados concuerdan cualitativamente con la banda asimétrica para  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ar}$ , la cual presenta una frecuencia en  $3099\text{ cm}^{-1}$  a la misma posición que la frecuencia más alta de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ar}_2$ , y un pequeño pico de frecuencia más baja en ( $3096\text{ cm}^{-1}$ ). Los presentes resultados producen corrimientos hacia el azul de  $29$  y  $32\text{ cm}^{-1}$ . La estructura del estado basal obtenida por el funcional BPW91-D2 de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$  ( $\eta^6 - \eta^3$ ) satisface la regla de los 18 electrones, implicando una alta estabilidad de esta estructura. Los dos picos observados se atribuyen a la molécula de benceno  $\eta^6$  coordinada; este tipo de enlace, que ocurre en las especies  $m = 1$  y  $2$ , podría explicar la conservación del patrón del espectro IR. La frecuencia a  $3084\text{ cm}^{-1}$  tiene una fuerte componente de los estiramientos de los grupos C–H opuestos. La banda a la frecuencia más baja pertenece esencialmente a los otros grupos C–H. Hay que notar que este orden es inverso al patrón encontrado para  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$ . Sin embargo, C–H<sub>a</sub> y C–H<sub>b</sub> tienen longitudes de enlace de  $1.087$  y  $1.086\text{ \AA}$ , similares a las de los otros enlaces C–H ( $1.087\text{ \AA}$ ). Por lo tanto, las diferentes frecuencias de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  se deben a la inclinación de la molécula de benceno  $\eta^3$ . Adicionalmente hay una banda de intensidad pequeña en  $3088\text{ cm}^{-1}$  que tiene contribuciones de todos los enlaces C–H de la molécula. En esta frecuencia las unidades C–H vibran simétricamente. Las bandas débiles en  $3052$  y  $3058\text{ cm}^{-1}$  corresponden al ligante  $\eta^3$  coordinado. Es decir, las bandas para la molécula de benceno más fuertemente enlazada aparecen a frecuencias más altas que para el anillo menos coordinado. Por otro lado, una coordinación  $\eta^3 - \eta^3$  fue encontrada por el grupo de Duncan para el estado basal de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  con el funcional híbrido B3LYP y una geometría  $\eta^6 - \eta^6$  se encontró a  $5.4\text{ kcal/mol}$ . El espectro IR de la geometría  $\eta^6 - \eta^6$  obtenida por el funcional B3LYP es similar al espectro IR experimental. Esto es porque las frecuencias observadas del IR son dominadas principalmente por el anillo de benceno  $\eta^6$  coordinado. En efecto, el espectro para el estado  ${}^2\text{B}_{2g}$   $\eta^6 - \eta^6$  tiene algunas características similares a esas obtenidas en el presente trabajo para el isómero  $\eta^6 - \eta^3$ . De hecho, como se representa en la figura 5 de la referencia 13, el espectro para

el estado de energía más alto  ${}^2\text{B}_{2g}$  tiene dos picos intensos así como picos a frecuencias más altas y bajas. El espectro del funcional B3LYP  $\eta^3 - \eta^3$  tiene características que no concuerdan con el experimento a pesar de que es el estado basal<sup>13</sup>. La estructura de mínima energía del funcional BPW91-D2 explica satisfactoriamente las características del espectro IR. Por lo tanto es interesante investigar los cambios en el espectro IR del compuesto organometálicos  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  al agregar más moléculas de benceno. Enseguida se exhiben los cambios espectroscópicos provocados por la interacción de una tercera y cuarta molécula de benceno, en estos casos una tercera molécula se puede localizar en la segunda o primera esfera de coordinación y una cuarta molécula solamente en la segunda esfera, según los resultados obtenidos anteriormente.

## 6.5. Espectros infrarrojos de los estados de mínima energía $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$

Como se puede apreciar en la figura 6.5, el espectro experimental en la región de estiramiento C–H para  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  es dramáticamente diferente de los compuestos  $m = 1$  y  $2$ , con muchas bandas a través del rango de  $3044\text{--}3099\text{ cm}^{-1}$ . Un total de seis y cinco grupos de bandas aparecen para las especies  $m = 3$  y  $4$ , respectivamente<sup>13</sup>. Al investigar este cambio en el espectro IR es importante recordar que la molécula de benceno aislada tiene un patrón muy complicado en la región del estiramiento C–H, hay efectos de resonancia de Fermi y combinaciones de 2 y 3 bandas<sup>89,90</sup>. Debido estos efectos, el lugar de observarse solamente la vibración fundamental, se obtiene un espectro con tres bandas anchas. Este resultado se obtiene tanto para la fase líquida o como para las moléculas aisladas. Por lo tanto, cuando una molécula de benceno está relativamente no perturbada por interacciones intermoleculares, se esperaría este tipo de patrón. Cuando la molécula de benceno está más fuertemente perturbada, como en el caso de los compuestos  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$  y  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , este patrón es alterado. En el trabajo de Duncan se asumió que el cambio en el patrón del espectro en los compuestos organometálicos  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  se debía a los efectos de resonancia de Fermi en las moléculas de benceno en esfera externa de coordinación. Sin embargo, como se muestra en la figura 6.5, las tres bandas observadas en el benceno

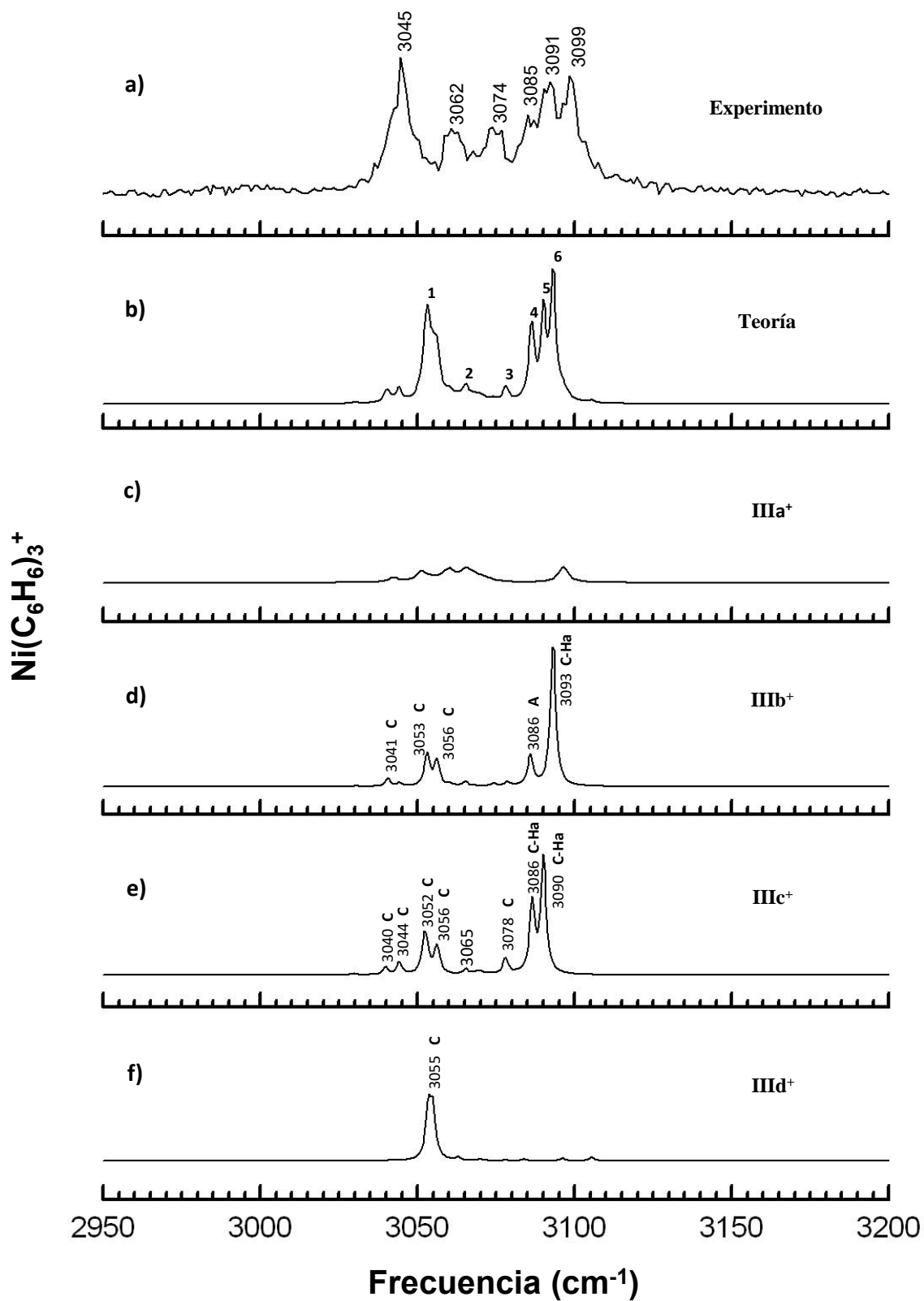


Figura 6.4: Espectro infrarrojo de las especies  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$

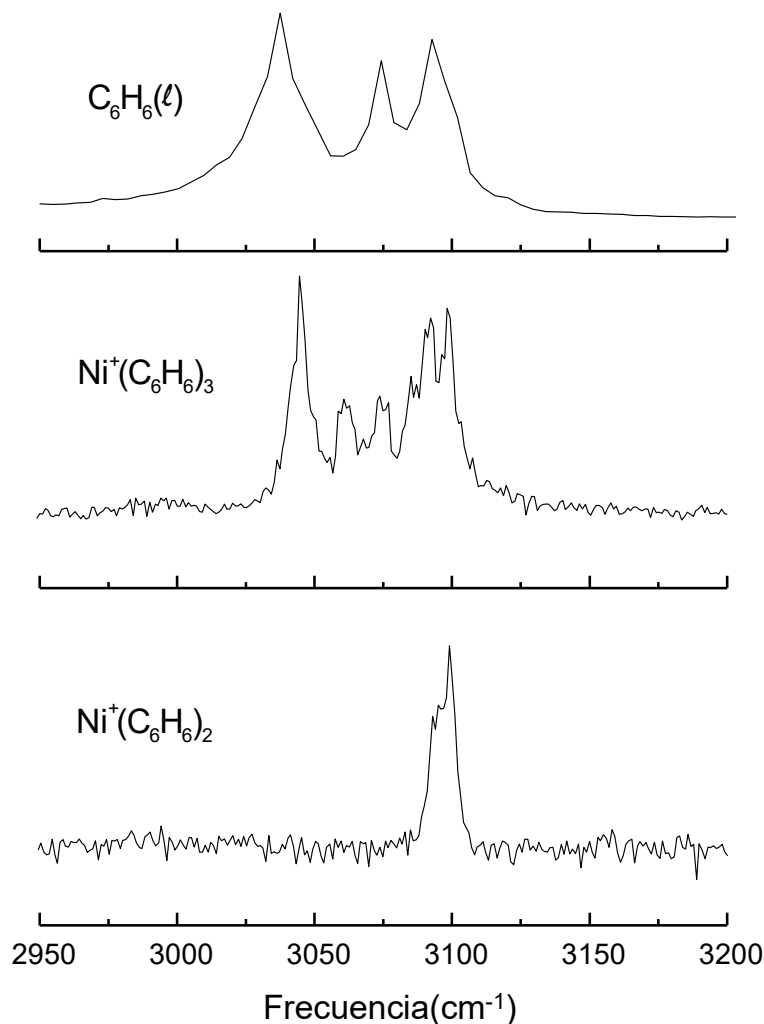


Figura 6.5: Comparación del espectro infrarrojo del benceno líquido y los compuestos organometálicos  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  y  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$

puro no explica del todo la estructura del espectro en el ion  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , y las bandas restantes no pueden ser explicadas de una manera simple con las bandas observadas en el ion  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . Por lo tanto, se investigaron otros patrones de bandas que podrían contribuir a explicar este espectro IR.

El espectro infrarrojo de los isómeros identificados de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  se graficaron en la figura 6.4. El espectro para  $\text{IIIb}^+$ ,  $\text{IIIc}^+$  y  $\text{IIId}^+$ , cada uno con una molécula de benceno externa, tienen bandas de intensidades fuertes y medias. Las bandas para  $\text{IIIa}^+$  tienen un factor de amplificación arbitrario para una comparación conveniente con los otros espectros. Es posible que todas estas especies estén presentes en alguna concentración

porque estos isómeros están muy cerca en energía y el experimento es llevado a cabo a una temperatura finita (aproximadamente 70 K). Las condiciones experimentales no se esperan representar ningún equilibrio bien definido y es imposible estimar concentraciones de isómeros de una forma sistemática. Por lo tanto, como suposición inicial del espectro, se tomaron simplemente un promedio de los espectros de estos isómeros de baja energía tal que cada uno tiene el mismo peso con sus intensidades IR correspondientes. La adición de estos patrones produce un espectro compuesto, graficado en la figura 6.4b, el cual consiste burdamente en seis bandas. Otra banda también aparece entre los picos dos y 3 con intensidad similar a las de esos dos picos. Tos bandas débiles están localizadas a la izquierda del pico 1. Estas bandas débiles no son detectadas en el experimento<sup>13</sup>. El espectro experimental, figura 6.4a, tiene al menos seis bandas en la región de estiramiento C–H, las más externas tienen los picos más intensos. Entre estas dos se observan bandas de intensidad moderada. Notablemente, el espectro compuesto de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  explica muchas características del experimento. Es importante notar que ese espectro compuesto fue calculado sin incluir efectos de resonancia de Fermi ni combinaciones de bandas. Las bandas solamente representan frecuencias armónicas ajustadas linealmente para los isómeros de mínima energía. El acuerdo entre el espectro compuesto y el experimental indica que se puede obtener una buena aproximación del espectro IR sin la necesidad de incluir los efectos de resonancias.

El espectro de  $\text{IIIc}^+$  tiene dos frecuencias (3086-3090  $\text{cm}^{-1}$ ) que provienen del ligante  $\eta^6$  coordinado. En la banda de 3090  $\text{cm}^{-1}$  todos los grupos C–H vibran de manera simétrica. Este modo corresponde a la banda débil de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  en la frecuencia más alta (3088  $\text{cm}^{-1}$ ), figura 6.3. La banda intermedia en 3086  $\text{cm}^{-1}$  teniendo características de C–H<sub>a</sub> y C–H<sub>b</sub> podría estar relacionada al pico de alta intensidad observado en  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  en 3084  $\text{cm}^{-1}$ . Con pequeñas diferencias, esto también ocurre en  $\text{IIIb}^+$  en 3086 y 3093  $\text{cm}^{-1}$ . Por ejemplo, en la banda a la frecuencia más alta (3093  $\text{cm}^{-1}$ ) todos los grupos C–H del ligante  $\eta^6$  vibran menos simétricamente que en  $\text{IIIc}^+$ , mientras que el pico en 3086  $\text{cm}^{-1}$  tiene contribuciones de C–H<sub>a</sub> y C–H<sub>b</sub> así como de los cuatro grupos C–H<sub>c,d,e,f</sub> de la molécula de benceno  $\eta^6$ . El isómero  $\text{IIIa}^+$  tiene un modo vibracional en 3096  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al ligante  $\eta^6$ . Las bandas en 3090-3096  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{IIIc}^+$ ,  $\text{IIIb}^+$  y  $\text{IIIa}^+$  contribuyen



con los picos 5 y 6 (figura 6.4) de los espectros predichos para  $(\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6))$ ; estos explican bien el grupo de bandas encontrados alrededor de la región en  $3091\text{ cm}^{-1}$ . El pico 4 en la figura 6.4b, generado por las bandas localizadas en  $3086\text{ cm}^{-1}$  en los isómeros  $\text{IIIb}^+$  y  $\text{IIIc}^+$ , encaja con la banda localizada en  $3085\text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente a los picos en  $3090$  y  $3086\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{IIIc}^+$  tiene una banda débil localizada en  $3078\text{ cm}^{-1}$  (figura 6.4e) y que también proviene del ligante  $\eta^6$ . Con menos intensidad, esta banda también se observa en el isómero  $\text{IIIb}^+$ , siendo más clara que la contribución originada de los cuatro grupos  $\text{C-H}_{c,d,e,f}$ . Las bandas en  $3078\text{ cm}^{-1}$  contribuyen al pico 3 del espectro compuesto, las cuales aproximadamente encajan con la región a la izquierda de la banda experimental en  $3074\text{ cm}^{-1}$ . Una banda débil alrededor de la frecuencia de  $3065\text{ cm}^{-1}$  aparece para los isómeros  $\text{IIIa}^+$ ,  $\text{IIIb}^+$  y  $\text{IIIc}^+$ . Cada uno de ellos tiene una contribución del ligante  $\eta^6$ , ésta se nota más claramente en el isómero  $\text{IIIb}^+$ . Originándose de estas frecuencias, el pico 2 representa las bandas experimentales centradas en  $3062\text{ cm}^{-1}$ . El isómero  $\text{IIIa}^+$  también tiene una banda en  $3060\text{ cm}^{-1}$  con contribuciones de los ligantes A y B. Hay evidencia experimental de que la banda de menor energía de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  centrada en  $3096\text{ cm}^{-1}$  ha sido alterada a las bandas en  $3089$ ,  $3084$  y  $3060\text{ cm}^{-1}$  en  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . Estos cambios pueden ser comparados con las bandas predichas en  $3086$  y  $3078\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{IIIb}^+$  y  $\text{IIIc}^+$ , las cuales se originan de la banda en  $3081\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . En las frecuencias más bajas de la región de estiramiento  $\text{C-H}$ , todos los isómeros tiene varias bandas, estos son una mezcla de la molécula de benceno  $\eta^6$  coordinada y de la molécula de benceno externa. Estas contribuyen al pico uno del espectro compuesto, explicando el conjunto de bandas observado a la derecha del espectro experimental.

## 6.6. Espectros infrarrojos de los estados de mínima energía de $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

Se utilizó el mismo procedimiento para construir un espectro compuesto de las especies  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ ; ver figura 6.6. El espectro predicho para los diferentes isómeros de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  tiene un patrón muy similar a los espectros de los diferentes isómeros  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . La adición de estos espectros produce el espectro observado en la figura 6.6b. Aunque contiene un

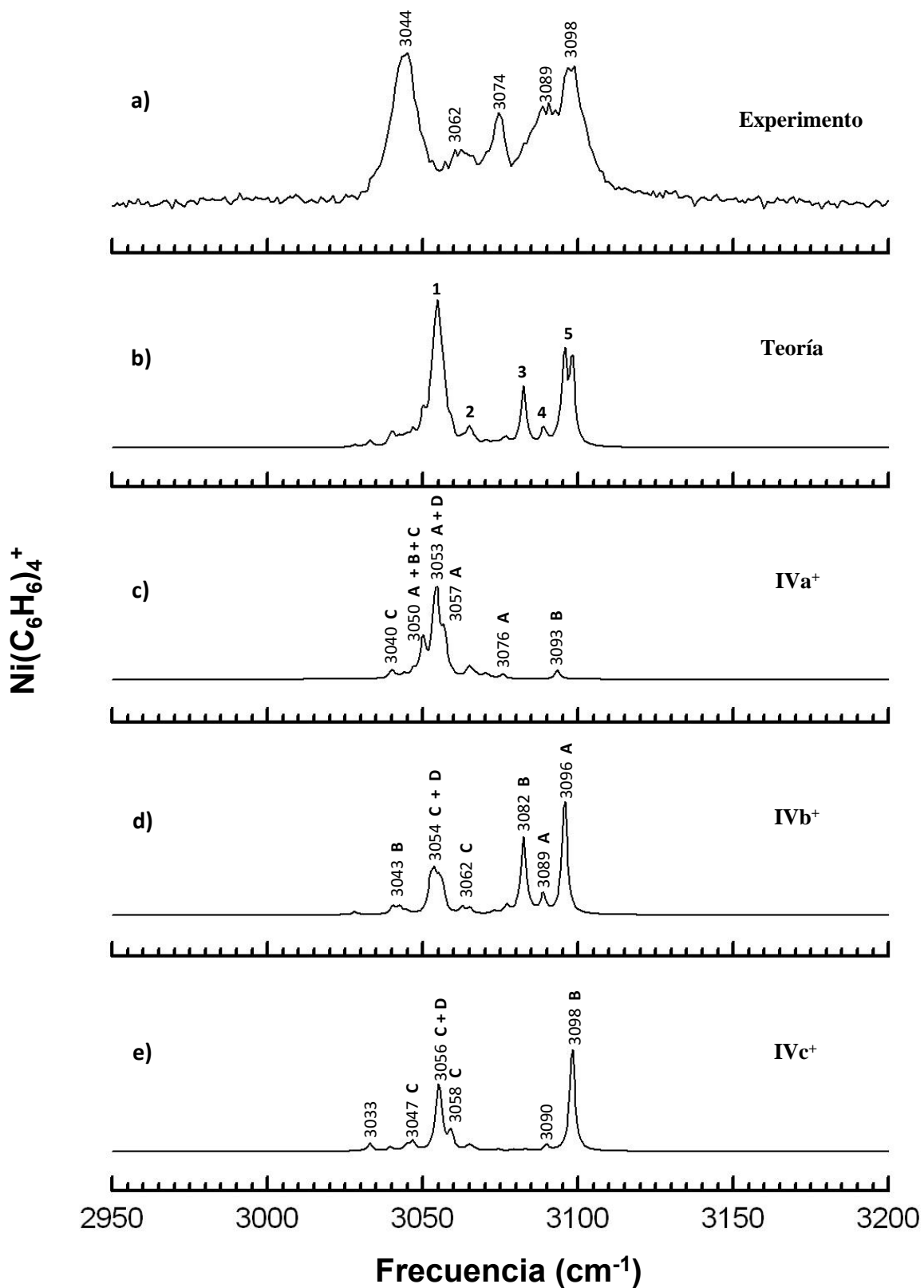


Figura 6.6: Espectro infrarrojo de las especies  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

menor número de picos, este espectro es muy similar al encontrado para el ion  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . Así que este patrón también podría atribuirse a las moléculas de benceno que no se enlazan directamente al metal. El espectro experimental de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  tiene al menos cinco grupos de bandas. Las bandas en 3044, 3074 y 3098  $\text{cm}^{-1}$  fueron asociadas a resonancias de Fermi en un estudio previo de este sistema<sup>13</sup>. Aquí también como se observó en las especies  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  el espectro compuesto describe muchas características del espectro experimental sin la necesidad de incluir efectos de resonancia de Fermi.

El espectro predicho presenta bandas débiles a frecuencias de 3089–3090  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{IVb}^+$  y  $\text{IVc}^+$ . Estas provienen de los ligantes en la primera esfera de coordinación y concuerdan con la banda experimental en 3089  $\text{cm}^{-1}$ . Una frecuencia fuerte proveniente de la primera esfera de coordinación se encontró para el isómero  $\text{IVb}^+$  en 3082  $\text{cm}^{-1}$ . Bandas débiles aparecen en 3062 y 3065  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{IVb}^+$  y  $\text{IVc}^+$  y en 3065  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{IVa}^+$ ; éstas pertenecen a los ligantes directamente enlazados al metal. Esas bandas cerca de 3089, 3082 y 3063  $\text{cm}^{-1}$  están también cerca a los resultados experimentales para  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  (3089, 3074, 3062  $\text{cm}^{-1}$ ). Además, para los isómeros  $\text{IVb}^+$  y  $\text{IVc}^+$  se observan 2 dos frecuencias de 3096 y 3098  $\text{cm}^{-1}$ . En la primera, los grupos C–H del ligante  $\eta^6$ , 6.2, vibran de una manera simétrica. Así que esta frecuencia podría corresponder al modo alta frecuencia de 3088  $\text{cm}^{-1}$  predicha para  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . La región de baja frecuencia contiene bandas fuertes de  $\text{IVa}^+$  y picos moderados de los otros isómeros. Estas bandas presentan contribuciones de las moléculas disolventes y de los ligantes enlazados al metal. Entonces  $\text{IVb}^+$  por si mismo podría explicar el espectro experimental porque este tiene bandas más fuertes que  $\text{IVc}^+$ ; también tiene más bandas que  $\text{IVa}^+$ .

Se puede apreciar claramente en las figuras 6.4 y 6.6 que promediando el espectro de los isómeros de mínima energía de  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  y  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  es posible reproducir un espectro muy similar al espectro experimental observado en la región de estiramiento C–H. No fue necesario incluir efectos de resonancia de fermi para obtener este espectro. Sin embargo, en estas moléculas, la molécula de benceno en la esfera externa de coordinación está ligeramente perturbada en un grado intermedio entre las moléculas de benceno en la primera esfera de coordinación que están fuertemente coordinadas y la molécula de benceno aislada, y alguna contribución de la resonancia de Fermi para la molécula de benceno

aislada también contribuye en estos espectros. Para obtener un resultado más preciso sería necesario incluir un modelo más sofisticado basado en el oscilador anarmónico. Es importante notar que una simple inclusión de anarmonicidad unidimensional en los modos individuales de estiramiento C–H no pueden proporcionar una descripción adecuada de la resonancia de Fermi aquí, ya que ésta resulta de los términos de acoplamiento fuera de la diagonal entre diferentes vibraciones. Desafortunadamente, esos cálculos anarmónicos son computacionalmente prohibitivos y están fuera del alcance de este estudio.

# Capítulo 7

## Conclusiones

Se estudiaron las interacciones covalentes y no-covalentes en los cúmulos  $MT_n(C_6H_6)_m$  ( $MT = Fe, Co, Ni$ ) y sus propiedades electrónicas, estructurales, vibracionales y energéticas. Este estudio se realizó bajo la teoría funcional de la densidad, se utilizaron los funcionales BPW91-D2 y M11L con las bases 6-311++G(2d,2p) y Def2TZVP. De este estudio se pueden concluir los siguientes puntos:

- Los funcionales BPW91-D2 y M11L describen razonablemente las interacciones no covalentes y las interacciones metal–ligante en los cúmulos  $MT^+(C_6H_6)_m$   $m \leq 3$ ,  $MT = Fe, Co, Ni$ .
- El funcional BPW91-D2 tiende a sobrestimar energías de disociación, afinidades electrónicas y energías de ionización. Mientras que las predicciones de energías de disociación del funcional M11L son más precisas.
- El funcional BPW91-D2 predice satisfactoriamente las tendencias experimentales, mientras que el funcional M11L no siempre lo hace.
- A pesar de que se presentan algunas discrepancias entre los funcionales BPW91-D2 y M11L, estos coinciden en gran parte. Se recomienda el funcional M11L para sistemas en los que no hay interacción metal-metal debido a que el funcional M11L no fue calibrado para cúmulos metálicos, mientras que el funcional BPW91-D2 puede ser utilizado en todos los casos.

- El cambio de energías de disociación con respecto al metal de transición en los compuestos organometálicos  $MT^+(C_6H_6)_3$  es muy pequeño. Por lo tanto, la energía de disociación no depende del metal. Por el contrario, depende fuertemente de la carga del sistema y del sitio donde se absorbe la molécula de benceno en la segunda esfera de coordinación.
- Los compuestos organometálicos  $MT(C_6H_6)_m$  tienden a una coordinación menor conforme aumenta el número de electrones 3d.
- Los compuestos organometálicos  $MT(C_6H_6)_m$   $m \leq 3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) presentan las mismas tendencias en las energías de ionización. Al aumentar el número de moléculas de benceno, la energía de ionización disminuye. Mientras que la afinidad electrónica se incrementa al aumentar el número de moléculas de benceno.
- La molécula en la segunda esfera de coordinación, en casi todos los casos, no provoca cambios significativos en las propiedades estructurales de la primera esfera de coordinación.
- Se observó, con ayuda de la teoría cuántica de átomos en moléculas, la interacción H–H. Este tipo de enlaces, además de las interacciones C–H $\cdots\pi$  y de apilamiento  $\pi\cdots\pi$ , ayudan a explicar la estabilización de estos cúmulos.
- El espectro IR de los compuestos organometálicos  $Ni^+(C_6H_6)_{m>2}$  observado experimentalmente puede ser descrito razonablemente sin necesidad de utilizar otro modelo más complejo que el del oscilador armónico. Se pudieron encontrar varios isómeros muy cercanos en energía. Haciendo una combinación de los espectros teóricos se obtiene una muy buena aproximación al resultado experimental. En el espectro IR hay varios fenómenos que ocurren mismo tiempo: corrimientos hacia frecuencias más altas debido a la interacción metal-ligante, distorsiones en los anillos de benceno que generan otras bandas, resonancias de Fermi y combinaciones de bandas.

# Anexos

# Anexo A

## Glosario de términos

- DFT: teoría de funcionales de la densidad.
- MT: metal de transición.
- BPW91: funcional GGA de intercambio(B88) y correlación(PW91).
- B88: funcional de intercambio de Beck de 1988.
- PW91: funcional de correlación de Perdew y Wang de 1991.
- M11L: funcional meta-GGA de la Universidad de Minnesota desarrollado por el grupo de Truhlar.
- BSSE: error de superposición del conjunto de base.
- MP2: teoría de perturbaciones Møller-Plesset.
- MCPF: funcional modificado de pares acoplados<sup>95</sup>.
- HOMO: orbital ocupado de más alta energía.
- LUMO: orbital desocupado de más baja energía.
- CCSD(T): método de cúmulos acoplados que incluye excitaciones simples y dobles y las triples las trata de manera perturbativa.
- EI: energía de ionización.



- AE: afinidad electrónica.
- e:  $-1.602176565(35) \times 10^{-19}$  C.<sup>96</sup>
- GGA: aproximación generalizada del gradiente de la densidad electrónica.
- Meta-GGA: aproximación que incluye el laplaciano de la densidad electrónica.
- D2: corrección de dispersión de Grimme.
- M: Multiplicidad definida como  $2S + 1$
- S: Espín total
- MDS: *Multiple Decker Sandwich*
- RB: *Rice Ball*
- $D_0$ : energía de disociación que incluye la corrección de energía del punto cero
- IR: infrarrojo.
- NBO: orbitales naturales de enlace.
- PD: conformación paralela desplazada.
- tT: conformación T inclinada.

# Bibliografía

- [1] Hein, F. Notiz Über Chromorganoverbindungen. *Chem. Ber.* **1919**, *52*, 195–196.
- [2] Kealy, T. J.; Pauson, P. L. A New Type of Organo-Iron Compound. *Nature* **1951**, *168*, 1039–1050.
- [3] Fischer, E. O.; Hafner, W. S. *Natulforsch.* **1955**, *10b*, 665.
- [4] Kurikawa, T.; Takeda, H.; Hirano, M.; Judai, K.; Arita, T.; Nagao, S.; Nakajima, A.; Kaya, K. Electronic Properties of Organometallic Metal-Benzene Complexes  $[M_n(\text{benzene})_m]$  ( $M = \text{Sc-Cu}$ ). *Organometallics* **1999**, *18*, 1430–1438.
- [5] Judai, K.; Hirano, M.; Kawamata, H.; Yabushita, S.; Nakajima, A.; Kaya, K. Formation of vanadium-arene complex anions and their photoelectron spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **1997**, *270*, 23–30.
- [6] Hirano, M.; Judai, K.; Nakajima, A.; Kaya, K. Effect of ring substituents on formation rates for vanadium-arene clusters. *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 4893–4899.
- [7] Yasuike, T.; Nakajima, A.; Yabushita, S.; Kaya, K. Why do vanadium atoms form multiple-decker sandwich clusters with benzene molecules efficiently? *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 5360–5367.
- [8] Nakajima, A.; Kaya, K. A Novel Network Structure of Organometallic Clusters in the Gas Phase. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 176–191.
- [9] Eller, K.; Schwarz, H. Organometallic Chemistry in the Gas Phase. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121–1177.

- [10] Caraiman, D.; Bohme, D. K. Periodic Trends in Reactions of Benzene Clusters of Transition Metal Cations,  $M(C_6H_6)_{12}^+$ , with Molecular Oxygen. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9705–9717.
- [11] Mayer, F.; Khan, F. A.; Armentrout, P. B. Thermochemistry of Transition Metal Benzene Complexes: Binding Energies of  $M(C_6H_6)_x^+$  ( $x = 1, 2$ ) for  $M = Ti$  to  $Cu$ . *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9740–9748.
- [12] Armentrout, P. B. Guided Ion Beam Studies of Transition Metal-Ligand Thermochemistry. *Int. J. Mass. Spectrom.* **2003**, *227*, 289–302.
- [13] Jaeger, T. D.; Duncan, M. A. Vibrational Spectroscopy of  $Ni^+(benzene)_n$  Complexes in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3311–3317.
- [14] Gerhards, M.; Thomas, O. C.; Nilles, J. M.; Zheng, W. J.; Bowen, K. H. J. Cobalt-Benzene Cluster Anions: Mass Spectrometry and Negative Ion Photoelectron Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10247–10252.
- [15] Zheng, W.; Nilles, J. M.; Thomas, O. C.; Bowen, K. H. J. Photoelectron Spectroscopy of Nickel-Benzene Cluster Anions. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044306.
- [16] Zheng, W.; Eustis, S.; Li, X.; Nilles, J.; Thomas, O.; Bowen, K.; Kandalam, A. Photoelectron spectroscopic study of iron-benzene cluster anions. *Chemical Physics Letters* **2008**, *462*, 35–39.
- [17] Weis, P.; Kemper, P.; Bowers, M. Structures and energetics of  $Vn(C_6H_6)_m +$  clusters: Evidence for a quintuple-decker sandwich. *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 8207–8213.
- [18] Lüttgens, G.; Pontius, N.; Friedrich, C.; Klingeler, R.; Bechthold, P.; Neeb, M.; Eberhardt, W. Chemisorption of benzene on metal dimer anions: A study by photoelectron detachment spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 8414–8420.
- [19] Hettich, R. L.; Jackson, T. C.; Stanko, E. M.; Freiser, B. S. Gas-phase photodissociation of organometallic ions. Bond energy and structure determinations. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 5086–5093.

- [20] Pandey, R.; Rao, B. K.; Jena, P. Unique Magnetic Signature of Transition Metal Atoms Supported on Benzene. *Chem Phys. Lett.* **2000**, *321*, 142–150.
- [21] Pandey, R.; Rao, B. K.; Jena, P.; Alvarez-Blanco, M. Electronic Structure and Properties of Transition Metal-Benzene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3799–3808.
- [22] Rao, B. K.; Jena, P. Caging of Ni clusters by benzene molecules and its effect on the magnetism of Ni clusters. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1343–1349.
- [23] Rao, B. K.; Jena, P. Unique Magnetic Signature of Transition Metal Atoms Supported on Benzene. *Chem Phys. Lett.* **2002**, *117*, 5234–5239.
- [24] Bauschlicher, C. W. J.; Partridge, H.; Langhoff, S. R. Theoretical Study of Transition-Metal Ions Bound to Benzene. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3273–3278.
- [25] Valencia, I.; Chávez, V.; Castro, M. Bonding of benzene with excited states of Fe<sub>7</sub>. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 5028–5033.
- [26] Valencia, I.; Guevara-García, A.; Castro, M. Bonding and Magnetism of Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>, m = 1, 2. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 6222–6238.
- [27] Valencia, I.; Castro, M. Theoretical study of the structural and electronic properties of the Fe<sub>n</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>, n ≤ 2; m ≤ 2 complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 7545–7554.
- [28] Valencia, I.; Castro, M. Theoretical study of the structural and electronic properties of the Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>, m = 3, 4, Complexes. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 21–28.
- [29] Valencia, I.; Castro, M. Theoretical study of the low-lying states of Fe<sub>2</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 13303–13312.
- [30] Li, H.-F.; Kuang, X.-Y.; Wang, H.-Q. Probing the structural and magnetic properties of transition metal-benzene anion complexes. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 4578–4589.

- [31] Kua, J.; Tomlin, K. Computational study of multiple-decker sandwich and rice-ball structures of neutral titanium-benzene clusters. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 11988–11994.
- [32] Masubuchi, T.; Ohi, K.; Iwasa, T.; Nakajima, A. Experimental and theoretical studies on the electronic properties of vanadium-benzene sandwich cluster anions,  $V_nBz_{n+1}^-$  ( $n = 1-5$ ). *Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 224305–1.
- [33] Sohnlein, B.; Li, S.; Yang, D.-S. Electron-spin multiplicities and molecular structures of neutral and ionic scandium-benzene complexes. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*.
- [34] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [35] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [36] Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [37] Lewis, G. N. THE ATOM AND THE MOLECULE. *Journal of the American Chemical Society* **1916**, *38*, 762–785.
- [38] Grisenti, R. E.; Schöllkopf, W.; Toennies, J. P.; Hegerfeldt, G. C.; Köhler, T.; Stoll, M. Determination of the Bond Length and Binding Energy of the Helium Dimer by Diffraction from a Transmission Grating. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2284–2287.
- [39] Dethlefs, K. M.; Hobza, P. Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 143–168.
- [40] Cooper, V. R.; Thonhauser, T.; Puzder, A.; Shroder, E.; Lundqvist, B. I.; Langreth, D. C. Stacking Interactions and the Twist of DNA. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1304–1308.

- [41] Rutledge, L. R.; Campbell-Verduyn, L. S.; Wetmore, S. D. Characterization of the Stacking Interactions Between DNA Or RNA Nucleobases and the Aromatic Amino Acids. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 167–175.
- [42] Burley, S. K.; Petsko, A. G. Aromatic-Aromatic Interaction: A Mechanism of Protein Structure Stabilization. *Science* **1985**, *229*, 23–28.
- [43] Addlagatta, A.; Kishor, C.; Arya, T. Identification, Biochemical and Structural Evaluation of Species-Specific Inhibitors against Type I Methionine Aminopeptidases. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 5295–5305.
- [44] Liu, F.; Rehmani, I.; Esaka, S.; Chen, L.; Serrano, V.; Liu, A. Pirin is an Iron-Dependent Redox Regulator of NF-kappa B. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 9722–9727.
- [45] Lane, R. J.; Saunders, C. G. Engineering of a Polar Crystal Structure Exclusively by  $\pi - \pi$  Stacking Between Aryl and Polyfluoroaryl Groups. *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*, 1293–1295.
- [46] Ferguson, B.; Glidewell, C.; Lavender, E. S. Crystal Engineering Using Bisphenols and Trisphenols. Complexes with 1,10-Phenanthroline: Hydrogen-Bonded Chains in Adducts with 4,4'-Biphenol (1/1) and 4,4'-Sulfonyldiphenol (2/3),  $\pi - \pi$  Stacked Chains in the (1/2) Adduct with 4,4'-Thiodiphenol, and Pairwise-Interwoven Nets in 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)Ethane-1,10-Phenanthroline-Methanol (1/1/1). *Acta. Cryst.* **1999**, *B55*, 591–600.
- [47] Valdez, C. E.; Smith, Q. A.; Nechay, M. R.; Alexandrova, A. N. Mysteries of metals in metalloenzymes. *Acc. of Chem. Res.* **2014**, *47*, 3110–3117.
- [48] Ryan, K. C.; Guce, A. I.; Johnson, O. E.; Brunold, T. C.; Cabelli, D. E.; Garman, S. C.; Maroney, M. J. Nickel Superoxide Dismutase: Structural and Functional Roles of His1 and Its H-Bonding Network. *Biochemistry* **2015**, *54*, 1016–1027.
- [49] Campeciño, J. O.; Dudycz, L. W.; Tumelty, D.; Berg, V.; Cabelli, D. E.; Maroney, M. J. A Semisynthetic Strategy Leads to Alteration of the Backbone Amidate

- Ligand in the NiSOD Active Site. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 9044–9052.
- [50] Fiedler, A. T.; Bryngelson, P. A.; Maroney, M. J.; Brunold, T. C. Spectroscopic and Computational Studies of Ni Superoxide Dismutase: Electronic Structure Contributions to Enzymatic Function. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5449–5462.
- [51] Becke, A. D. Density-Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [52] Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [53] Peverati, R.; Truhlar, D. G. M11-L: A Local Density Functional That Provides Improved Accuracy for Electronic Structure Calculations in Chemistry and Physics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 117–124.
- [54] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [55] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [56] Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- [57] Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.

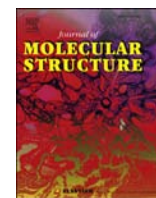
- [58] Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [59] Gutsev, G. L.; Bauschlicher, C. W. J. Electron Affinities, Ionization Energies, and Fragmentation Energies of Fe<sub>n</sub> Clusters (n = 2–6). A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7013–7023.
- [60] Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [61] Frisch, M. J. et al. Gaussian 09 Revision D.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2010.
- [62] Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 899–926.
- [63] Gutsev, G. L.; Rao, B. K.; ; Jena, P. Electronic Structure of the 3d Metal Monoxide Anions. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 5374–5379.
- [64] Weber, S.; Jena, P. Isomerism of Ni cluster anions and its role on photo-detachment spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **1997**, *281*, 401–406.
- [65] Yanagisawa, S.; Tsuneda, T.; Hirao, K. An investigation of density functionals: The first-row transition metal dimer calculations. *Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 545–553.
- [66] Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33*, 580–592.
- [67] Peverati, R.; Truhlar, D. G. Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2014**, *372*.
- [68] Iimori, T.; Aoki, Y.; Ohshima, Y. S1-S0 Vibronic Spectra of Benzene Clusters Revisited. II. The Trimer. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 3675–3686.



- [69] Lee, E. C.; Kim, D.; Jurecka, P.; Tarakeshwar, P.; Hobza, P.; Kim, K. S. Understanding of Assembly Phenomena by Aromatic-Aromatic Interactions: Benzene Dimer and the Substituted Systems. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 3446–3457.
- [70] Janda, K. C.; Hemminger, J. C.; Winn, J. S.; Novick, S. E.; Harris, S. J.; Klemperer, W. Benzene dimer: A polar molecule. *The Journal of Chemical Physics* **1975**, *63*, 1419–1421.
- [71] Fung, K. H.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W. Study of isotope effects in benzene dimers in a seeded supersonic jet. *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 5113–5116.
- [72] Scherzer, W.; Kratzschmar, O.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W. Structural Isomers of the Benzene Dimer from Mass Selective Hole-Burning Spectroscopy. *Z. Naturforsch.* **1991**, *47a*, 1248–1252.
- [73] Rühl, E.; Bisling, P.; Brutschy, B.; Baumgärtel, H. Photoionization of aromatic van der waals complexes in a supersonic jet. *Chemical Physics Letters* **1986**, *126*, 232 – 237.
- [74] Felker, P. M.; Maxton, P. M.; Schaeffer, M. W. Nonlinear Raman Studies of Weakly Bound Complexes and Clusters in Molecular Beams. *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 1787–1805.
- [75] Arunan, E.; Gutowsky, H. S. The rotational spectrum, structure and dynamics of a benzene dimer. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 4294–4296.
- [76] Grover, J. R.; Walters, E. A.; Hui, E. T. Dissociation energies of the benzene dimer and dimer cation. *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 3233–3237.
- [77] Nishiyama, I.; Hanazaki, I. Infrared photodissociation of the benzene dimer. Translational energy distribution of dissociation fragments. *Chemical Physics Letters* **1985**, *117*, 99 – 102.

- [78] Law, K.; Schauer, M.; Bernstein, E. R. Dimers of aromatic molecules: (Benzene)<sub>2</sub>, (toluene)<sub>2</sub>, and benzene-toluene. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 4871–4882.
- [79] Hopkins, J. B.; Powers, D. E.; Smalley, R. E. Mass-selective two-color photoionization of benzene clusters. *The Journal of Physical Chemistry* **1981**, *85*, 3739–3742.
- [80] Langridge-Smith, P. R. R.; Brumbaugh, D. V.; Haynam, C. A.; Levy, D. H. Ultraviolet spectra of benzene clusters. *The Journal of Physical Chemistry* **1981**, *85*, 3742–3746.
- [81] Vernon, M. F.; Lisy, J. M.; Kwok, H. S.; Krajnovich, D. J.; Tramer, A.; Shen, Y. R.; Lee, Y. T. Vibrational predissociation of benzene dimers and trimers by the crossed laser-molecular beam technique. *The Journal of Physical Chemistry* **1981**, *85*, 3327–3333.
- [82] Krause, H.; Ernstberger, B.; Neusser, H. Binding energies of small benzene clusters. *Chemical Physics Letters* **1991**, *184*, 411 – 417.
- [83] Henson, B. F.; Hartland, G. V.; Venturo, V. A.; Felker, P. M. Raman-vibronic double-resonance spectroscopy of benzene dimer isotopomers. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2189–2208.
- [84] Jahn, H. A.; Teller, E. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1937**, *161*, 220–235.
- [85] Bader, R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; USA: Oxford University Press, 1994.
- [86] Matta, C. F.; Hernández-Trujillo, J.; Tang, T.-H.; Bader, R. F. W. Hydrogen-Hydrogen Bonding: A Stabilizing Interaction in Molecules and Crystals. *Chemistry - A European Journal* **2003**, *9*, 1940–1951.
- [87] Leopold, D. G.; Lineberger, W. C. A study of the low-lying electronic states of Fe<sub>2</sub> and Co<sub>2</sub> by negative ion photoelectron spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 51–55.

- [88] Valencia, I.; Tavizón, G.; Barba-Behrens, N.; Castro, M. Rice-ball structures of iron-benzene clusters,  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 3$ . A density functional study. *Chemical Physics* **2011**, *390*, 51–59.
- [89] Daunt, S. J.; Shurvell, H. Infrared band contours of benzene and benzene-d6. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1976**, *32*, 1545 – 1552.
- [90] Snavely, D. L.; Walters, V. A.; Colson, S. D.; Wiberg, K. B. FTIR spectrum of benzene in a supersonic expansion. *Chemical Physics Letters* **1984**, *103*, 423 – 429.
- [91] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1927**, *23*, 542–548.
- [92] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [93] Hammer, B.; Hansen, L. B.; Nørskov, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413–7421.
- [94] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [95] Chong, D. P.; Langhoff, S. R. A modified coupled pair functional approach. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *84*, 5606–5610.
- [96] Mohr, P. J.; Taylor, B. N.; Newell, D. B. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. *Rev. Mod. Phys.* **2008**, *80*, 633–730.



# Probing the stability of the $M_2(\text{Benzene})_3$ $M = \text{Fe, Co, and Ni}$ structures upon electron attachment (deletion) and solvated iron clusters by benzene molecules: $\text{Fe}_2(\text{Benzene})_4$



Raul Flores, Hector F. Cortes, Miguel Castro\*

Departamento de Física y Química Teórica, DEPg. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Del. Coyoacán, México D.F., C.P. 04510, Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 29 May 2015  
Received in revised form  
8 September 2015  
Accepted 29 September 2015  
Available online 9 October 2015

### Keywords:

Metal-ligand interactions  
Density functional theory  
Transition-metal-benzene complexes

## ABSTRACT

Rice-ball (RB) and multiple decker sandwich (MDS) structures of clusters containing transition metal atoms and benzene (Bz) molecules,  $[M_2Bz_3]^{\pm 1}$   $M = \text{Fe, Co, and Ni}$  were studied by means of density functional theory all-electron calculations including dispersion correction as in the BPW91-D2 method. A RB geometry was identified for the ground state (GS) of neutral  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ . However, consistent with reported experimental results, RB and MDS structures may occur for the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  ion. The RB and MDS isomers of  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$  are degenerate; they have comparable ionization energies; this finding is in agreement with the experimental results, where two isomers were identified also. Experiment and theory suggest that the  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^-$  ion has similar geometry, MDS, as the neutral parent. RB and MDS motifs are degenerate for both  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  and  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^+$ . A RB form is predicted for  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^-$ . In the GS of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  one benzene molecule was found in the outer region of the RB  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  subcluster; it presents a binding energy ( $D_0$ ) of 4.6 kcal/mol, being originated from weak van der Waals forces. Thus, bridging the internal ligands, the fourth molecule has solvent behavior in the singlet  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  GS. Likewise, 3 + 1 MDS isomers of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  were found at higher energies,  $\approx 13.1$  kcal/mol, from the GS. In  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$ , the RB motif yields the GS with a  $D_0$  of 6.7 kcal/mol for the solvent unit. Having a  $D_0$  of 9.0 kcal/mol for such moiety the MDS  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  ion is near in energy (3.6 kcal/mol) to the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  GS. The GS has an electron affinity (EA) of 0.40 eV. Notably, the MDS isomer has a larger EA (0.83 eV). The outer molecule in the 3 + 1 RB GS is stabilized by a network of dipole  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$  interactions, formed between the external (internal) hydrogen atoms and the  $\pi$ -electrons of the internal (external) benzene rings. Dipole  $\text{C}-\text{H}_{\text{int}}^{\delta+}-\text{C}_{\text{ext}}^{\delta-}$  interactions predominate in the 3 + 1 MDS isomers.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The interaction of transition metal (TM) ions with organic molecules is an important issue of research in chemistry and biology [1]. For example, the functionality of biological molecules depends strongly on their three-dimensional structures, which are mainly determined through noncovalent interactions with TM ions (i. e. cation- $\pi$ , anion- $\pi$ , as well as  $\pi$ - $\pi$ ) and solvation (how the O-H, N-H, and C-H groups of the ligands interacts with the metal and with other molecules around the TM ion). Recently developed experimental methods permit the synthesis and characterization,

in the gas phase, of mixed clusters containing transition metal (TM) atoms and different kind of molecules [1–9]. This is very important, because allows the study of the fundamental metal-ligand interactions, in the absence of solvent effects, responsible for the structural and electronic properties of such compounds. For clusters formed between TMs and benzene (Bz) molecules, Kaya et al. found that earlier TMs prefer multiple decker sandwich (MDS) structure, showing alternating layers of ligands and metals [2]. Later TMs tends to produce rice-ball (RB) geometries with the TM cluster fully covered by Bz units [1]. Other fact is the rich structure contained in the mass spectra of  $\text{Fe}_n\text{Bz}_m$  and  $\text{Co}_n\text{Bz}_m$ , increasing exceptionally for  $\text{Ni}_n\text{Bz}_m$ ; whereas less structure was found for Sc-Mn, see Fig. 1 of reference 2. However, the study of negatively charged TM clusters with benzene molecules is scarce. The mass spectra for the  $\text{Fe}_n\text{Bz}_m^-$  anions record several bands around the

\* Corresponding author.

E-mail address: [miguel.castro.m@gmail.com](mailto:miguel.castro.m@gmail.com) (M. Castro).

$\text{Fe}_2\text{Bz}_m^-$  compositions [10]. Note the strong peak of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ , Fig. 1 of Reference 10, signifying an enhanced stability for this ion. The question is if such plethora of spectral bands could be accounted in terms of RB and MDS motifs or if there are other structures of the clusters. Characterization of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  was done by anion photoelectron spectroscopy; in this way were determined electron affinities (EA) and photoelectron spectra of these complexes [10]. Lately, Duncan et al. have found that  $\text{Ni}^+(\text{Bz})_3 \leq m$  clusters have outer benzene moieties that are weakly bond, acting essentially as solvent species as they are not directly bonded to  $\text{Ni}^+$  [11,12]. Competition between RB and MDS states was studied by experiment and theory for  $\text{TM}_2\text{Bz}_3$ , where the TM atoms or dimers are covered by Bz rings [13–15]. Specifically, a RB low-lying state was determined for  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ , whereas the MDS motif was located near in total energy, at 6.6 kcal/mol [15]. An interesting point is on the possibility for the addition of an extra benzene molecule to  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ , emerging the question on the location of such molecule in  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ . That is, if it is directly attached to the iron atoms, in MDS, or to  $\text{Fe}_2$ , in RB, or if it is placed in the external region, far away from the iron sites. Which of these structures has more ability for the absorption of benzene is important, since it is related with the competition of the metal–metal and metal–ligand bonding arising in  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ .

The goal of this work is to study, using density functional theory (DFT), the low-lying states of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$  and  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  and the absorption of one benzene molecule on the structures of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ . The nature of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3\text{--Bz}$  interaction responsible for the absorption event will be depicted. It will be analysed if the Fe–C bonding, in the RB isomer, allows the preservation of the  $\text{Fe}_2$  molecule. Indeed, an interesting point concerns with the experienced changes of the structural and electronic properties of the magnetic  $\text{Fe}_2$  dimer, being produced by the attachment of four benzene molecules. Attachment of benzene molecules on the alternating layers of ligands and metals of the MDS motif is also an important channel of growth. As will be shown, the potential energy surface (PES) of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  is intricate, arising many possibilities for the absorption. It was found that the RB structures are the ones of lowest energy for neutral  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ . For  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  ions the RB motifs define also the ground state (GS). But in this case the MDS structures are near in total energy to the GS, in such way that both RB and MDS isomers may contribute to the observed properties of the negatively  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  charged complexes. Energetic properties like ionization energies and electron affinities will be addressed also.

## 2. Computational procedure

Lowest energy structures of neutral and charged  $[\text{M}_2\text{Bz}_3]^{\pm 1}$   $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co},$  and  $\text{Ni}$  and  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  clusters were studied through all-electron calculations realized with the BPW91 method [16,17]. Orbital 6–311++G(2d,2p) basis sets were used for the  $\text{H}(6s2p)/[4s2p]$ ,  $\text{C}(12s6p2d)/[5s4p2d]$ ,  $\text{Fe}(15s11p6d2f)/[10s7p4d2f]$ ,  $\text{Co}(15s11p6d2f)/[10s7p4d2f]$  and  $\text{Ni}(15s11p6d2f)/[10s7p4d2f]$  atoms [18–21]. The quantum chemistry software Gaussian-09 was used [22]. Long-range electron correlation accounting for van der Waals forces was included through the semiempirical dispersion-corrected DFT-D2 approach [23,24]. This method is referred as BPW91-D2. RB and MDS candidates of different multiplicities ( $M = 2S + 1$ ,  $S$  is the total spin), were inspected for the  $\text{M}_2\text{Bz}_3$ ,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co},$  and  $\text{Ni}$  species. Several absorption modes were explored for the addition of an extra benzene molecule to the RB and MDS isomers of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  subcluster. 1) Not directly attached to the metal, the molecule was approached perpendicularly to one benzene ring of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ . 2) The external ring approaches in a parallel way to an internal ligand. These modes, involving the interaction of two benzene rings, resemble the tilted T-shape and PD states of the benzene dimer. 3) The extra molecule

is attached either on two or three benzene ligands of the RB  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  geometry. 4) It was placed in parallel way to the alternate layer of metal and ligands of the MDS  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  motif. The structural and electronic relaxation procedure was performed without imposing symmetry constraints. The located optimised states were confirmed to be true local minima on the PES by estimating the normal vibrations within the harmonic approximation with the following computational protocol. Using an ultra-fine grid, tight convergence was required for the total energy, minimized to  $10^{-8}$  a.u.; while the geometries were optimized with a  $10^{-5}$  a. u. threshold for the RMS forces. Tight tolerances are needed, because neutral and charged  $\text{M}_2\text{Bz}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  species have several isomers of different geometry and multiplicity within a thin energy range, complicating the location of the low-lying states. The structures reported in Figs. 1–9 are for the true minima since they have positive frequencies. A natural bond order (NBO) population analysis was performed for the optimized structures [25]; gross atomic charge distributions with this approach were found for a qualitative explanation of the charge transfer effects. It should be mentioned that BPW91 describes accurately the metal–metal interaction in  $\text{Fe}_n$  clusters [26,27], which is important for the study of iron particles interacting with benzene molecules [28,29]. Distortions of the benzene rings in  $\text{M}_2\text{Bz}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  will be referred to the C–C and C–H distances, 1.398 and 1.089 Å, estimated for bare benzene at this level of theory. Including zero-point vibrational energy (ZPVE) for the total energies ( $E_t$ ) of the GS of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ , and Bz, the binding energy ( $D_0$ ) for the extra added molecule was determined through the equation:  $E_t(\text{Fe}_2\text{Bz}_3) + E_t(\text{Bz}) - E_t(\text{Fe}_2\text{Bz}_4)$ .

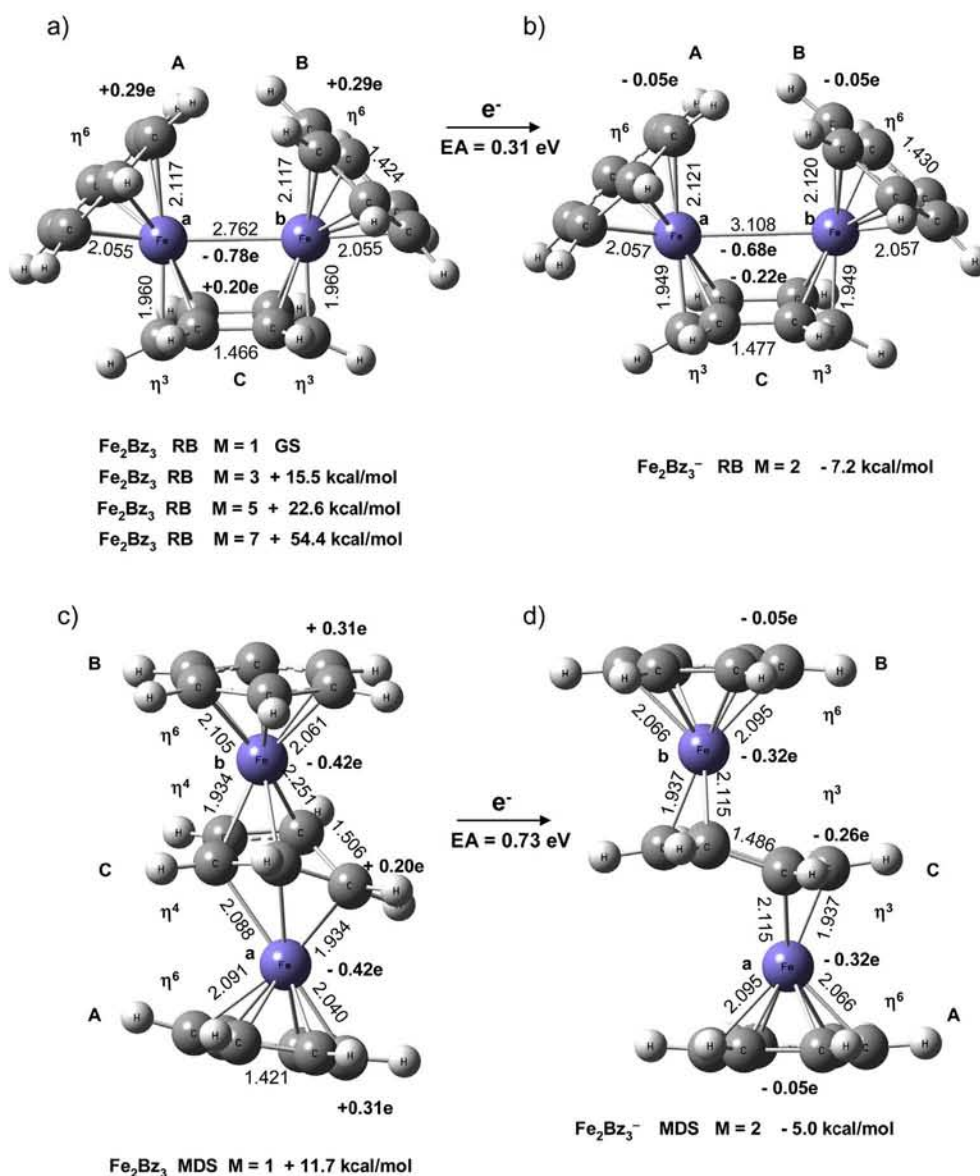
## 3. Results and discussion

### 3.1. Low lying states of $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ , $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ and $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^+$

A RB structure in a singlet state, shown in Fig. 1a, was found for the GS of neutral  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ ; where  $\text{Fe}_2$  presents a lengthened bond length, of 2.762 Å; without dispersion, BPW91 yields 2.817 Å. The BP86 method gives also singlet RB geometry, with a Fe–Fe distance of 2.818 Å, for the GS of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  [15]. Structures of higher spin (triplet, quintet, and septet) were found at higher energies. For instance, the RB triplet was located at 15.5 kcal/mol (BPW91-D2) or at 13.3 kcal/mol (BPW91). Which is in agreement with the obtained results using BP86: a triplet is situated at 16.0 kcal/mol [15].

The BPW91-D2 method indicates a septet, with a bond length of 2.008 Å, for the GS of  $\text{Fe}_2$ . Hence, absorption of three benzene molecules strongly perturbs the structural and electron properties of  $\text{Fe}_2$ . In  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  the **A** and **B** ligands show  $\eta^6$ -coordination with the  $\text{Fe}_a$  and  $\text{Fe}_b$  atoms, respectively, which are originated from the overlap of the 3d electrons and the  $\pi$ -clouds of the benzene molecules. The symmetrical  $\eta^6$  coordination yields small deviations from planarity for the **A** and **B** rings. The **C** molecule, forming three Fe–C bonds with each Fe atom, has clear deviations from planarity. Indeed, **C** has chair shape in the GS of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ . The metal–ligand,  $\eta^6\text{--}\eta^3$ , and metal–metal bonding indicates that each iron atom fulfill the 18 electrons rule, accounting for the observed stability of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ ; as seen in Fig. 2 of Reference 2 the mass spectra for  $\text{Fe}_n\text{Bz}_m$  shows a strong peak at the (2, 3) composition. Moreover, through the Fe–C bonding is done the transference of 0.78 electrons (**e**) towards the metal. The resulting  $\text{Fe}_2^- \text{Bz}_3^+$  configuration add to the stability of the complex.

Electron addition produces a stabilization of 7.2 kcal/mol (0.31 eV) for the lowest energy RB state, a doublet, of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ . As seen in Fig. 1b, the extra electron produces significant structural relaxation, because larger metal–metal separation, of 3.108 Å, was found in the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  ion. Even more, the distance between the  $\text{Fe}_a$  ( $\text{Fe}_b$ ) site and the center of the **A** (**B**) ring is shorter in the anion, as



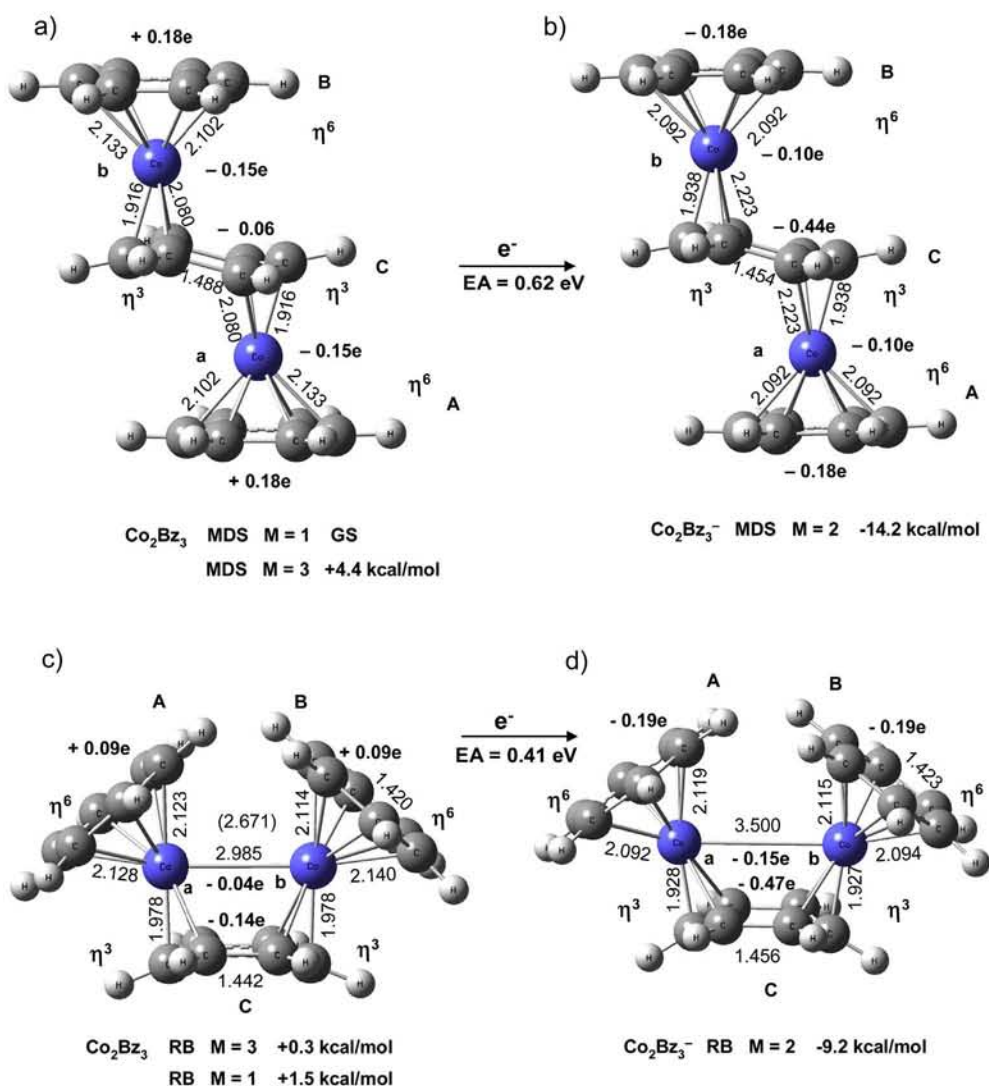
**Fig. 1.** Lowest energy structures, RB and MDS, of neutral and negatively charged  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  clusters. Some key  $\text{Fe}_a\text{--Fe}_b$ ,  $\text{Fe--C}$ , and  $\text{C--C}$  distances, in Å, and NBO charges, in electrons, are indicated. Relative energies, in kcal/mol, are referred to the GS of the neutral.

referred to neutral  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ ; see Table 1. This may signify an increase in the bonding for the  $\text{Fe}_a\text{--A}$  and  $\text{Fe}_b\text{--B}$  metal–ligand interactions. Consistently, larger C–C bond lengths occur on the **A** and **B** rings. The added electron mainly resides on the iron atoms, having 0.34e each one; an important contribution, 0.22e, appears on **C**. This charge distribution accounts for the feature that the distances between each iron atom and the center of the distorted **C** molecule is larger in the anion; see Table 1. It accounts also for the larger C–C bonds in **C**.

The MDS structure of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  is also of low spin, a singlet. It was found at 11.7 kcal/mol (BPW91-D2) from the RB GS. Without dispersion, BPW91 locates this MDS isomer at 6.2 kcal/mol. The MDS triplet lies at a much higher energy, 21.2 kcal/mol (BPW91-D2) or 12.6 kcal/mol (BPW91). Using the BP86 method, the MDS singlet and triplet were found at 7.5 and 15.4 kcal/mol, respectively, from the RB GS. Thus, DFT calculations indicate a singlet RB structure for the GS of neutral  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ . Compared to the RB GS, the MDS isomer has a less compact as well as a highly distorted geometry. The

rupture of the  $\text{Fe}_2$  bond adds also to the higher energy of the MDS structure, shown in Fig. 1c.

Remarkably, with a less distorted geometry than the neutral MDS parent, the lowest energy MDS state of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ , also a doublet, lies at only 2.2 kcal/mol above the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  RB low-lying state. This means that the MDS structure has stronger capability for the stabilization of extra electrons. Indeed, the MDS isomer has larger EA, of 0.73 eV, than the estimated value (0.31 eV) for the RB GS. These results suggest that both isomers may contribute to the observed properties of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  ion. Without dispersion, BPW91 yields that the MDS doublet is 3.8 kcal/mol deeper in energy than the RB ion. Furthermore, BPW91 produces an EA of 0.83 eV for the MDS structure of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  complex. Using photoelectron spectroscopy Bowen et al. [10] determined  $0.8 \pm 0.1$  eV for the EA of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ , which agree with the computed EA for the MDS isomer using the BPW91 and BPW91-D2 methods. This concordance between experiment and theory incite to propose a MDS structure for  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ . However, as discussed above, DFT

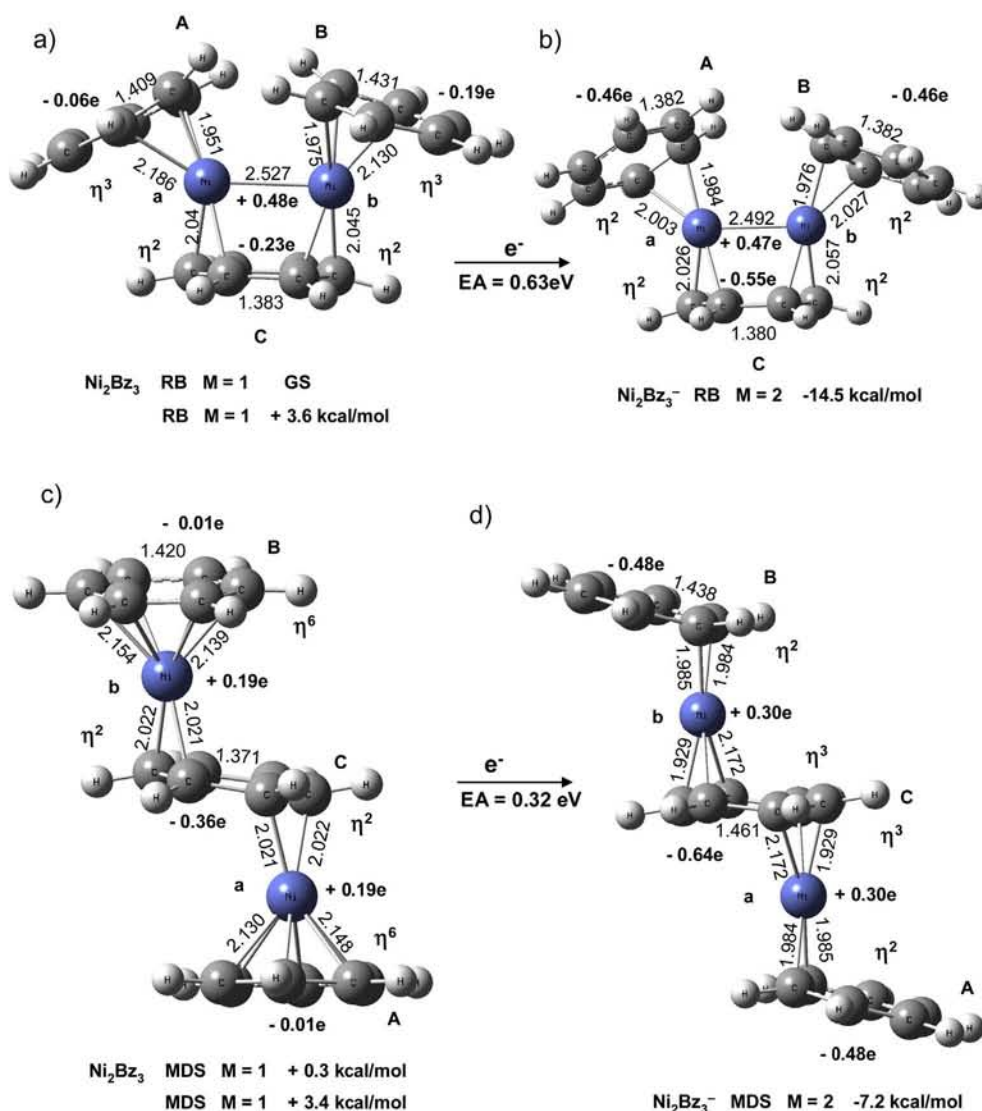


**Fig. 2.** Low lying states of neutral and negatively charged  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$  clusters. Some  $\text{Co}_a\text{--Co}_b$ ,  $\text{Co--C}$  and  $\text{C--C}$  distances, in Å, and NBO charges, in electrons, are indicated. Relative energies, in kcal/mol, are referred to the GS of the neutral. In 2c) is shown in parenthesis the  $\text{Co--Co}$  distance for the singlet.

indicates RB geometry for the fundamental state of neutral  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ . The photoelectron spectrum of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ , Fig. 2 of Reference 10, is broad and essentially unstructured. It was marked that: “It is difficult to make a general statement as to whether their spectral broadness indicates significant differences in the structures of their anion and their corresponding neutral” [10]. The present DFT study shows that  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  and  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  may have different geometries, despite of differing in only one electron. Note the enhanced stability of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ , as marked by its strong peak in the mass spectra of  $\text{Fe}_n\text{Bz}_m^-$ , see Fig. 1 of Reference 10.

The extra electron in RB  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  mainly resides in the small region defined by  $\text{Fe}_2$  and the **C** molecule, having 0.68e and 0.22e, respectively. This confinement produces an increase of the repulsion and consequently a relatively small stability, of 0.31 eV, for the RB  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  compact motif. In the MDS  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  ion, the electron lays also on the **C** ring (0.26e) and on the iron sites, with 0.32e each one; here the  $\text{Fe}_a\text{--Fe}_b$  separation (4.252 Å) is larger than that of the RB  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  ion (3.108 Å). This feature produces a decrease of the repulsion, which contributes to the stability of the MDS anion. From MDS  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  to MDS  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ , significant structural changes are observed. As seen in Fig. 1 the MDS anion has a less distorted geometry. For example, the **C** molecule is less deviated from planarity.

BPW91-D2 yields an octet for  $\text{Fe}_2^-$ , with a larger distance, 2.065 Å, than the one, 2.008 Å, for  $\text{Fe}_2$ . The estimated EA for  $\text{Fe}_2$  (0.96 eV) agree well with the experiment,  $0.902 \pm 0.008$  eV [30]. Absorption of one benzene molecule produces a sextet for the GS of  $\text{Fe}_2\text{Bz}^-$  and a triplet for  $\text{Fe}_2\text{Bz}$ . The BPW91-D2 difference of total energies for these species gives an EA of 1.33 eV for  $\text{Fe}_2\text{Bz}$ . Despite the overestimation, this result is in accord with the experimental one, of  $1.15 \pm 0.1$  eV [10]. With a larger bond length, of 2.088 Å, the  $\text{Fe}_2$  dimer is preserved in  $\text{Fe}_2\text{Bz}^-$ , where  $\eta^6$  coordination is formed with one iron atom, because  $\text{Fe}_2$  seats perpendicularly on the center of that benzene ring. Experiment and theory agree in that the EA of  $\text{Fe}_2\text{Bz}$  is larger than the one for the naked  $\text{Fe}_2$  molecule. In  $\text{Fe}_2\text{Bz}^-$  the added electron is stabilized in both metal–metal and metal–ligand regions. Indeed, NBO results reveal that such electron is distributed throughout the whole  $\text{Fe}^{-0.14e}\text{--Fe}^{-0.48e}\text{--Bz}^{-0.38e}$  system, where the benzene ring contributes significantly, with 0.38e. The MDS isomer of  $(\text{FeBzFe})^-$ , where the  $\text{Fe}_2$  molecule is not longer preserved, was found at a considerable higher energy, 38.8 kcal/mol above the RB GS. Nevertheless, the total energy difference of negatively charged and neutral MDS species of  $\text{FeBzFe}$ , yields an EA of 0.97 eV, comparing well with the experiment ( $1.15 \pm 0.1$  eV).

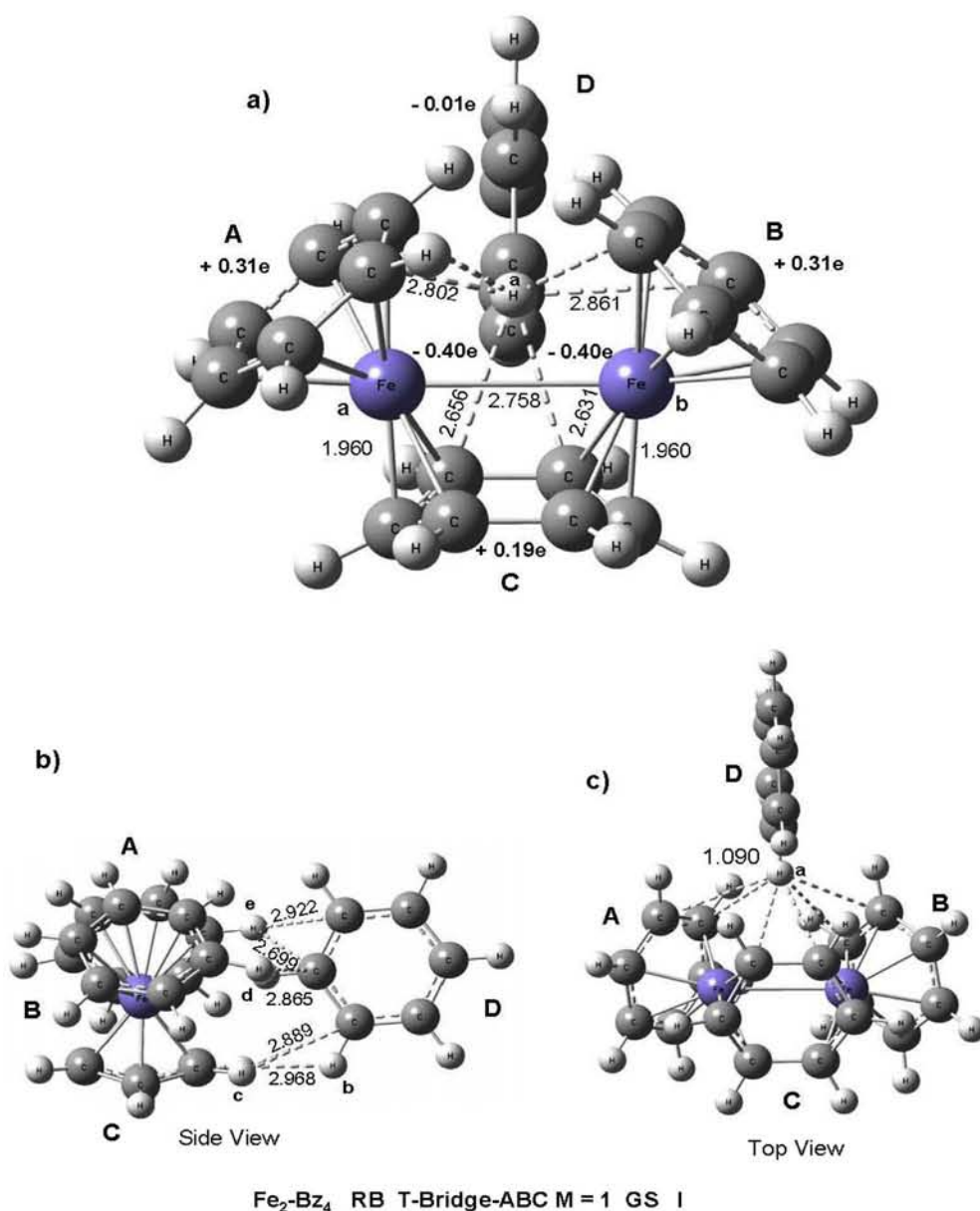


**Fig. 3.** Low lying states of  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  and  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^-$ . Some  $\text{Ni}_a\text{--Ni}_b$ ,  $\text{Ni--C}$  and  $\text{C--C}$  distances, in Å, and NBO charges, in electrons, are shown. Relative energies, in kcal/mol, are referred to the GS of  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$ .

In the quartet GS of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_2^-$  ion, the  $\text{Fe}_2$  dimer is sandwiched by the benzene molecules. Here, the bond length of  $\text{Fe}_2$  is enlarged to 2.135 Å, and the  $\text{Fe}_a$  and  $\text{Fe}_b$  atoms form  $\eta^2\text{--}\eta^2$  and  $\eta^2\text{--}\eta^3$  coordination, respectively, with the benzene ligands. A similar geometry was found for neutral  $\text{Fe}_2\text{Bz}_2$ . The total energy difference of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_2^-$  and  $\text{Fe}_2\text{Bz}_2$  gives an EA, 0.62 eV, which is smaller than the calculated value for  $\text{Fe}_2\text{Bz}$ , 1.33 eV. The experiment shows also a similar trend,  $1.15 \pm 0.10$  eV for  $\text{Fe}_2\text{Bz}$  and  $1.08 \pm 0.10$  eV for  $\text{Fe}_2\text{Bz}_2$  [10]. Note the underestimation of BPW91-D2 for the EA of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_2$ . It should be mentioned that the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_2^-$  and  $\text{Fe}_2\text{Bz}_2$  MDS isomers were found at considerable higher energies, 21.2 and 27.7 kcal/mol from their respective, anion and neutral, RB GS. However, the computed EA of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_2$  MDS motif, 0.90 eV, is near to the experimental value ( $1.08 \pm 0.10$  eV). Note that as more benzene molecules are added to  $\text{Fe}_2$ , the gap between the RB and MDS isomers of neutral and negatively charged  $\text{Fe}_2\text{Bz}_m$  is reduced, with the anions having smaller separations than the neutrals. For example, the gap between the RB and MDS isomers of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  is small, of 2.2 kcal/mol. Other important behavior of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_m$  is the reduction of the magnetic moment, as “m” increases. Starting with six magneton bohrs ( $\mu_B$ ) for naked  $\text{Fe}_2$ , this property is completely

quenched for  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ . Roughly, each added benzene molecule produces a reduction of two  $\mu_B$ . In  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  remains one  $\mu_B$ . Lastly, as m increases the inter-nuclear distance of  $\text{Fe}_2$  presents larger values in the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_m$  complexes. Starting from 2.008 Å (2.065 Å) for  $\text{Fe}_2$  ( $\text{Fe}_2^-$ ), for the next RB clusters it reaches 2.171 Å (2.088 Å) for  $\text{Fe}_2\text{Bz}$  ( $\text{Fe}_2\text{Bz}^-$ ); 2.175 Å (2.135) for  $\text{Fe}_2\text{Bz}_2$  ( $\text{Fe}_2\text{Bz}_2^-$ ), and 2.762 Å (3.108 Å) for  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  ( $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ ), signifying a weakening of the metal–metal bonding, being caused by the metal–ligand coordination. Electron detachment indicates also a RB isomer for the GS, a doublet, of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^+$  ion. The doublet MDS low-lying state was located at 8.8 (BPW91-D2) or 4.2 kcal/mol (BPW91) above the GS. A quartet for the RB  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^+$  geometry was found at 13.5 (BPW91-D2) or 11.8 kcal/mol (BPW91). The MDS quartet is situated at 11.3 or 19.8 kcal/mol at the BPW91 or BPW91-D2 levels of theory. Therefore, the GS of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^+$  ion exhibits a similar geometry (RB) than the neutral parent (RB). BPW91-D2 or BPW91 yield a similar value, 5.26 or 5.23 eV, for the ionization energy (IE) of the RB isomer of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ , which is smaller than the IE of  $\text{Fe}_2\text{Bz}$ , 5.82 eV, and  $\text{Fe}_2\text{Bz}_2$ , 5.75 eV; obtained also with BPW91 [28]. These results suggest a decrease of the IE as more benzene units are added to  $\text{Fe}_2$ . Some years ago, Jena and co-workers proposed a MDS for the low-lying state of the





**Fig. 4.** Identified (BPW91-D2) ground state geometry of Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub>. The C<sup>δ-</sup>-H<sup>δ+</sup>-C<sup>int</sup> contacts, together with their distances, in Å, and the NBO charges, in electrons, are reported.

Fe<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub><sup>±</sup> ion [31]. Using the BPW91 method, imposing symmetry constraints and without allowing relaxation for the bond lengths of the benzene rings, they found 4.26 eV for the IE of the MDS structure of Fe<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub><sup>+</sup> [31]. The present results for the IE, 5.12 (BPW91-D2) or 5.14 eV (BPW91), of the MDS isomer of Fe<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub> reveals considerable structural changes in the benzene rings of Fe<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub><sup>+</sup>.

### 3.2. Low lying states of Co<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub><sup>-</sup>, and Co<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub><sup>+</sup>

There are experimental results for Co<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub> [32,33], which add insight on the TM<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub> clusters. BPW91-D2 indicates that singlet MDS and triplet RB states of Co<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub> are degenerate because they differ negligibly in total energy, 0.3 kcal/mol. See Table 2 and Fig. 2 for the structural parameters. This picture agrees with the study of Kaya et al. [32], using laser-vaporization two isomers of Co<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub> in the gas phase were identified: a sandwich structure and a benzene-coated Co<sub>2</sub> cluster [32]. They may correspond to the MDS and RB

species in the present work. IEs of  $4.85 \pm 0.04$  and  $5.00 \pm 0.05$  eV were found for the MDS and RB clusters, respectively [32]. Note the bigger IE of the RB motif. The BPW91-D2 estimated IEs are: 4.92 eV for MDS and 4.86 eV for the RB cluster, which agree well with the experiment, despite the fact that a reverse order was obtained for the IEs of RB and MDS. Without dispersion corrections, the estimated BPW91 IEs: 4.88 and 4.92 eV for the MDS and RB isomers, respectively, are also in good agreement with the experimental results. Using the BP86 method a gap of 4.3 kcal/mol was found between the MDS (singlet) and RB (triplet) clusters [15]; which is in concordance with the present value, 4.2 kcal/mol, obtained with BPW91.

Electron attachment produces a doublet MDS low-lying state for Co<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub><sup>-</sup>; whereas the RB anion, also a doublet, lies at higher energy, 5.0 kcal/mol. These BPW91-D2 results suggest a MDS structure for Co<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub><sup>-</sup>, which may decay into a similar MDS geometry through electron deletion. Indeed, contrary to the Fe<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub><sup>-</sup> ion discussed above, the recorded photoelectron spectrum for Co<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub><sup>-</sup>,

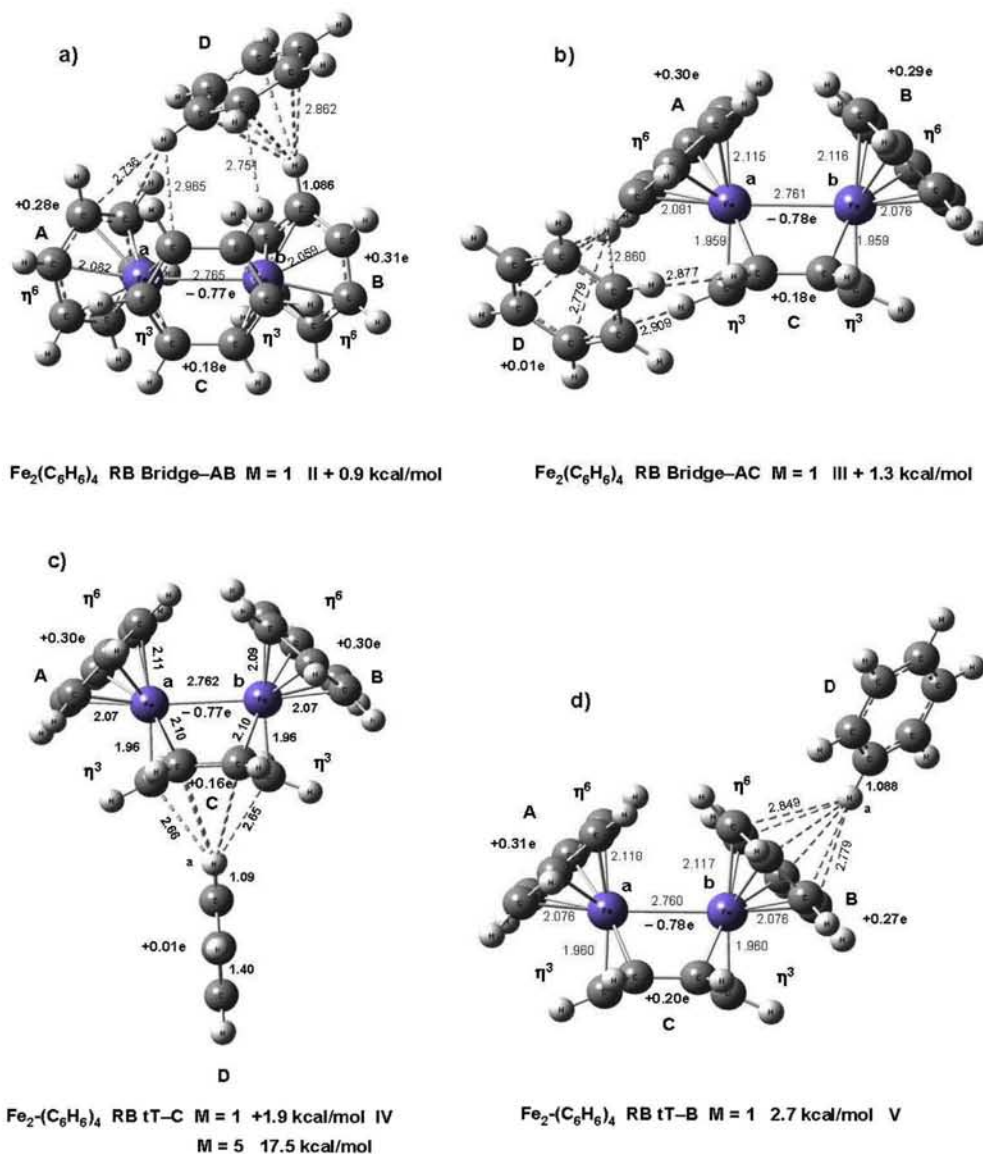


Fig. 5. Low lying RB isomers of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  cluster within 3 kcal/mol. The  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$  contacts and the NBO charges are indicated. Relative energies, in kcal/mol, are referred to the RB GS.

by Bowen et al., presents a well defined structure [33]. The measured EA is of  $0.68 \pm 0.10$  eV [33]. The BPW91-D2 difference of total energies between the MDS isomers of  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^-$  and  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$  gives an EA of 0.62 eV, which matches the experimental value. This concordance between theory and experiment and the well defined structure of the photoelectron spectrum of  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^-$  favors a MDS motif for this ion. The estimated EA, of 0.41 eV, for the RB  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$  isomer, is more deviated from the experiment. Therefore, the BPW91-D2 method, describing reasonably well the EA of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  and  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$ , allows, jointly with the experiment, an assignment of a MDS geometry for both  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  and  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^-$  ions. Besides, BPW91 produces a smaller gap (1.7 kcal/mol) for the MDS and RB structures of  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^-$ . However, BPW91 indicates an EA of 0.75 eV for both MDS and RB isomers of  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$ .

### 3.3. Lowest energy states of $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$ , $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^-$ , and $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^+$

The BPW91-D2 results show that the singlet RB and MDS motifs of  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  are degenerate. In Table 3 and Fig. 3 are reported the

structural and energetic parameters of the  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  species. Without D2 corrections the MDS motif is 4.0 kcal/mol more stable, being in accord with the reported BP86 results [15]. Thus, RB and MDS species may occur in the synthesis of  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  in the gas phase. The mass spectra of  $\text{Ni}_n\text{Bz}_m$  has a prominent peak for (2, 3), Fig. 2h of Ref. 2, signifying a particular stability for this cluster. It should be remarked the rich structure of the mass spectra of  $\text{Ni}_n\text{Bz}_m$ , indicating the formation of an enormous number of complexes, which is bigger than those observed for  $\text{Fe}_n\text{Bz}_m$ , and  $\text{Co}_n\text{Bz}_m$  [2]. In the RB  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  structure, each A and B molecule has  $\eta^3$  coordination with the  $\text{Ni}_a$  and  $\text{Ni}_b$  sites, respectively; whereas C has  $\eta^2-\eta^2$  bonding with the metal atoms; Fig. 3. This is a different picture than those found for  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  and  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$ , where in both cases  $\eta^6$  bonding occur for A and B, whereas C exhibits  $\eta^3-\eta^3$  for  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  and  $\eta^2-\eta^3$  coordination for  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$ . That is, in RB  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  the ligands are less coordinated with the metal atoms than in the iron and cobalt clusters. The electronic structure of the Ni atom, richer in 3d electrons than Fe and Co, may produce a bigger repulsion with the  $\pi$ -clouds of the ligands, partially accounting for the quoted coordination in  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$ .

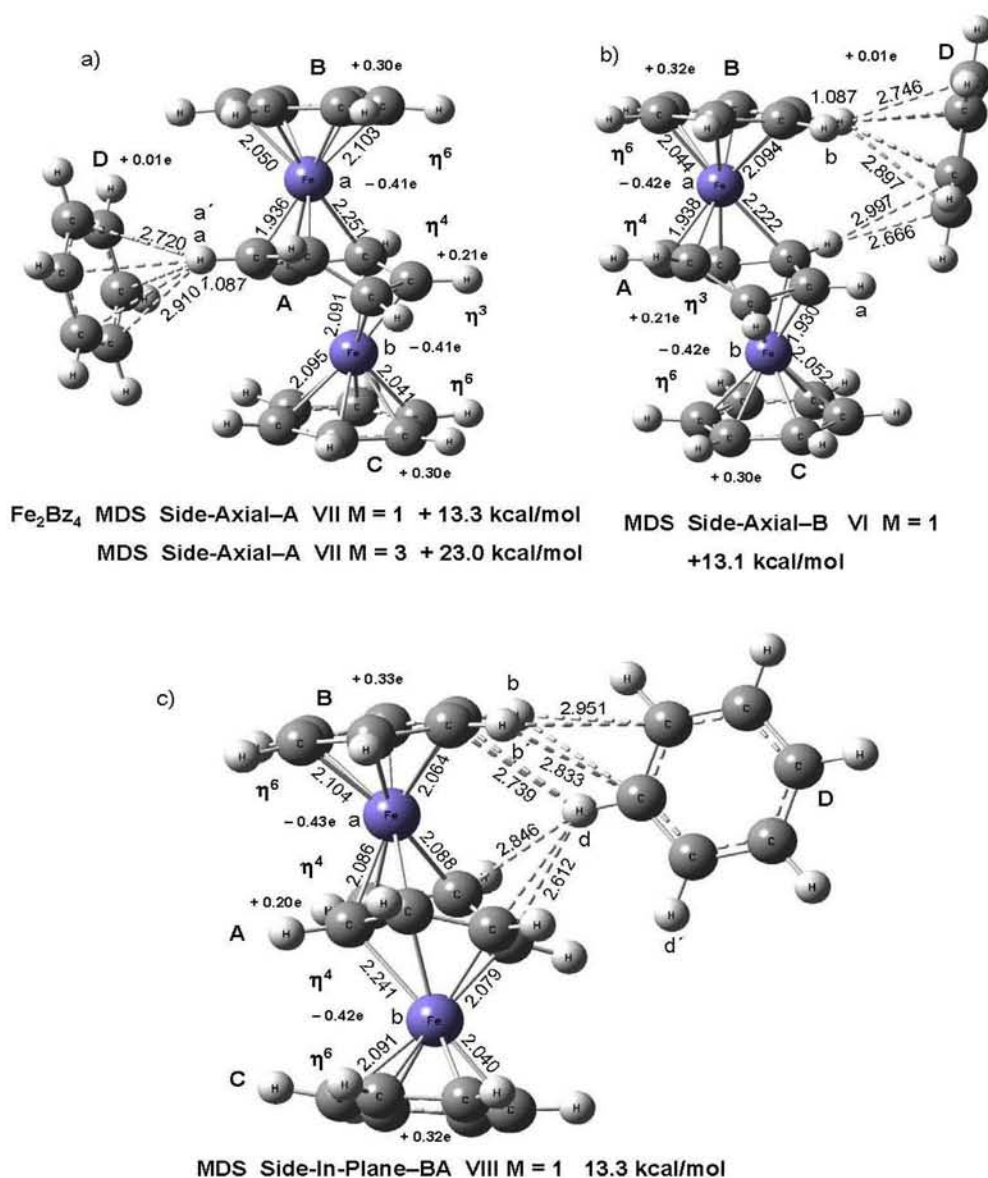


Fig. 6. Identified MDS isomers of neutral  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  within 13.3 kcal/mol. Relative energies are referred to the RB GS.

Consistent with this metal–ligand bonding, in the ( $M = 1$ ) RB GS of  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$ , the metal–metal distance (2.527 Å) is shorter than the values for ( $M = 1$ ) RB  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  (2.762 Å) and ( $M = 3$ ) RB  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$  (2.985 Å). Near in energy to the GS, the singlet RB  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$  has a Co–Co distance of 2.671 Å, Table 2; that is, for the singlet states the metal–metal distance is shortened from Fe to Co to Ni, with the peculiarity that the reduction from Co to Ni (0.144 Å) is clearly larger than the one observed from Fe to Co (0.091 Å).

Conversely, in the MDS isomers the metal–metal distance increases from  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  (3.777 Å) to  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$  (4.256 Å) to  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  (4.690 Å). Note that the coordination of the central C ring is reduced from  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  ( $\eta^4$ – $\eta^4$ ) to  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$  ( $\eta^3$ – $\eta^3$ ) to  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  ( $\eta^2$ – $\eta^2$ ). The outer A and B ligands have  $\eta^6$  coordination along this MDS triad, but the Ni–C distances are larger than those of Fe and Co; see Figs. 1–3.

Electron deletion from the RB and MDS  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  motifs produces, after full relaxation, a IE of 5.17 eV for both, being larger than the estimated value, 4.92 eV (MDS) and 4.86 eV (RB) for  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$ . This is in accord with the experimental trend: the IE of  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  (5.51 eV, Fig. 6 of Ref. 2), is bigger than the IE of  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$ ,  $4.85 \pm 0.04$  eV (MDS)

and  $5.00 \pm 0.05$  eV (RB) [32]. Note that the present results predict also the co-existence of two isomers (RB and MDS, both in doublet states) for  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^+$ . Electron addition to  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  yields bigger stability for the RB  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^-$  ion, a doublet, with an associated EA of 0.63 eV. A smaller EA, of 0.33 eV, was found for the MDS isomer. There are no experimental results for the EA of  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$ . The mass spectrum of  $\text{Ni}_n\text{Bz}_m^-$  indicates the appearance of  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^-$ -H, Fig. 1 of Ref. 34, where the dissociative attachment of the electrons to the benzene moiety produces the loss of a hydrogen atom [34].

We proceed now with the addition of an extra benzene molecule to  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ , which may be bonded to the metal atoms or it be may located in the external region, yielding solvation behavior. That is,  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  needs the description of the benzene–benzene interaction. In this regard, two structures appear for the benzene dimer: a tilted T-shaped (tT) and a parallel-displaced (PD) geometry [35–38]. Raman spectroscopy studies have identified such structures [39–41] and high level *ab initio* calculations conclude that tT and PD isomers differ negligible in total energy [35–38]. At the BPW91-D2 level of theory [12] the more symmetric tT-shape

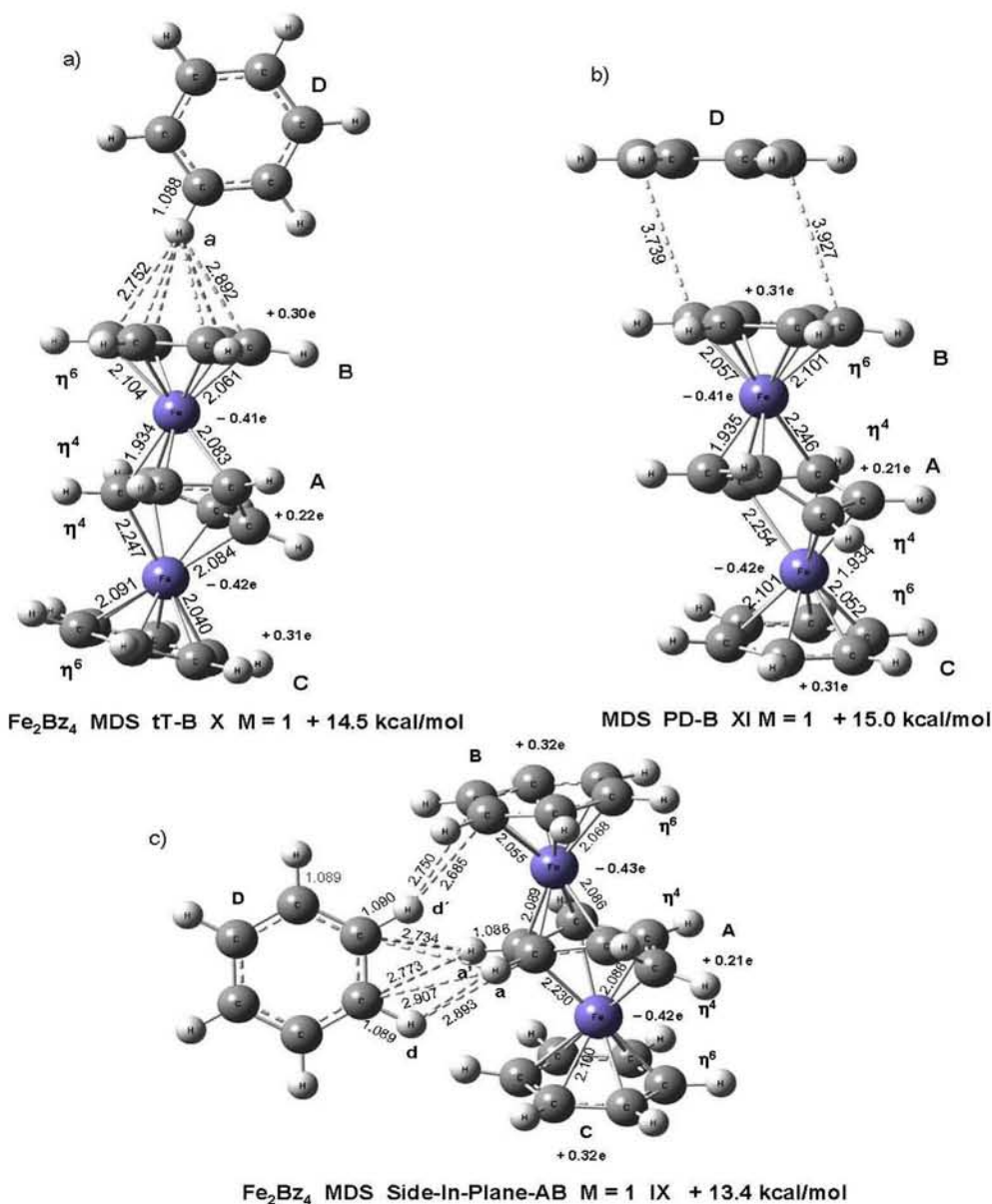


Fig. 7. Located MDS structures of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  lying within 15 kcal/mol from the RB GS.

structure is more stable, by 0.57 kcal/mol, than the PD one, which is in near agreement with CCSD(T) *ab initio* results, yielding 0.28 kcal/mol in favor of the former. Including ZPVE, BPW91-D2 produces a dissociation energy of  $D_0 = 1.49$  kcal/mol for the tT dimer, which is smaller than the experimental results of  $2.4 \pm 0.4$  kcal/mol [35] and  $1.6 \pm 0.2$  kcal/mol [36]. In the BPW91-D2 tT geometry the distance between the centers of the rings is of 4.850 Å. Further, one hydrogen atom of the *side* benzene **A** forms six  $\text{H}_a^{\delta+} - \text{C}_b^{\delta-}$  contacts with the carbon sites of the *face* ring **B**. The average  $\text{H}_a^{\delta+} - \text{C}_b^{\delta-}$  distance is of 2.802 Å [12]. These energetic and structural results will be used for the analysis of the Bz–Bz interaction in  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ .

Describing reasonably the structural and energetic properties of neutral and charged  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  species and the weak interaction in  $\text{Bz}_2$ , BPW91-D2 seems to be appropriate for the study of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ .

### 3.4. Rice ball structures of $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$

In the GS of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ , shown in Fig. 4, three ligands are attached to

the metal core as in the GS of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ , whereas the other benzene molecule is absorbed on the surface of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  subcluster. Lying in the external region, instead of being bonded to  $\text{Fe}_2$ , such molecule shows solvent behavior. Indeed, the centre of the outer benzene ring has larger distances from the iron sites, 5.310–5.411 Å, as compared to the values, 1.518–2.110 Å, for the ligands in the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  subcluster, see Table 4. Notwithstanding the increased repulsion produced by the added molecule in the 3 + 1 cluster,  $\text{Fe}_2$  has a slightly shorter bond length, 2.758 Å, than the one, 2.762 Å, for the RB ground state of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ . Though it is markedly larger than the estimated distance (2.008 Å) for the septet GS of the  $\text{Fe}_2$  dimer. The magnetic moment of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  is also totally quenched because a singlet was found for its GS.

The weakening of the  $\text{Fe}_2$  bonding is rooted to the bond formation between the iron atoms and the three ligands in the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  GS:  $\eta^6$  coordination occur in both  $\text{Fe}_a$ –**A** and  $\text{Fe}_b$ –**B** interactions, whereas  $\eta^3$ – $\eta^3$  appears on **C**. Bonding of **C** with the two iron sites produces high distortion for this ring: it has chair shape with short

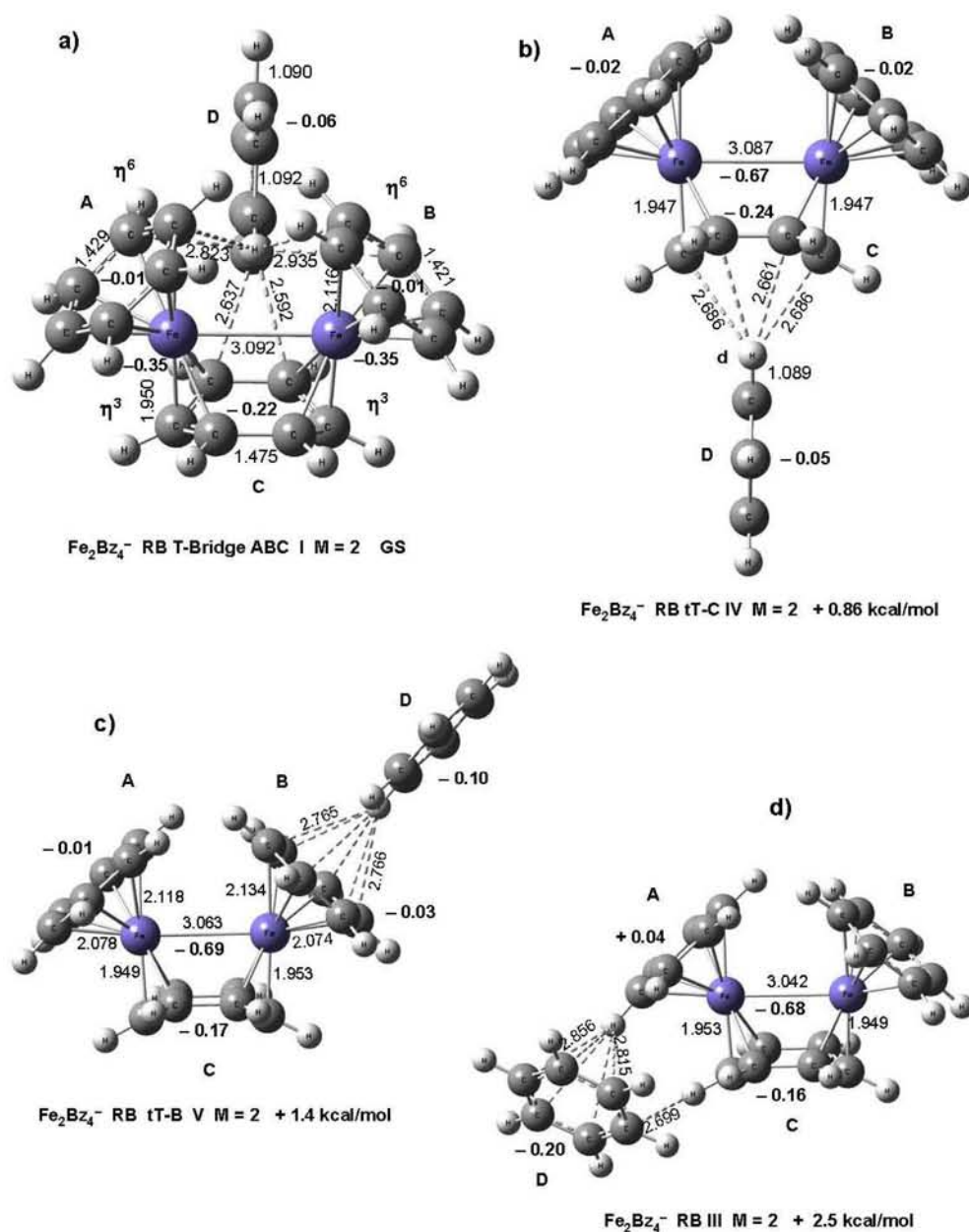


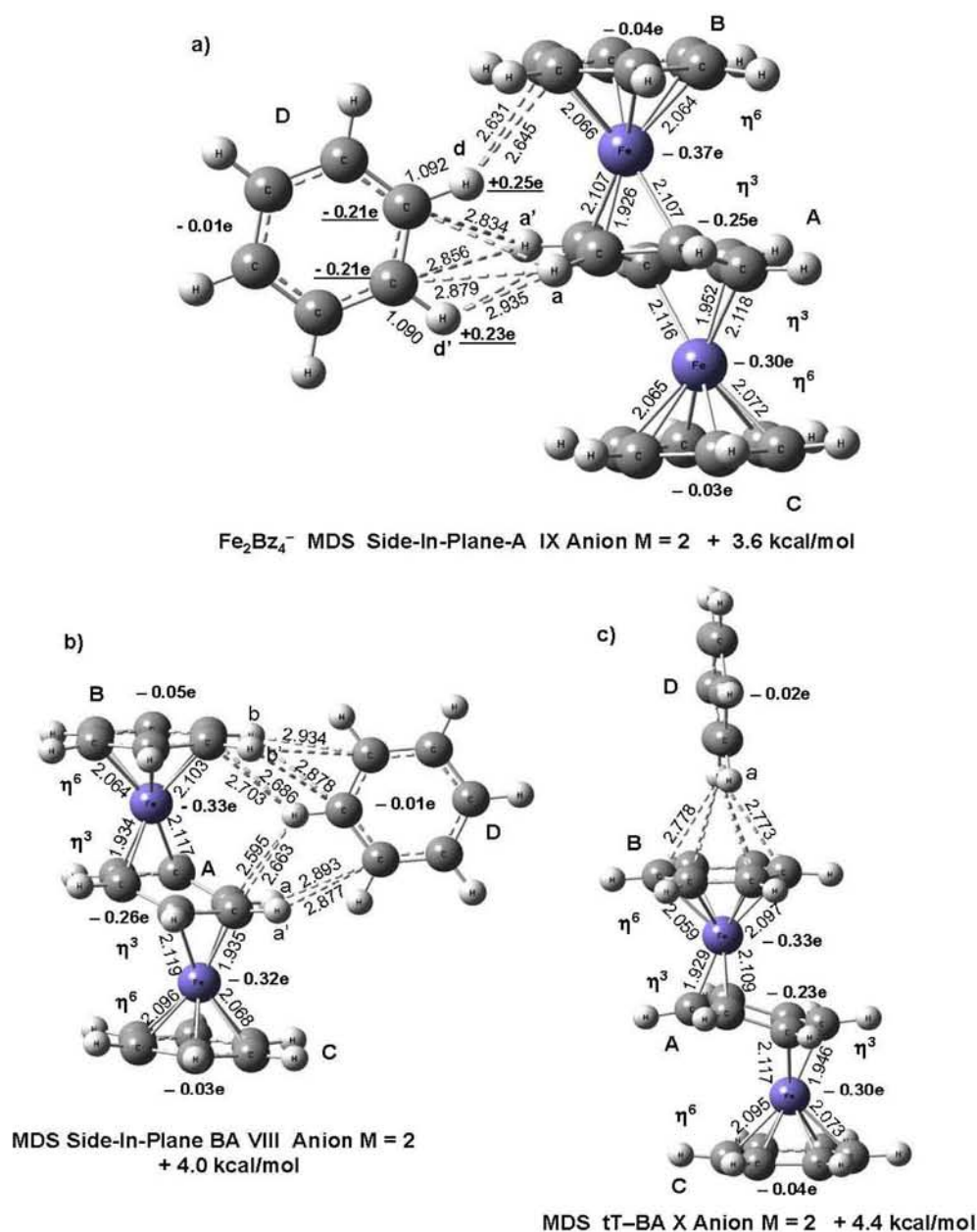
Fig. 8. Lowest energy pool-RB isomers of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  ion. Relative energies are referred to the RB T-Bridge ABC  $M = 2$  GS.

Fe–C bonds, of 1.960 Å, and four larger ones, 2.093–2.106 Å. Showing larger Fe–C bond lengths, of 2.057–2.117 Å, **A** and **B** have smaller deviation from planarity. The distances between the iron sites and the centres of the **A**, **B**, and **C** rings (1.518, 1.539 and 2.110 Å), Table 4, are shorter than those found (1.547, 1.547, and 2.110 Å) for the GS of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ . That is, metal–ligand attractive interactions in the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  subcluster are reinforced in the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  complex. Particularly, in the GS of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ , transference of 0.80e is done from the benzene ligands towards  $\text{Fe}_2$ ; the charge distribution  $\text{Fe}_2^{-0.80}\text{Bz}_3^{+0.81}\text{Bz}^{-0.01}$  promote electrostatic attractions on this 3 + 1 compound. It should be marked that coating of  $\text{Fe}_2$  by three benzene molecules, as shown in Fig. 4a, defines the first coordination layer of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ .

Triplet and quintet were found at higher energies, 13.3 and 17.5 kcal/mol, respectively, showing that small iron clusters become non-magnetic when they are coated by organic molecules.

Bridging of two internal rings by the external molecule forms the **RB Bridge-AB-II** and **RB Bridge-CA-III** isomers, shown in Fig. 5, which are near in energy to the **T-Bridge ABC** GS. Attachment of the external molecule on a single benzene ring produces the tilted T-shape structures **tT-C-IV** and **tT-B-V**, shown in Fig. 5; which are near in energy, less than 3 kcal/mol, to the GS. It was found that parallel displaced  $\text{Bz}_{\text{int}}-\text{Bz}_{\text{ext}}$  structures are unstable in neutral  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ .

In the **T-Bridge ABC** GS, Fig. 4a, the solvent molecule forms two  $\text{C}_{\text{ext}}-\text{C}_{\text{int}}$  contacts, of 2.633–2.861 Å, with each internal ring; some of them are shorter than those of  $\text{Bz}_2$ , of 2.771–2.832 Å. That is, the external molecule behaves as a donor of six  $\text{C}^{-0.23}-\text{H}_a^{+0.24}$  contacts with the peculiarity that this bond presents an internuclear distance of 1.090 Å and a larger polarization of electronic charge. This behavior is referred to the other  $\text{C}^{-0.20}-\text{H}^{+0.21}$  bonds of **D**, having bond lengths of about 1.089 Å. The **D** molecule donates



**Fig. 9.** Low lying MDS isomers of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$ . Relative energies are referred to the RB GS of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$ . The NBO charge distribution is shown; underlined values in 9a are for the C–H<sub>d,d'</sub> groups of **D**.

other two C–H<sub>b</sub> contacts, of 2.968–3.000 Å, to the **C** ligand, see Fig. 4b. Conversely, some hydrogen atoms of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  sub-cluster behave as donors of C–H<sub>int</sub> contacts. In fact, two C–H<sub>c</sub> bonds of **C**, Fig. 4b, forms two links, of 2.889–2.976 Å, with a carbon atom of **D**. The C–H<sub>d</sub> bond of **B** forms one contact, of 2.865 Å. Whereas the **A** ligand donates two C–H<sub>e</sub> contacts, of 2.699–2.922 Å. The network of the attractive interactions between the  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}_{\text{ext,int}}$  dipoles and the  $\pi$ -electrons is mainly responsible for the absorption of the external molecule in the RB GS of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ .

There is also an attraction between the  $\text{H}_a^{+0.24}$  site of **D**, having partial positive charge, and the negatively charged iron sites,  $\text{Fe}^{-0.40}$ . Note the perpendicular orientation of **D** with the molecular axis of  $\text{Fe}_2$ . Such geometry diminishes the repulsion between the  $\pi$ -clouds of the outer and internal rings.

Including ZPVE and subtracting the total energies for the GSs of

benzene and  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  from that of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ , yields a binding energy of 4.6 kcal/mol for the external molecule; confirming the solvent behavior in  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ . This  $D_0$  is bigger than the experimental values,  $2.4 \pm 0.4$  [35] and  $1.6 \pm 0.2$  kcal/mol [36], for the  $D_0$  of the benzene dimer; where the binding is mainly due to van der Waals (vdW) forces. The enhancement of  $D_0$  in  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  may be accounted to the charge transfer effects in the whole  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3-\text{Bz}$  system, producing bigger  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$  dipole moments, which enhances their attractions with the  $\pi$ -electrons of the benzene molecules. The polarization of the C–H bonds is rooted to the transference of charge, about 0.80e, carried out from the benzene molecules towards the iron sites.

### 3.5. Multiple decker sandwich structures of $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$

The  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  MDS structure is able also to absorb an extra benzene

**Table 1**  
Low energy states for the neutral and negatively charged species of Fe<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub>.

Isomer	Multiplicity	ΔE (kcal/mol) <sup>a</sup>	R(Fe–Fe) (Å) <sup>b</sup>	Fe <sub>a</sub> -A, Fe <sub>b</sub> -B, Fe–C (Å) <sup>c</sup>	EA (eV) <sup>d</sup>
<b>Fe<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub></b>					
RB GS	1	0.0	2.762	1.547, 1.547, 2.110	0.31
RB	3	+15.5	2.627	1.555, 1.574, 2.318	
RB	5	+22.6	2.366	1.585, 2.424, 2.275	
MDS	1	+11.7	3.777	1.513, 1.513, –	0.73
MDS	3	+21.2	4.065	1.582, 1.523, –	
MDS	5	+25.1	4.879	1.594, 1.580, –	
Exp.					0.8 ± 0.1 <sup>e</sup>
<b>Fe<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub><sup>−</sup></b>					
RB GS	2	0.0	3.108	1.509, 1.513, 2.195	
MDS	2	+2.2	4.252	1.505, 1.501, –	
RB	4	+13.2	3.178	1.550, 1.540, 2.574	
MDS	4	+13.6	4.882	1.529, 1.529, –	

<sup>a</sup> Relative energies, ΔE, are referred to the corresponding GS of the neutral or anion.

<sup>b</sup> Internuclear distance between the iron atoms.

<sup>c</sup> Distances, in Å, between the iron sites and the centers of the rings. For the central ring of the MDS isomers these separations are not indicated.

<sup>d</sup> Electron affinities (EA), in eV, for the RB and the MDS structures.

<sup>e</sup> Experimental value from Reference 10.

**Table 2**  
Lowest energy states of neutral and negatively charged Co<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub> clusters.

Isomer	Multiplicity	ΔE (kcal/mol) <sup>a</sup>	R(Co–Co) (Å) <sup>b</sup>	Co <sub>a</sub> -A, Co <sub>b</sub> -B, Co–C (Å) <sup>c</sup>	EA (eV) <sup>d</sup>
<b>Co<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub></b>					
MDS GS	1	0.0	4.256	1.543, 1.543, –	0.62
MDS	3	+4.4	4.471	1.554, 1.555, –	
RB	3	+0.3	2.985	1.584, 1.584, 2.272	0.41
RB	1	+1.5	2.671	1.555, 1.556, 2.510	
Exp.					0.68 ± 0.1 <sup>e</sup>
<b>Co<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub><sup>−</sup></b>					
MDS GS	2	0.0	4.536	1.532, 1.534, –	
MDS	4	+22.0	4.464	1.555, 1.557, –	
RB	2	+5.0	3.500	1.552, 1.551, 2.350	
RB	4	+17.3	2.981	1.594, 1.587, 2.268	

<sup>a</sup> Relative energies, ΔE, are referred to the corresponding GS of the neutral or anion.

<sup>b</sup> Internuclear separation between the cobalt atoms.

<sup>c</sup> Distances, in Å, between the cobalt atoms and the centers of the rings. For the central ring of the MDS isomers these separations are not indicated.

<sup>d</sup> Electron affinities (EA), in eV, for the RB and the MDS structures.

<sup>e</sup> Experimental value from Reference 33.

**Table 3**  
Lowest energy states of neutral and negatively charged Ni<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub> clusters.

Isomer	Multiplicity	ΔE (kcal/mol) <sup>a</sup>	R(Ni–Ni) (Å) <sup>b</sup>	Ni <sub>a</sub> -A, Ni <sub>b</sub> -B, Ni–C (Å) <sup>c</sup>	EA (eV) <sup>d</sup>
<b>Ni<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub></b>					
RB GS	1	0.0	2.527	2.097, 2.204, 2.403	0.63
RB	1	+3.6	3.476	1.630, 1.626, 2.622	
MDS	1	+0.32	4.690	1.606, 1.609, –	0.46
MDS	1	+3.4	3.980	2.469, 1.599, –	
Exp.					
<b>Ni<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub><sup>−</sup></b>					
RB GS	2	0.0	2.492	2.438, 2.455, 2.389	
MDS	2	+7.3	4.241	2.466, 2.469, –	

<sup>a</sup> Relative energies, ΔE, are referred to the corresponding GS of the neutral or anion.

<sup>b</sup> Internuclear separation between the nickel atoms.

<sup>c</sup> Distances, in Å, between the nickel sites and the centers of the rings. For the central ring of the MDS isomers these separations are not indicated.

<sup>d</sup> Electron affinities (EA), in eV, for the RB and the MDS structures.

ring in the external region, generating several 3 + 1 isomers, shown in Figs. 6 and 7, for Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub>. Contained in a narrow energy range, of about 2 kcal/mol, they are located at higher energies, of more than 13 kcal/mol from the GS. The lowest energy structures are formed

when the external molecule is placed at one side, in parallel orientation, of the alternate layer of iron atoms and benzene moieties. Here, there are two possibilities. a) The external benzene molecule is attached to one internal hydrogen site, H<sub>b</sub> in the **Side-**

**Table 4**  
Identified RB and MDS lowest energy states for neutral Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub> clusters.

Isomer	M	ΔE (kcal/mol) <sup>a</sup>	Fe–Fe(Å) <sup>b</sup>	Fe <sub>a</sub> –A, Fe <sub>b</sub> –B, Fe–C (Å) <sup>c</sup>	D–A, D–B, D–C <sup>d</sup>	EA (eV) <sup>e</sup>
Fe <sub>2</sub> Bz <sub>4</sub>						
RB I GS	1	0.0	2.758	1.518, 1.539, 2.110	5.798, 5.602, 5.638	0.40
RB II	1	+0.9	2.765	1.546, 1.542, 2.118	5.926, 5.009, 5.631	
RB III	1	+1.3	2.761	1.543, 1.541, 2.109	4.792, 5.507, 8.451	
RB IV	1	+1.9	2.762	1.542, 1.543, 2.108	7.856, 7.868, 4.783	
RB V	1	+2.7	2.760	1.543, 1.541, 2.110	8.594, 4.787, 8.411	
MDS						
MDS VI	1	+13.1	3.769	Fe <sub>a</sub> –B, Fe <sub>b</sub> –C (Å) <sup>f</sup> 1.507, 1.516	D–B, D–C (Å) <sup>d</sup> 4.828, 7.017	0.83
MDS VII	1	+13.3	3.772	1.509, 1.510	5.620, 5.758	
MDS VIII	1	+13.3	3.777	1.513, 1.505	5.782, 7.490	
MDS IX	1	+13.4	3.772	1.507, 1.511	6.022, 6.709	
MDS X	1	+14.5	3.778	1.504, 1.507	4.810, 11.443	
MDS XI	1	+15.0	3.777	1.508, 1.505	3.832, 10.157	

<sup>a</sup> Relative energies, ΔE, are referred to the corresponding GS of the neutral or anion.

<sup>b</sup> Internuclear separations, in Å, between the iron atoms.

<sup>c</sup> Distances, in Å, between the iron sites and the centers of the rings. For the central ring of the MDS isomers these separations are not indicated.

<sup>d</sup> Separations, in Å, between the (center of the rings) external molecule D and the internal ones.

<sup>e</sup> Electron affinities (EA), in eV, for the RB and MDS low-lying states.

**Axial-B VI** isomer or H<sub>a</sub> in the **Side-Axial-A VII** motif. In these isomers, lying at 13.1 and 13.3 kcal/mol, respectively, sextuple C–H<sub>b</sub><sup>δ+</sup>–C<sub>ext</sub><sup>δ-</sup> or C–H<sub>a</sub><sup>δ+</sup>–C<sub>ext</sub><sup>δ-</sup> contacts are formed, which mainly accounts for the computed binding energy: 3.3 kcal/mol for **VI** or 3.1 kcal/mol for **VII**, for the outer molecule. In the **VI** and **VII** MDS structures, the internal **B** or **A** ligands behaves as donors of C–H<sub>b,a</sub> contacts. Furthermore, in **VII**, other hydrogen atom, H<sub>a'</sub>, lying behind H<sub>a</sub> (Fig. 6a) forms another C–H<sub>a</sub> contact, of 2.729 Å, with **D**. Here, the H atoms of **D** do not form contacts with the internal molecules. Whereas in **VI**, the central **A** molecule donates also two C–H<sub>a</sub> contacts, of 2.666–2.997 Å, Fig. 6b. Thus, in the **VI** and **VII** MDS motifs of Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub> the inner molecules behave as donors of C–H contacts. This is a reverse picture as the one found for the RB GS Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub> structure.

b) The external molecule **D** is placed in the plane defined by the iron sites and such moiety. The **Side-In-Plane-BA VIII** and **Side-In-Plane-A IX** motifs, Figs. 6 and 7 are formed in this way. In **VIII**, through the C<sup>δ-</sup>–H<sub>b</sub><sup>δ+</sup> and C<sup>δ-</sup>–H<sub>b</sub><sup>δ+</sup> dipoles of **B** an attractive force is done for the **D** ring. Conversely, the hydrogen atom H<sub>d</sub> of **D** forms two C<sup>δ-</sup>–H<sub>d</sub><sup>δ+</sup>–C<sub>A</sub><sup>δ-</sup> contacts with two carbon sites of **B**; three C<sup>δ-</sup>–H<sub>d</sub><sup>δ+</sup>–C<sub>B</sub><sup>δ-</sup> contacts are also formed with the benzene molecule **A** lying at the middle. Thus, in **VIII**, the external molecule is absorbed through both **A** and **B** ligands, producing a visible distortion on the MDS structure of the Fe<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub> sub-cluster, Fig. 6c. Note that in this MDS motif the internal and external moieties shows, as in the RB GS, donor and acceptor behavior of C–H contacts. A similar picture holds in **IX**, where the central **A** moiety donates a total of four C<sup>δ-</sup>–H<sub>a</sub><sup>δ+</sup> contacts, whereas **D** donates also four C<sup>δ-</sup>–H<sub>a</sub><sup>δ+</sup> contacts, see Fig. 7c.

Lastly, growing in the same direction of the alternate layer of metal and benzene units produces the **tT-B X** and **PD-B XI** MDS isomers reported in Fig. 7. The typical **tT** structure for the GS of the Bz<sub>2</sub> dimer appears in **X**; whereas the PD geometry is depicted in **XI**.

### 3.6. Negatively charged RB Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub> complexes

Electron attachment to the **RB T-Bridge-ABC** structure produces the GS for the Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub><sup>-</sup> ion, Fig. 8a, which including ZPVE is 9.3 kcal/mol deeper in total energy, with respect to the neutral parent. That is, a small EA, of 0.40 eV, is estimated for Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub>. Nevertheless, this value is clearly bigger than the one obtained, 0.31 eV, for Fe<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub>. Other RB states were found near in energy to the GS of Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub><sup>-</sup>. For example, the negatively charged **tT-C IV** isomer

lies at 0.9 kcal/mol; Fig. 8b. While the **tT-B V** and **Bridge-AC III** ions are placed at 1.4 and 2.5 kcal/mol, respectively; Figs. 8c and 6d. Electron addition to the **II** motif yields also the GS of Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub><sup>-</sup>, after full relaxation. Thus, the order for the low-lying states of the anions differs from that of the neutrals.

Subtracting the total energies for the GS of Fe<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub><sup>-</sup> and benzene from that of Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub><sup>-</sup> yields a binding energy of 6.7 kcal/mol for the outer molecule; which despite of the increased repulsion, produced by the added electron, is clearly bigger than the D<sub>0</sub> (4.6 kcal/mol) for the neutral compound. The previous estimation assumes that the extra electron in Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub><sup>-</sup> is located on the Fe<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub> subcluster. Effectively, the NBO analysis reveals highest electronic population, of 0.70e, on the Fe<sub>2</sub> core as well as on the **C** ligand, of 0.21e. The external benzene molecule has a minimal charge, of 0.05e.

The increase of D<sub>0</sub> may be traced to the structural and electronic changes in the Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub><sup>-</sup> ion. In Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub><sup>-</sup>, the **D** molecule donates six C<sup>-0.22</sup>–H<sub>a</sub><sup>+0.26</sup> contacts to **A**, **B**, and **C** with the feature that this bond has slightly larger distance, of 1.092 Å, and larger polarization of charge than neutral Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub>. Meaning a stronger C<sup>-0.22</sup>–H<sub>a</sub><sup>+0.26</sup> dipole in the anion, which is reflected in the average distance for the six H<sub>a</sub>–C links, of 2.802 Å, as compared to the analogous average value, of 2.807 Å, for the neutral. The **D** molecule donates other two C–H<sub>b</sub> contacts to **C**, of 2.900–2.946 Å, which are shorter than those (2.968–3.000 Å) of the neutral. Here we are using the labels stated for Fig. 4b. In Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub><sup>-</sup> the Fe<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub> sub-cluster acts also as donor of C–H<sub>int</sub> contacts. For instance, two C–H<sub>c</sub> groups of **C** form contacts of 2.862–2.952 Å; which should be compared with those (2.889–2.976 Å) of the neutral. The C–H<sub>d</sub> bond of **B** forms one contact of 2.954 Å (2.865 Å). Whereas the **A** ligand donates two C–H<sub>e</sub> contacts of 2.800–2.828 Å (2.699–2.922 Å); values in parenthesis are for the neutral complex. Overall, shorter and stronger C<sup>δ-</sup>–H<sup>δ+</sup>–C<sup>δ-</sup> contacts occur in the Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub><sup>-</sup> ion, accounting for the larger D<sub>0</sub> of the solvent molecule. Note also that the Fe–Fe separation, moved from 2.758 Å in the neutral to 3.092 Å in the anion, diminishes the repulsion among the π-clouds of the benzene molecules. Some key structural parameters of the RB and MDS isomers of Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub><sup>-</sup> are shown in Table 5.

### 3.7. Negatively charged MDS Fe<sub>2</sub>Bz<sub>4</sub> clusters

Electron addition to the **Side-Axial-A VII** isomer produces a



**Table 5**  
Determined RB and MDS low-lying states for the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  anions.

Isomer	M	$\Delta E$ (kcal/mol) <sup>a</sup>	Fe–Fe(Å) <sup>b</sup>	Fea-A, Feb-B, Fe–C (Å) <sup>c</sup>	D-A, D-B, D-C <sup>d</sup>
$\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$					
<b>RB T-bridge–ABC I GS</b>	2	0.0	3.092	1.525, 1.512, 2.192	5.731, 5.586, <b>5.565</b>
<b>RB tT–C IV</b>	2	+0.86	3.087	1.535, 1.542, 2.190	7.810, 7.834, <b>4.688</b>
<b>RB tT–B V</b>	2	+1.4	3.063	1.515, 1.507, 2.186	9.022, <b>4.746</b> , 8.410
<b>RB bridge AC III</b>	2	+2.5	3.042	1.512, 1.525, 2.179	<b>4.817</b> , 8.639, 5.634
				Fea-B, Feb-C (Å) <sup>c</sup>	D-B, D-C (Å) <sup>d</sup>
<b>MDS side-in-plane-A IX</b>	2	+3.6	4.246	1.506, 1.506	5.864, 7.619
<b>MDS side in-plane-BA VIII</b>	2	+4.0	4.268	1.501, 1.505	5.824, 7.299
<b>MDS tT-B X</b>	2	+4.6	4.246	1.498, 1.500	4.709, 11.731

<sup>a</sup> Relative energies,  $\Delta E$ , are referred to the corresponding GS of the neutral or anion.

<sup>b</sup> Internuclear separations, in Å, between the iron atoms.

<sup>c</sup> Distances, in Å, between the iron sites and the centers of the rings. For the central ring of the MDS isomers these separations are not indicated.

<sup>d</sup> Separations, in Å, between the (center of the rings) external molecule D and the internal ones. The shortest distances are indicated in bold.

rotation, of about  $90^\circ$ , of the **D** molecule yielding a similar geometry as that of the **Side-In-Plane–A IX** motif for the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  ion. This geometry is reached also from the electron attachment to the neutral **Side-In-Plane–A IX** isomer. The **MDS IX** isomer of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  is near in total energy, 3.6 kcal/mol, to the RB GS of the anion. That is, the extra electron is strongly stabilized in the  $3 + 1$  MDS isomer, shown in Fig. 9a, being confirmed by its computed EA, of 0.83 eV, which is bigger than the value (0.40 eV) of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  RB GS. It is also bigger than the EA, 0.73 eV, of the MDS isomer of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ . This last result reveals that  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ , either in MDS or RB motifs, has more capability for the stabilization of electrons than  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ . Furthermore, in the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  **MDS Side-in-Plane–A IX** isomer the external **D** molecule presents a larger binding energy, of 9.0 kcal/mol, than the one found (6.7 kcal/mol) for the RB GS of this ion. Some features account for such enhanced energy of the **MDS Side-In-Plane-A IX** isomer of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$ . First, the contacts, of 2.631–2.645 Å, between the  $\text{H}_d$  atom of **D** and two carbon sites of **B** are shorter than those of the neutral **IX** parent, of 2.750–2.685 Å; these last contacts are due to the  $\text{C}^{-0.22}-\text{H}_d^{0.22}$  dipole moment, having a bond length of 1.090 Å, Fig. 7c. Note the bond distance, of 1.092 Å, and the charges of the  $\text{C}^{-0.21}-\text{H}_d^{0.25}$  group in the anion, Fig. 9a, producing a bigger dipole moment. Second, the  $\text{H}_d^{0.25}-\text{Fe}_a^{-0.35}$  distance in the **MDS IX** anion, of 2.792 Å, being clearly shorter than the  $\text{H}_d^{0.22}-\text{Fe}_a^{-0.43}$  distance of the MDS neutral parent (3.005 Å) adds also to the absorption energy. Third, the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  **MDS IX** ion showing less distorted benzene rings than the neutral, particularly the central **A** molecule, is other feature contributing to the stability. Lastly, the orientation of **D** in the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  **MDS Side-In-Plane-A IX** anion, reduces the  $\pi-\pi$  repulsion between the  $\pi$ -electrons of the external molecule and the internal ones of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  core. This last feature may be the reason for the rotation of the **D** ring in going from the neutral **VII** motif to the reached geometry in the **IX** anion.

Electron attachment to the **MDS Side-In-Plane-B VI** isomer promotes also a rotation of the outer **D** ring producing a similar geometry as the one of the neutral **VIII** isomer. The formed  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  **MDS Side-In-Plane–BA VIII** anion, shown in Fig. 9b, is near in energy, 4.0 kcal/mol, to the RB GS of such ion. The tilted-T neutral **X** isomer preserves its geometry after one electron addition; the produced  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  **MDS tT-B X M = 2** anion, Fig. 9c, was found at 4.4 kcal/mol.

The staking pattern of the parallel displaced **XI** isomer of neutral  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  is moved, through electron attachment, into a tilted-T shape **MDS tT-B X** geometry for the resulting  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  ion.

Electron attachment to the neutral  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  MDS isomers yields strong structural and energetic changes on the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  ions. The main feature of these changes is the minimization of the repulsion effects of the added negative charge in these geometrical

frameworks of metal–benzene systems.

Thus,  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}-\pi$  interactions account for the binding energy of the solvent molecule in the RB and MDS low-lying states of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$ . The  $D_0$ , 6.7 or 9.0 kcal/mol for the RB or MDS  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  isomers, respectively, is of similar magnitude as that found in the solvation of negatively charged  $\text{Fe}^-$  atoms by water molecules.<sup>42</sup> Indeed, for a cluster containing four water molecules,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^-$ , a  $D_0$  of 9.3 kcal/mol was reported for the  $D_0$  of a water molecule attached to the  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3^-$  subcluster [42]. Note that in  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^-$  the binding of the solvent molecule is done *via* ionic hydrogen–bonds (H–bond). As seen in Fig. 4 of reference 42, the outer molecule behaves as donor and acceptor of one H–bond; the other hydrogen atom, not involved in the H–bonding, experiences electrostatic attraction with the  $\text{Fe}^-$  atom. This is a similar behavior as the one discussed above for the MDS isomer of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$ . It should be marked that the  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}-\pi$  interactions in  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  are done certainly through the  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$  dipoles, but they are not properly H–bonds as the C–H distance is not clearly larger than that of the free benzene molecule. The  $D_0$  in  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  may be rooted to the network of  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}-\pi$  contacts. The cooperative effect of those contacts is responsible for the solvation of  $\text{Fe}_2^-$  by benzene molecules.

### 3.8. Photoelectron spectra and vibrational analysis of $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ , $\text{Co}_2\text{Bz}_3$ , $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$ , and $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$

We have observed that the computed density of states (DOS) for the GS of a given anion [43] is in good accord with its measured photoelectron spectrum (PES), aiding to the assignment of the GS. In the present work we will analyze the comparison of the DOS and the PES, for both RB and MDS isomers, of each  $\text{M}_2\text{Bz}_3^-$  ion. This will made possible to search the contributions of such states to the spectra, allowing a qualitative characterization of the ensemble or composition of the  $\text{M}_2\text{Bz}_3^-$  ions. In Figs. SI–1, SI–2, SI–3, and SI–4, in the supporting information (SI) section is reported the computed DOS spectra for the RB and MDS lowest energy states of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ ,  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^-$ ,  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^-$  and  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$ . For  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  and  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^-$  the Fermi level ( $E_f$ ) of the DOS is aligned with the observed EA value [10,33]. The DOS spectra are obtained using Gaussians, for the orbital energies, with a width of 200 meV. Though the PES of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  is broad, it has a strongest band at 2.45 eV and several smaller peaks are distributed around this value, some of them lie at about 0.85 and 1.70 eV [10]. The PES of  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^-$  [33] shows more structure in the 0–2 eV range. We will discuss the DOS/PES comparisons.

Separately, the DOS of the RB and MDS isomers, Figs. SI–1a and SI–1b, roughly mimics the features of the measured PES of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ . Both DOS show **a**, **b**, and **c** bands centered at 0.81, 1.73, and 2.50 eV

for the RB GS and at 0.82, 1.60 and 2.35 eV, for the MDS isomer. These peaks could be related with the experimental ones lying at 0.85, 1.70, and 2.45 eV of the PES, see Fig. 2 of Ref. 10. Furthermore, the sum of the DOS of the RB and MDS isomers, Fig. SI–1c, with equal weights (since they differ by only 2 kcal/mol), yields a profile that more closely resembles the shape of the PES. That is, both isomers, RB and MSD, may occur in the ensemble of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  in the gas phase. Note that the DOS reported in Fig. SI–1c still differs significantly from the experiment. A better agreement between the DOS and PES profiles was found for the 0.4 RB + 0.6 MDS combination, Fig. SI–1d, which may be justified by the fact that the measured EA of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  is nearer to the computed value for the MDS motif. These results reveal the complicated nature of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  cluster.

The DOS for the MDS isomer of  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^-$ , Fig. SI–2, shows two peaks, at 0.82 and 1.39 eV, that could be related with the observed bands at 0.9–1.0 eV and 1.3–1.4 eV; see Fig. 4 of Ref. 33. The DOS for the  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^-$  RB isomer more closely mimics the PES, as it shows peaks at 0.85, 1.21 and 1.49 eV, that could be assigned to the PES bands lying at 0.9–1.0, 1.20, and 1.3–1.4 eV [33]. Note the smaller intensities of the last two bands of the MDS motif, as referred to those of the PES. Furthermore, the DOS 0.5 RB + 0.5 MDS combination shows a better resemblance with the PES. Thus, RB and MDS isomers may also occur in the ensemble of  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^-$  in the gas phase [33].

In the 0–2 eV valence region the DOS for the RB state of  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^-$  has two bands at 0.53 and 1.51 eV; they appear at 0.67–1.72 eV, for the MDS ion. Not yet known, an approximate prediction for the PES of  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^-$ , obtained by the DOS 0.5 RB + 0.5 MDS addition, is shown in Fig. SI–3c. Arising from both isomers, two bands (at 0.59 and 1.51 eV) are indicated for the spectrum of  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^-$ .

The DOS for the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  ion are shown in Fig. SI–4. Here,  $E_f$  was aligned to the EA values of the RB (0.40 eV) and MDS (0.83 eV) isomers. The predicted spectrum for  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  (Fig. SI–4c, obtained through the 0.5 RB + 0.5 MDS addition) presents some resemblances to the PES of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ .

The infrared (IR) spectra, calculated under the harmonic approximation, of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$ , and  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  are shown in Figs. SI–5 – SI–8. For each cluster is reported the spectrum for the neutral, anion and cation. As mentioned, the low-lying states of the RB and MDS motifs, either neutral or charged, lie within a sharp energy range, of less than 10 kcal/mol. Thus, it is expected that both isomers may occur in the experiment. We hope that this study would motivate the measuring of their geometry to assess whether there are vibrations characteristic and unique to the RB and MDS isomers.

In general, see Figs. SI–5 – SI–8, three main features emerge from the IR spectra. **a)** They present vibrational bands near those of the free benzene molecule. **b)** Some forbidden IR vibrations of the benzene ring are IR active in the reduced symmetry of the clusters, which have dipole moments. Particularly,  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^+$  and  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^+$ , either in RB or MDS, are the species presenting more active bands. **c)** Some IR-active modes in benzene turns forbidden in the neutral and charged clusters. For example, the in plane C–H ring distortion is negligible in the RB and MDS states of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ ,  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^-$ ,  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  and in the MDS  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  ion. **d)** The spectra of the  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  species have clear differences from those of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  and  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$ . **e)** The  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  clusters have (characteristic) enhanced asymmetric C–H stretching bands, being originated from the  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}-\pi$  interactions.

#### 4. Conclusions

The RB and MDS lowest energy structures of neutral and charged  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$  and  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  complexes were determined at

the BPW91-D2 level of theory, which includes dispersion corrections. This study, jointly with reported experimental results, allows assigning the geometry for some clusters.

The BPW91-D2 results indicate RB geometry for the lowest energy state of neutral  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ , where the magnetic moment of the  $\text{Fe}_2$  dimer is totally quenched by bonding effects of the absorbed molecules. However, RB and MDS isomers of the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  ion, showing doublets, are very near in total energy. The calculated EA for the MDS isomer being in better agreement with the experimental value suggest MDS geometry for the  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  ion. The experimentally observed broad and unstructured photoelectron spectrum of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  suggest also different geometries for charged and neutral species. In the RB  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  ion the extra electron is essentially confined in a region defined by  $\text{Fe}_2$  and one benzene molecule, which increases the repulsion effects. In the MDS  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  ion, the added electron is also mainly located on one benzene molecule and on the iron sites, which have larger separation, of 4.252 Å, than in the RB motif, of 3.108 Å, reducing the repulsion in the more open MDS geometry. The RB and MDS isomers of  $\text{Co}_2\text{Bz}_3$  are degenerate; they have similar IE; which is in accord with the experiment, where two different isomers were identified also. The DOS/PES comparisons indicate that both, RB and MDS structures may appear in the ensemble of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$  and  $\text{Co}_2\text{Bz}_3^-$  in the gas phase. RB and MDS motifs are degenerate for both  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3$  and  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^+$ . A RB form is predicted for  $\text{Ni}_2\text{Bz}_3^-$ . Several lowest energy RB structures, contained within less than 3 kcal/mol, were found for  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ ; whereas the MDS isomers were located at higher energies, more than 13 kcal/mol from the RB GS. Addition of one benzene molecule to  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$  produces more compact geometries for neutral  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$ . In the RB GS of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  a benzene molecule, instead of bonded to  $\text{Fe}_2$ , lies in the external region. That is, such molecule exhibits solvent behavior, which is confirmed by its binding energy, of 4.6 kcal/mol.  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}-\pi$  interactions are responsible for the absorption of the external molecule, which behaves as donor and acceptor of C–H contacts. A smaller  $D_0$ , 3.3 kcal/mol, occurs in the MDS  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  isomer. As in  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3^-$ , one electron attachment reduces considerably the energy separation between the RB and MDS isomers of  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$ . That is, the MDS structures are strongly stabilized by such attachment. Indeed, the  $D_0$  (9.0 kcal/mol) for the solvent molecule in the MDS  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$  isomer is bigger than the one found for the RB structure (6.7 kcal/mol). These binding energies are bigger than those of the neutrals, meaning stronger  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}-\pi$  interactions. Structural and electronic changes produce stronger  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$  dipole moments in  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$ : with slightly larger distances more polarized C–H groups occur in  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4^-$ , reinforcing the attraction by the solvent molecule. The EAs in  $\text{Fe}_2\text{Bz}_4$  are bigger than those in  $\text{Fe}_2\text{Bz}_3$ , meaning a stronger capability for the stabilization of extra electrons.

#### Acknowledgments

We strongly acknowledge financial support from DGAPA-UNAM under the PAPIIT-IN-212315 project. The access to the Miztli supercomputer facilities at DGTIC-UNAM is deeply thanked.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.09.026>.

#### References

- [1] K.L. Hass, K.J. Franz, Chem. Rev. 109 (2009) 4921–4960.
- [2] T. Kurikawa, H. Takeda, M. Hirano, K. Judai, T. Arita, S. Nagao, A. Nakajima, K. Kaya, Organometallics 18 (1999) 1430.

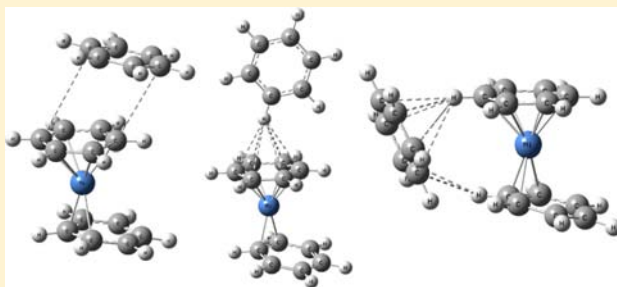
- [3] A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 176–191.
- [4] T.D. Jaeger, D.V. Heijnsbergen, S.J. Klippenstein, G. von Helden, G. Meijer, M.A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10981.
- [5] R.S. Walters, E.D. Pillai, M.A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16599–16610.
- [6] K.A. Jackson, M. Knickelbein, G. Koretsky, S. Srinivas, *Chem. Phys.* 262 (2000) 41–51.
- [7] M.A. Duncan, *Int. J. Mass Spectrom.* 272 (2008) 99.
- [8] E. Muntean, M.S. Taylor, A.B. McCoy, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 5676.
- [9] M.S. Taylor, F. Muntean, W.C. Lineberger, A.B. McCoy, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 5688.
- [10] W. Zheng, N.S. Eustis, X. Li, J.M. Nilles, O.C. Thomas, K.H. Bowen, A.K. Kandalam, *Chem. Phys. Lett.* 462 (2008) 35.
- [11] T.D. Jaeger, M.A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 3311–3317.
- [12] M. Castro, R. Flores, M.A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 12546–12559.
- [13] T. Kurikawa, M. Hirano, H. Takeda, K. Yagi, K. Hoshino, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16248.
- [14] I. Valencia, M. Castro, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 13303–13312.
- [15] H. Liu, Q.-S. Li, Y. Xie, R.B. King, H.F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 9022–9032.
- [16] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [17] J.P. Perdew, Y. Wang, *Y. Phys. Rev.* 45 (1992) 13244.
- [18] K. Raghavachari, G.W.J. Trucks, *Chem. Phys.* 91 (1989) 1062.
- [19] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257.
- [20] a) M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3265;  
b) R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650.
- [21] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654.
- [22] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, et al., Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [23] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799.
- [24] S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 1 (2011) 211–228.
- [25] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- [26] G.L. Gutsev, C.W. Bauschlicher Jr., *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 7013.
- [27] G.L. Gutsev, C.A. Weatherford, P. Jena, E.R. Johnson, B.R. Ramachandran, *J. Phys. Chem. A* 116(1012) 10218–10228.
- [28] I. Valencia, G. Tavizón, N. Barba-Behrens, M. Castro, *Chem. Phys.* 390 (2011) 51–59.
- [29] I. Valencia, M. Castro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 7545–7554.
- [30] D.G. Leopold, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 51–55.
- [31] R. Pandey, B.K. Rao, P. Jena, M.A. Blanco, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 3799–3808.
- [32] T. Kurikawa, M. Hirano, H. Takeda, K. Yagi, K. Hoshino, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16248–16252.
- [33] M. Gerhards, O.C. Thomas, J.M. Nilles, W.-J. Zheng, K.H. Bowen, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 10247–10252.
- [34] W. Zheng, J.M. Nilles, O.C. Thomas, K.H. Bowen Jr., *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 044306.
- [35] J.R. Grover, E.A. Walters, E.T. Hui, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3233–3237.
- [36] H. Krause, B. Ernstberger, H.J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* 184 (1991) 411–417.
- [37] W.L. Jorgensen, D.L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4768–4774.
- [38] P. Hobza, H.L. Selze, E.W. Schlag, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18790–18794.
- [39] B.F. Henson, G.V. Hartland, V.A. Ventura, P.M. Felker, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2189–2208.
- [40] E. Arunan, H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 4294–4296.
- [41] T. Ebata, M. Hamakado, S. Moriyama, Y. Morioka, M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* 199 (1992) 33–41.
- [42] M. Castro, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 5529–5540.
- [43] M. Castro, S.-R. Liu, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 2116–2123.

# Theoretical Study of Nascent Solvation in $\text{Ni}^+(\text{Benzene})_m$ , $m = 3$ and 4, Clusters

Miguel Castro,<sup>\*,†</sup> Raul Flores,<sup>†</sup> and Michael A. Duncan<sup>\*,‡</sup><sup>†</sup>Departamento de Física y Química Teórica, DEPg. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Del. Coyoacán, México D.F., C.P. 04510, México<sup>‡</sup>Department of Chemistry, University of Georgia, Athens, Georgia 30602, United States

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The ligand versus solvent behavior of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_{3,4}$  complexes was studied using density functional theory all-electron calculations. Dispersion corrections were included with the BPW91-D2 method using the 6-311++G(2d,2p) basis set. The ground state (GS) for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  has three benzene rings 3d- $\pi$  bonded to the metal. A two-layer isomer with two moieties coordinated  $\eta^3$ - $\eta^2$  with  $\text{Ni}^+$ , and the other one adsorbed by van der Waals interactions to the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  subcluster, i.e., a 2 + 1 structure, is within about 8.4 kJ/mol of the GS. Structures with 3 + 1 and 2 + 2 ligand coordination were found for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ . The binding energies ( $D_0$ ) of 28.9 and 26.0 kJ/mol for the external moieties of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_{3,4}$  are much smaller than that for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , 193.0 kJ/mol, obtained also with BPW91-D2. This last  $D_0$  overestimates somehow the experimental value, of  $146.7 \pm 11.6$  kJ/mol, for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . The abrupt fall for  $D_0(\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_{3,4})$  shows that such molecules are bound externally as solvent species. These results agree with the  $D_0(\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3) < 37.1$  kJ/mol limit found experimentally for this kind of two-layer clusters. The ionization energies also decrease for  $m = 2, 3$ , and 4 (580.8, 573.1, and 558.6 kJ/mol). For  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_{3,4}$ , each solvent moiety bridges the benzenes of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ; their position and that of one internal ring mimics the tilted T-shape geometry of the benzene dimer ( $\text{Bz}_2$ ). The distances from the center of the external to the center of the internal rings for  $m = 3$  (4.686 Å) and  $m = 4$  (4.523 Å) are shorter than that for  $\text{Bz}_2$  (4.850 Å). This and charge transfer effects promote the  $(\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+})_{\text{int}}$  dipole- $\pi_{\text{ext}}$  interactions in  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_{3,4}$ ;  $\pi$ - $\pi$  interactions also occur. The predicted IR spectra, having multiplet structure in the C-H region, provide insight into the experimental spectra of these ions.



## 1. INTRODUCTION

Recently developed experimental methods permit the synthesis and gas phase characterization of mixed clusters containing transition metal (TM) atoms and different kinds of molecules.<sup>1-19</sup> This allows the study of the fundamental metal-ligand interactions, in the absence of matrix or solvent effects, responsible for the structural and electronic properties of such compounds. For example, for  $\text{TM}_n(\text{benzene})_m$  complexes, Kaya and co-workers found that early TMs have a tendency to form multiple decker sandwich (MDS) structures with alternating layers of ligands and metal, whereas the later ones form rice-ball (RB) motifs with the metal cluster fully covered with benzene.<sup>1</sup> Another interesting observation is the rich structure of the mass spectra observed for  $\text{Fe}_n(\text{benzene})_m$  and  $\text{Ni}_n(\text{benzene})_m$  complexes compared to those for Sc-Mn (see Figure 1 of ref 1). It is interesting to consider whether such a variety of clusters can be accounted for in terms of RB and MDS motifs, or if there are other structures not yet identified. In recent work, Duncan and co-workers have found that larger  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_{m \geq 3}$  species have outer benzene moieties that are weakly bonded, acting essentially as solvent.<sup>20</sup> The  $\text{TM}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  complex shows the highest intensity of all ( $n$ ,

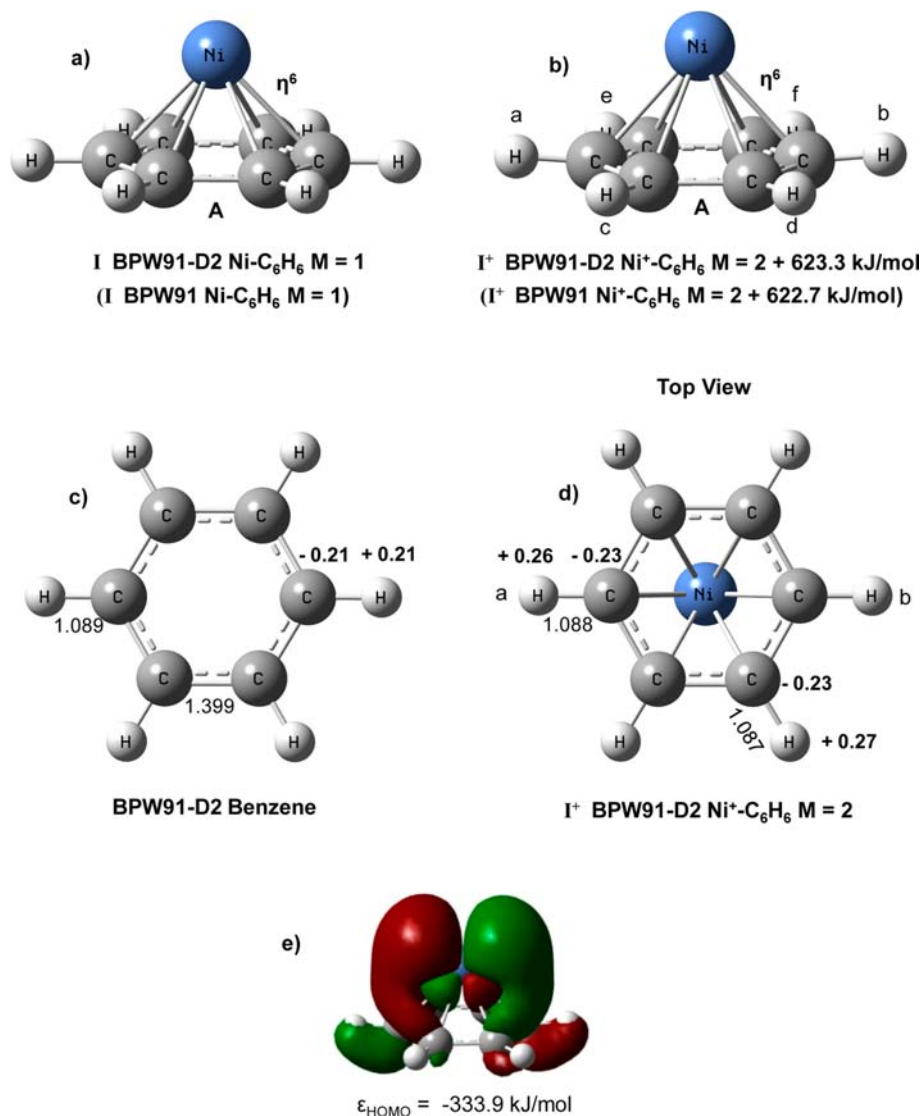
$m$ ) species,<sup>1</sup> implying the highest stability, which can be accounted for by the prototypical sandwich geometry assigned to this complex. An interesting point is the possibility for the attachment of an extra benzene moiety to these prototypical metal-benzene species and the structures that such added molecules might have. Is direct attachment to the metal possible, or do such molecules act only as solvent? If the latter is the case, solvent moieties would be adsorbed on the surface defined by the benzene moieties in the  $\text{TM}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{m-1}$  subcluster. In other words, solvent effects in TM-benzene clusters imply the study of benzene-benzene interactions, which are of fundamental importance because they represent the prototypical non-covalent interactions of aromatic  $\pi$ -systems. Treatment of  $\pi$ - $\pi$  interactions poses a challenge for experimental and theoretical tools, originating from the weak forces yielding flat potential energy surfaces (PES). Even the small binding energies of  $\pi$ - $\pi$  systems, which are typically less than 12.6 kJ/mol, may play a crucial role in determining protein

Received: July 3, 2013

Revised: November 11, 2013

Published: November 12, 2013





**Figure 1.** Low-lying states for Ni-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and Ni<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> determined with the BPW91-D2 method. The multiplicity ( $M$ ) is indicated. NBO charges, in electrons, and distances, in Å, appear for the BPW91-D2 structure of bare benzene. The contour plot for the HOMO of Ni-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> is shown. Values in parentheses are for the BPW91 method.

and DNA stability.<sup>21–23</sup> It is particularly interesting to see how these interactions are affected by the presence of the metal complex.

The goal of this work is to study, using density functional theory (DFT), the structural and electronic properties for the low-lying states of neutral and positively charged Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) <sub>$m \leq 4$</sub>  clusters. The first appearance of solvent moieties for  $m = 3$  and 4 will be explored, i.e., complexes where some molecules are not bonded to the metal but are weakly attached on the surface of the Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) <sub>$m-1$</sub>  subcluster. As will be shown, the Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3,4</sub> species present several possibilities for the adsorption event. Ionization energies (IEs), binding energies, and infrared spectra (IR), determined in the harmonic approximation, are analyzed for the identified lowest energy states.

## II. COMPUTATIONAL PROCEDURE

The low-lying states of neutral and positively charged Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) <sub>$m \leq 4$</sub>  clusters were studied by means of all-electron

calculations done with the BPW91 method.<sup>24,25</sup> Long-range electron correlation responsible for van der Waals forces was included through the semiempirical dispersion-corrected DFT-D2 approach.<sup>26,27</sup> Thus, the computational scheme used in this work is labeled as BPW91-D2. Orbital 6-311++G(2d,2p) basis sets were used for the H (6s2p)/[4s2p], C (12s6p2d)/[5s4p2d], and Ni (15s11p6d2f)/[10s7p4d2f] atoms.<sup>28–32</sup> Calculations were carried out with the quantum chemistry software packages Gaussian 03<sup>33</sup> and Gaussian 09.<sup>34</sup> Different multiplicities ( $M = 2S + 1$ ,  $S$  is the total spin) of singlets and triplets for the neutrals, and doublets and quartets for the ions, were tried for geometry optimization, carried out without imposing symmetry constraints. The optimized structures were confirmed to be true local minima by estimating the normal vibrations within the harmonic approximation. Using an ultrafine grid, strict convergence was required for the total energy, minimized to  $10^{-8}$  a.u. The geometries were optimized with a  $10^{-5}$  a.u. threshold for the RMS forces. Tight tolerances are needed, since neutral and positively charged Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) <sub>$m \leq 4$</sub>

Table 1. Equilibrium Distances,  $R_e$  in Å, between the Centers of the Rings for the  $(C_6H_6)_2$  and  $Ni-(C_6H_6)_2$  Species<sup>a</sup>

system	$R_e(A-B)$	$R_e(Ni-A)$	$R_e(Ni-B)$	$r(Ni-C(A))$	$r(Ni-C(B))$
$(C_6H_6)_2$ , tT-shape	4.850				
	5.100 <sup>b</sup>				
	4.989 <sup>c</sup>				
$(C_6H_6)_2$ , PD	3.889				
	4.020 <sup>b</sup>				
Ni- $C_6H_6$		1.487 (1.494) <sup>d</sup>		2.063 (2.068) <sup>d</sup>	
Ni <sup>+</sup> - $C_6H_6$		1.627 (1.630) <sup>d</sup>		2.117–2.167 (2.122–2.173) <sup>d</sup>	
Ni- $(C_6H_6)_2$	4.067 (4.138) <sup>d</sup>	1.607 (1.631) <sup>d</sup>	2.460 (2.507) <sup>d</sup>	2.144–2.148 (2.164–2.168) <sup>d</sup>	2.028 (2.035) <sup>d</sup>
Ni <sup>+</sup> - $(C_6H_6)_2$	3.891 (3.949) <sup>d</sup>	1.683 (1.731) <sup>d</sup>	2.208 (2.218) <sup>d</sup>	2.153–2.316 (2.162–2.371) <sup>d</sup>	2.006–2.270 (2.018–2.290) <sup>d</sup>

<sup>a</sup> $R_e$  for the metal and the centers of the rings are shown also for neutral and charged  $Ni-(C_6H_6)_{1,2}$  complexes. Bond lengths ( $r$  in Å) for Ni and the carbon atoms, C, of the A and B benzene moieties are indicated also. <sup>b</sup>From ref 43. <sup>c</sup>From ref 47. <sup>d</sup>BPW91 values of this work without dispersion corrections.

species have several isomers within a narrow energy range, complicating the location of the low-lying states. The structures reported in Figures 1–6 are true minima with positive frequencies. Natural bond order (NBO) population analysis was obtained for the low-lying states,<sup>35</sup> gross atomic charge distributions with this method were used for a qualitative understanding of the charge transfer effects. It should be noted that BPW91 has been validated to describe the metal–metal interaction in  $TM_n$  clusters,<sup>36</sup> which is important for the study of TM atoms or TM clusters interacting with benzene.<sup>37–39</sup> Distortions of the benzene rings in the  $Ni(C_6H_6)_m$  species are referred to the C–C and C–H bond lengths, 1.398 and 1.089 Å, determined for the free benzene molecule at the BPW91 level of theory,<sup>24,25</sup> or 1.399 and 1.089 using BPW91-DFT-D2.<sup>26</sup> Including zero-point vibrational energy (ZPVE) for the total energies ( $E_t$ ) of the GS of the metal–benzene species and benzene, the binding energy ( $D_0$ ) for the added molecule was determined through the difference of total energies. For instance, the equation [ $E_t(Ni^+-(C_6H_6)_{m-1}) + E_t(C_6H_6)$ ] –  $E_t[Ni^+-(C_6H_6)_m]$  yields  $D_0$  for the added moiety to  $Ni^+(C_6H_6)_{m-1}$ .

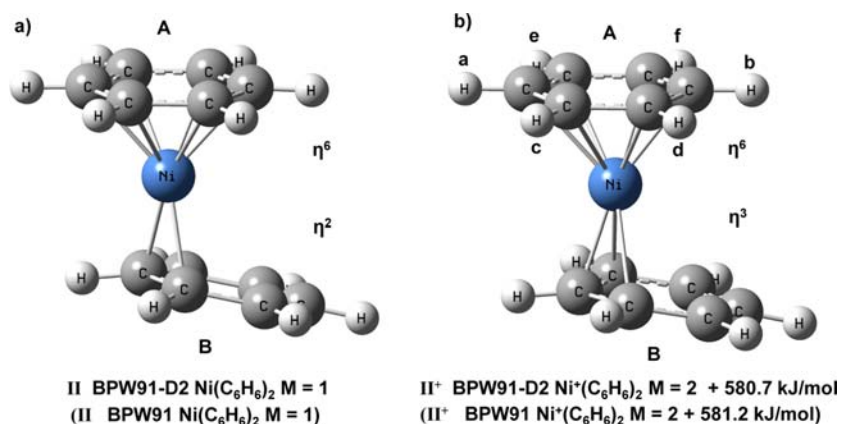
The appearance of solvent moieties in  $TM(C_6H_6)_m$  complexes involves the benzene–benzene interaction, which is of fundamental importance as it represents the prototypical interaction of aromatic  $\pi$ -systems. Two main structures have been proposed for the global minima of the benzene dimer, the tilted T-shaped (tT), where the moieties are perpendicular to each other, and the parallel-displaced (PD) structure.<sup>40–43</sup> Raman spectroscopy studies, which have identified such structures,<sup>44–46</sup> and high level *ab initio* calculations conclude that tT-shape and PD isomers differ negligibly in total energy.<sup>40–43</sup>

PD and tT isomers for the benzene dimer were studied using the BPW91-D2 method.<sup>26</sup> The optimized structures, shown in Figure SI-1 in the Supporting Information, are confirmed to be stationary points. Table 1 contains the distances,  $R_e$ , between the centers of the A and B benzene rings. The tT-shaped isomer, having a larger  $R_e$  than the PD geometry, is most stable. These findings are in accord with a CCSD(T)<sup>43</sup> study, indicating similar results for those distances. More recently, Janowski and Pulay<sup>47</sup> have performed the largest coupled cluster calculation for the benzene dimer. They obtained a tT geometry for the GS, with an  $R_e$  which is in agreement with the present value, Table 1. For the tT isomer, one hydrogen atom,  $H_a$ , of the *side* benzene A forms six  $H_a^{\delta+}-C^{\delta-}(B)$  contacts with the carbon atoms of the *face* ring B. The  $r(H_a^{\delta+}-C^{\delta-}(B))$  distances are of 2.771–2.802 Å, Figure SI-1 (Supporting

Information). These structural parameters are useful for the analysis of the interactions of the benzene rings in  $Ni(C_6H_6)_{m \leq 4}$  (sections IIIa–IIIId). In some isomers of  $Ni^+(C_6H_6)_{3,4}$ , the internal (int) moieties (those attached to the metal) and those lying in the external (ext) region have shorter  $R_e$ 's, 4.687 and 4.658 Å, than that for the benzene dimer, 4.850 Å. Such moieties also form shorter  $H_{int}^{\delta+}-C_{ext}^{\delta-}$  contacts, promoting the interactions of the  $(C^{\delta-}-H^{\delta+})_{int}$  dipoles with the  $\pi$  electrons of the external rings. For the tT isomer, the C– $H_a$  group has the same bond length, 1.088 Å, as in the benzene molecule, 1.089 Å. Therefore, since the C– $H_a$  distance is not increased, the C–H- $\pi$  H-bond interaction is not principally responsible for the stability of the benzene dimer. Including ZPVE, the present BPW91-D2 results indicate that the tT shape and PD isomers differ by 2.4 kJ/mol. This is in qualitative agreement with CCSD(T) studies,<sup>43</sup> yielding 1.2 kJ/mol for the difference between the tT and PD isomers. This study also suggests the lack of any C–H- $\pi$  H-bond in the energy stabilization of the dimer.<sup>46</sup> Using Monte Carlo (MC) simulations,<sup>42</sup> a tT–PD energy difference of 0.8 kJ/mol was reported. Similar tT structures were reported more recently for  $Bz_2$  using wB97X-D/6-311++G(3df,2p),<sup>48</sup> CCSD(T),<sup>49</sup> and SAPT (DFT)<sup>49</sup> methods. Thus, the BPW91-DFT-D2 approach chosen here describes well the structural properties of the benzene dimer.

With ZPVE, BPW91-D2 yields a  $D_0$  of 6.2 kJ/mol for the benzene dimer. There are two experimental results,  $10.0 \pm 1.7$ <sup>40</sup> and  $6.7 \pm 0.8$  kJ/mol,<sup>41</sup> for the binding energy of this dimer. On the basis of high-quality calculations, the higher value is assumed to be the correct one.<sup>42,43,47</sup> Thus, our  $D_0$  result is smaller than the correct experimental  $D_0$ . Higher levels of theory are needed for an accurate estimation of this property. Indeed, the proper description of electron correlation for this kind of aromatic  $\pi$ -system, as in the CCSD(T) method,<sup>43</sup> indicates a binding energy of 9.6 kJ/mol, without ZPVE. Using MC simulations,<sup>42</sup> binding energies of 9.7 and 9.0 kJ/mol were found for tilted-T and T-shaped structures, respectively. The MC results are in agreement with the correct experimental value.<sup>40</sup> It was pointed out that van der Waals (vdW) contributions mainly account for the binding energy of the benzene dimer; Coulombic contributions are also important.<sup>42</sup>

It should be noted that without dispersion corrections BPW91 also yields a tT-shape geometry for the global minimum of  $Bz_2$ , although with a much larger  $R_e(A-B)$  distance, of 7.115 Å, and a very low  $D_0$ , of 0.5 kJ/mol. As shown by Grimme,<sup>27</sup> other methods such as B3LYP<sup>50,51</sup> or PBE<sup>52</sup> do not yield a minimum. BPW91 with the inclusion of dispersion



**Figure 2.** Low-lying states for Ni-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> and Ni<sup>+</sup>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> calculated at the BPW91-D2 levels of theory. The multiplicity (*M*) and the metal–ligand,  $\eta^6$  and  $\eta^3$ , coordination are indicated. Values in parentheses are for the BPW91 method.

corrections seems to be appropriate for the study of the Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>*m*≤4</sub> species. The use of the more accurate coupled cluster methods would require huge amounts of computer time and memory, making the study of this kind of systems impractical.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

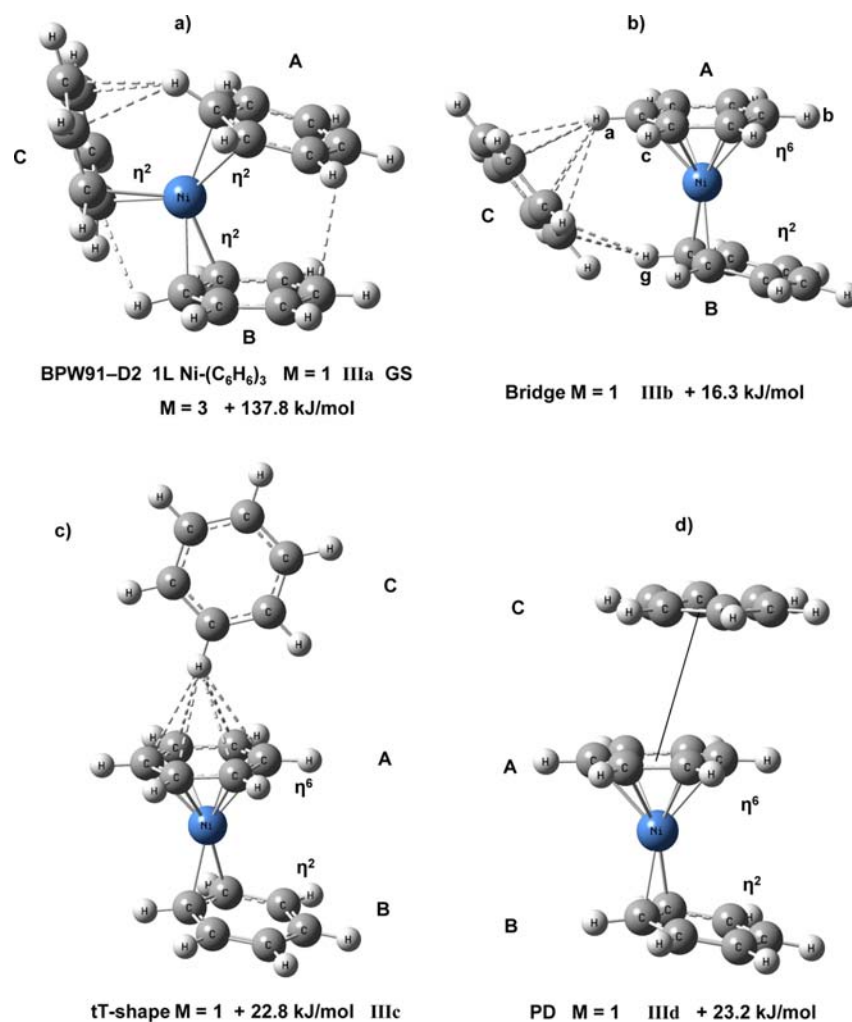
**III.a. Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1,2</sub> and Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1,2</sub>.** The infrared laser photodissociation spectroscopy study of Duncan and co-workers for Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>*m* > 2</sub> reveals the presence of external benzene acting as a solvent molecule in these complexes.<sup>20</sup> A weak binding energy of less than the 3100 cm<sup>-1</sup> (37.1 kJ/mol) photon energy was suggested for such moieties. The observed IR spectrum shows features in the C–H stretching region that were difficult to explain with DFT studies.<sup>20</sup> Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>*m* > 2</sub> are systems where the experiment reveals clearly the presence of solvent molecules. Distorted structures were predicted for these species as well as coordination and bonding interactions different from those of other TM–benzene clusters.<sup>20</sup> For these reasons, it was decided to study Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3,4</sub> with the selected computational methods. First, we address the feasibility of the chosen methods for the appropriate description of Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1,2</sub> and Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1,2</sub>. The theoretical results are compared to those obtained with the available experiments.

For the neutral Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) complex, a half sandwich structure was obtained at the BPW91 and BPW91-D2 levels of theory (Figure 1). That is, the metal is bound symmetrically with the carbon atoms of the ring. The BPW91-D2 *r*(Ni–C(A)) distances, Table 1, differ slightly from those found with the BPW91 method, which in principle should describe more properly the short-range interaction region where the bonding is essentially due to covalent contributions. These Ni–C bonds originate from the 3d-electrons of the metal and the  $\pi$ -cloud from benzene. Furthermore, electron removal produces a small distortion for Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), where the benzene ring exhibits a boat geometry at the BPW91 level, with two *r*(Ni–C(A)) lengths shorter than the others. The long-range corrected BPW91-D2 method also yields a boat shape with shorter and larger *r* distances (Table 1 and Figure SI-2, Supporting Information). Thus, independent of the level of theory used, on going from Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) to Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), the Ni–C bonds expand, signifying a metal–benzene bonding character for the

highest occupied molecular orbital (HOMO), shown in Figure 1, where the electron was deleted from the neutral.

From Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) to Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, the initial  $\eta^6$  coordination is kept for one benzene ligand, though with larger *r*(Ni–C(A)) distances. With shorter metal–carbon distances, a lower bonding coordination of  $\eta^2$  occurs for the second benzene (B), yielding a distorted sandwich geometry for neutral Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Table 1 and Figure 2a). This reduced coordination is reflected in the *R<sub>c</sub>*(Ni–B) separation, which is larger than *R<sub>c</sub>*(Ni–A). Electron elimination produces  $\eta^6$ – $\eta^3$  coordination for the Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ion, Figure 2b, where the relaxed Ni–C bonds reach, in general, larger *r*(Ni–C) distances both for  $\eta^6$  and  $\eta^3$ . That is, the HOMO electron removed from neutral Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> represents bonding character between Ni and the benzene rings. These BPW91-D2 results are similar to those found without the inclusion of dispersion corrections, Figures SI-3a and SI-3c (Supporting Information). Note that the BPW91-D2 *r*(Ni–C(A,B)) distances are slightly shorter than those from BPW91, Table 1. Thus, Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> and Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> exhibit  $\eta^6$ – $\eta^2$  and  $\eta^6$ – $\eta^3$  coordination. Both Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> and Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> in these configurations satisfy the 18-electron rule, implying stability for the sandwich motifs, which is related to the binding energies discussed below.

We have found 308.5 and 320.3 kJ/mol with BPW91 and BPW91-D2, respectively, for the *D*<sub>0</sub> of Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). On going from this cluster to Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, we get smaller values of 161.5 and 193.0 kJ/mol with these methods. These results follow the trend of the experimental values,<sup>53</sup> 243.1 ± 10.6 kJ/mol for Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) and 146.7 ± 11.6 kJ/mol for Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, although they clearly produce an overestimation of this property. The BPW91 values are closer to the experimental ones, because this method describes more properly the short-range interaction region where the bonding is essentially due to covalent contributions. More sophisticated levels of theory are needed for an accurate determination of the binding energies for these complexes. For instance, using the modified couple-pair functional level of theory, MCPDF-DZP, Bauschlicher et al. have determined 247.9 ± 21.2 kJ/mol<sup>54</sup> for the *D*<sub>0</sub> of Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Using BPW91 and an effective core potential, Pandey et al.<sup>55</sup> have found 314.5 and 140.9 kJ/mol for the *D*<sub>0</sub> of Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) and Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, which are in near agreement with our findings. More recently, using B3LYP and imposing symmetry constraints on the optimization, Wedderburn et al. have reported 255.7 and 131.2 kJ/mol for the *D*<sub>0</sub> of Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) and Ni<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, respectively.<sup>56</sup>



**Figure 3.** Identified isomers, at the BPW91-D2 level of theory, for the neutral Ni-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub> cluster. Relative energies are referred to the IIIa GS. *M* is the multiplicity.

**Table 2.** Distances, *R<sub>c</sub>* in Å, between the Metal and the Centers of the A, B, and C Rings for the Ni-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub> Species<sup>a</sup>

system	<i>R<sub>c</sub></i> (Ni-A)	<i>R<sub>c</sub></i> (Ni-B)	<i>R<sub>c</sub></i> (Ni-C)	<i>r</i> (Ni-C(A))	<i>r</i> (Ni-C(B))
Ni-(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> IIIa GS	2.518	2.597	2.567	2.028–2.217	2.110–2.128
Ni-(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> IIIb	1.605	2.471	4.313	2.141–2.162	2.021–2.022
Ni-(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> IIIc	1.604	2.476	6.413	2.142–2.145	2.029–2.029
Ni-(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> IIIId	1.608	2.474	5.283	2.150–2.150	2.026–2.027
Ni <sup>+</sup> -(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> IIIa <sup>+</sup> GS	2.510	2.495	2.787	2.163–2.169	2.139–2.225
Ni <sup>+</sup> -(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> IIIb <sup>+</sup>	1.690	2.195	4.806	2.200–2.255	2.003–2.290
Ni <sup>+</sup> -(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> IIIc <sup>+</sup>	1.688	2.205	4.546	2.163–2.268	2.205–2.281
Ni <sup>+</sup> -(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> IIIId <sup>+</sup>	1.716	2.203	5.105	2.160–2.300	2.003–2.269

<sup>a</sup>Bond lengths, *r* in Å, for Ni and the carbon atoms, C, of A and B, Ni-C(A) and Ni-C(B), in the Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> subcluster are shown.

BPW91 and BPW91-D2 yield roughly the same adiabatic ionization energies (IEs), of 622.3 and 623.3 kJ/mol for Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) and 580.8 kJ/mol for Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. These values compare relatively well with the experimental results,<sup>1</sup> of 577.9–619.4 kJ/mol for Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) and 565.4 ± 2.9 kJ/mol for Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. It should be noted that the theoretical values follow the trend of the experiment: the IE decreases as more benzenes are added.<sup>1</sup>

**III.b. Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>.** Inspection of the PES was done for the neutral Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub> cluster using the BPW91-D2 method. First, through the attachment of the three benzene rings directly to

the metal, a one-layer isomer was investigated. Second, the third molecule was attached, either perpendicular or parallel displaced, above one ring of the Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> subcluster. These growth pathways may produce tT-shape and PD adsorption modes. Lastly, the benzene moiety was placed initially on a lateral side of the Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> sandwich motif, bridging the two internal rings. The low-lying states obtained are discussed below.

The one-layer distorted structure IIIa, shown in Figure 3a, was found as the GS for Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. In this structure, each molecule is bonded to the metal through two (3d-π) Ni-C



Table 3. NBO Atomic Charges (in Electrons) for the Ni, H<sub>a</sub>, and H<sub>g</sub> Atoms of the Bridge Species of Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub><sup>a</sup>

isomer	Ni	H <sub>a</sub>	H <sub>g</sub>	r(H <sub>a</sub> -C(C))	r(H <sub>g</sub> -C(C))
IIIb	+0.20	+0.24	+0.23	2.704–2.869	2.814–2.887
IIIb <sup>+</sup>	+0.42	+0.27	+0.25	2.576–2.805	2.884–2.986
IIIc <sup>+</sup>	+0.42	+0.27	+0.26	2.528–2.946	2.838–2.900

<sup>a</sup>The r(H<sub>a</sub>-C(C)) and r(H<sub>g</sub>-C(C)) bond lengths, in Å, are indicated.

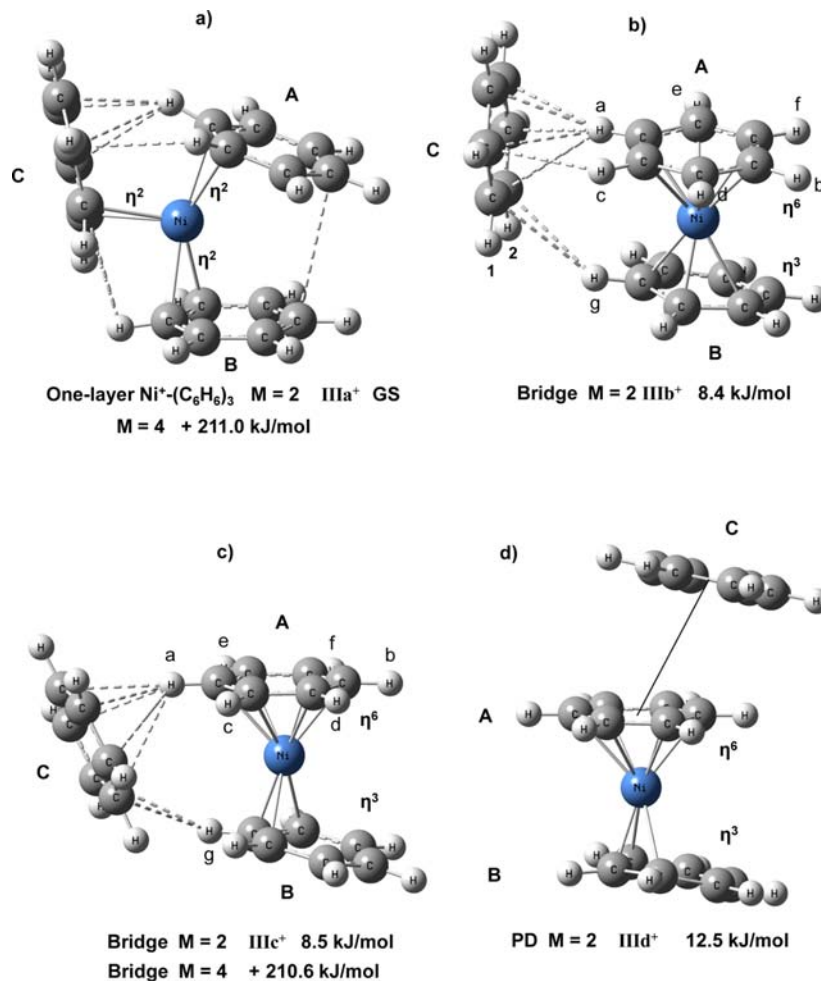


Figure 4. Identified BPW91-D2 low-lying states for the Ni<sup>+</sup>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub> ion. Relative energies are referred to the IIIa<sup>+</sup> GS. M is the multiplicity.

bonds. As seen in Table 2, benzene A is most strongly bound to the metal, because it has the shortest  $R_c(\text{Ni}-\text{A})$  distance. Besides, the  $R_c(\text{Ni}-\text{A})$ ,  $R_c(\text{Ni}-\text{B})$ , and  $R_c(\text{Ni}-\text{C})$  distances are longer than those found for Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, reflecting the repulsion between the benzene molecules crowded around the metal. The  $\eta^2-\eta^2-\eta^2$  coordination accounts for the stability of the one-layer IIIa motif. The estimated  $D_0$  for Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub> of 29.9 kJ/mol is much smaller than that for Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (150.4 kJ/mol). The longer Ni-benzene bonds and the smaller  $D_0$  of Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub> are both the results of weaker 3d- $\pi$  bonding and steric effects.

Another low-lying state is the distorted structure IIIb, Figure 3b, which is located 16.3 kJ/mol above the GS. In IIIb, one benzene moiety is not directly bonded to the metal but lies in the second coordination sphere. The benzene C is bonded asymmetrically with the A and B units of the Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> subcluster, because the  $R_c(\text{A}-\text{C})$  separation, of 4.596 Å, is clearly shorter than  $R_c(\text{B}-\text{C})$ , of 5.884 Å. The  $R_c(\text{A}-\text{C})$

distance is also shorter by about 0.2 Å than the value for the T-shape geometry of Bz<sub>2</sub>. Thus, as in Bz<sub>2</sub>, the vdW interactions account for the binding of the external molecule in the two-layer isomer. Note the attractive interaction of the H<sub>a</sub><sup>δ+</sup> and H<sub>g</sub><sup>δ+</sup> hydrogen sites (having partial positive charges) of A and B with the nearest carbon atoms (C<sub>ext</sub> having partial negative charges) of the external benzene C, Table 3. The H<sub>a</sub> atom forms six H<sub>a</sub><sup>δ+</sup>-C<sub>ext</sub><sup>δ-</sup> contacts; they have distances of less than 2.870 Å, similar to those of Bz<sub>2</sub>. Those contacts are indicated by dashed lines in the neutral and charged structures of Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3,4</sub>. That is, the A-C pair in IIIb roughly resembles the tT structure of Bz<sub>2</sub>, whereas H<sub>g</sub> forms only two longer H<sub>g</sub><sup>δ+</sup>-C<sub>ext</sub><sup>δ-</sup> contacts, Figure 3b. As in Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>,  $\eta^6-\eta^2$  coordination occurs also for IIIb. Note that in this isomer the  $r(\text{Ni}-\text{C}(\text{A}))$  and  $r(\text{Ni}-\text{C}(\text{B}))$  bond lengths for  $\eta^6$  and  $\eta^2$  and the  $R_c(\text{Ni}-\text{A})$  and  $R_c(\text{Ni}-\text{B})$  distances, Table 2, are similar to those of Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. There is a relatively short separation of 3.645 Å between the Ni<sup>δ+</sup> center and one carbon site of

benzene C. The estimated  $D_0$  (13.6 kJ/mol) for the external molecule in this two-layer isomer of  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  is larger than the  $D_0$  value (6.2 kJ/mol) for  $\text{Bz}_2$ . The network of  $\text{H}_{\text{a,g}}^{\delta+}-\text{C}_{\text{ext}}^{\delta-}$  contacts and charge transfer effects may account for this stronger bonding. It is important to notice the absence of hydrogen bonds in  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , since the bond lengths of the  $\text{C}-\text{H}_{\text{a}}$  and  $\text{C}-\text{H}_{\text{g}}$  groups interacting directly with C are not larger than those in the benzene molecule. However, note the slightly larger  $\text{C}-\text{H}_{\text{g}}$  distance (1.091 Å), Figure SI-4b (Supporting Information), in the benzene B moiety.

A tT-shape isomer **IIIc**, where the third ligand adds along the direction of the metal–benzene axis, as shown in Figure 3c and SI-4c (Supporting Information), was found at +22.8 kJ/mol from the GS. For **IIIc**,  $R_{\text{c}}(\text{A}-\text{C})$ , 4.822 Å, is larger than that for the bridge isomer **IIIb**, 4.596 Å, implying a less effective adsorption. On the other hand,  $R_{\text{c}}(\text{A}-\text{C})$  for **IIIc** is slightly shorter than that for tT-shape  $\text{Bz}_2$ , indicating stronger bonding for the external molecule. Consistently, the binding energy, 7.1 kJ/mol, of C in the tT isomer **IIIc** is larger than that of  $\text{Bz}_2$ , 6.2 kJ/mol. The C ligand interacts through one of its hydrogen atoms,  $\text{H}_{\text{C}}$ , with the  $\pi$  system of ligand A, forming six  $\text{H}_{\text{C}}^{\delta+}-\text{C}_{\text{A}}^{\delta-}$  contacts. **IIIc** has no H-bonds, as the distance, 1.088 Å, of the  $\text{C}-\text{H}_{\text{C}}$  group is not larger than that in bare benzene. As noted above in the **IIIb** isomer, the external moiety may have some bonding interactions with the metal. However, in **IIIc**, the A molecule screens this type of electrostatic attraction. This and the larger  $R_{\text{c}}(\text{Ni}-\text{C})$  separation (6.413 Å) are reflected in the higher energy of the tT-shaped isomer **IIIc**.

Adsorption of the external molecule in a slipped-parallel configuration to benzene A produces the PD isomer **III d**, shown in Figure 3d. This structure is located at a slightly higher energy, +23.2 kJ/mol, than the tT isomer. In **III d**, the adsorption of benzene C occurs mainly through weak  $\pi-\pi$  interactions. In this type of benzene stacking, the separation between the A and C rings, 3.818 Å, is about the same as it is for PD  $\text{Bz}_2$  (3.889 Å).

**III.c.  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ .** Electron removal from **IIIa** produces the lowest energy state, **IIIa**<sup>+</sup>, for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  ion, which is shown in Figure 4a. Here, each molecule forms two bonds with the metal, as in the neutral complex. The A and B moieties have slightly shorter  $R_{\text{c}}$  separations from the metal than those in **IIIa**. However, there is a considerable increase in the  $R_{\text{c}}(\text{Ni}-\text{C})$  distance; see Table 2. To a lesser extent, a similar behavior occurs for the  $r(\text{Ni}-\text{C}(\text{C}))$  bond lengths (see Figure SI-5a, Supporting Information). Although the **IIIa**<sup>+</sup> ion has  $\eta^2-\eta^2-\eta^2$  coordination, the large separation between the metal and benzene C suggests that this last molecule should be less strongly bonded to  $\text{Ni}^+$ . In fact, a low  $D_0$  of 37.3 kJ/mol was found for the binding here, which is quite close to the experimental upper limit  $D_0(\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_{m \geq 3}) < (37.1 \text{ kJ/mol})$ .<sup>20</sup> By comparison to  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , which has  $\eta^6-\eta^3$  bonding, direct attachment of three benzenes to  $\text{Ni}^+$  is achieved by reducing the coordination to an  $\eta^2$  pattern for each ligand in  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . As shown in Figure 4a, this results in significant ligand crowding. Note the bridging of A and B by the less-bonded unit C. Thus, the one-layer isomer **IIIa**<sup>+</sup> exhibits both metal–carbon covalent bonds and weak A–C bonding. Weak  $\pi-\pi$  interaction between A and B may occur, since  $R_{\text{c}}(\text{A}-\text{B})$ , of 3.851 Å, is shorter than that of PD  $\text{Bz}_2$ . Of the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  species studied, the bonding in **IIIa**<sup>+</sup> is notably rich and complex. The total energy difference between **IIIa** and **IIIa**<sup>+</sup> shows that the IE (573.1 kJ/mol) for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  is smaller than the 580.8 kJ/mol value for

$\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , confirming the decreasing trend of this property as more benzene is added to the cluster.<sup>1</sup>

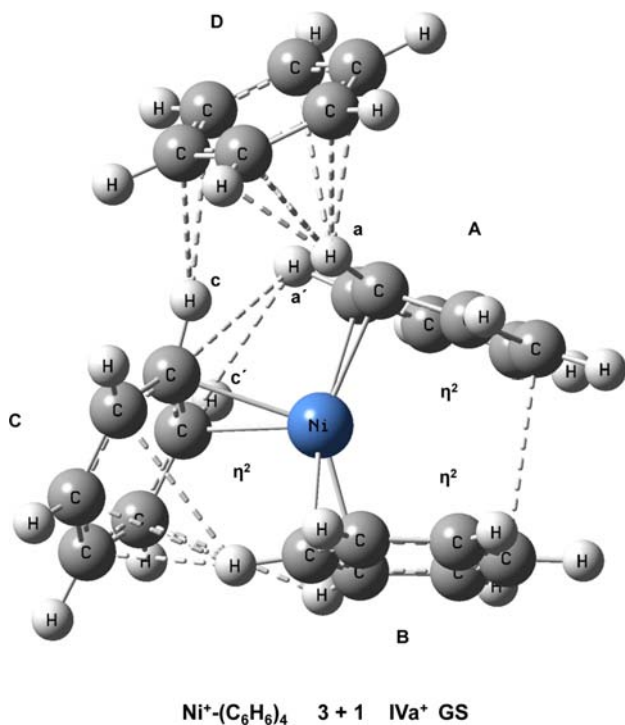
It should be pointed out that the BPW91-D2 method shows that the one- and two-layer species (addressed below) of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  fall within a sharp energy range of less than 12.6 kJ/mol. Since the experiment was done at a finite temperature (estimated to be 50–100 K), such identified isomers of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  may contribute to the properties of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  measured experimentally.

Electron removal from **IIIb** produces the two-layer isomer **IIIb**<sup>+</sup>, which is within 8.4 kJ/mol of the GS. In **IIIb**<sup>+</sup>, the  $R_{\text{c}}(\text{Ni}-\text{A})$  separation is similar to that of **IIIb**, whereas  $R_{\text{c}}(\text{Ni}-\text{B})$  is shortened markedly, Table 2. This is likely an effect of the positive charge residing mainly on the metal center. In **IIIb**<sup>+</sup> (Figure 4b), the external benzene bridges the internal rings. It is more strongly attached to A, as indicated by  $R_{\text{c}}(\text{A}-\text{C})$ , of 4.687 Å, and  $R_{\text{c}}(\text{B}-\text{C})$ , of 5.712 Å, which are slightly larger and shorter than those of the neutral complex (4.596 and 5.884 Å). Note the increase of the partial positive charges on the  $\text{H}_{\text{a}}$  and  $\text{H}_{\text{g}}$  sites, Table 3, which are the ones located nearest to the negatively charged carbon atoms,  $\text{C}_{\text{ext}}$ , of the external ring. The adsorption of benzene C on the surface of the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  subunit is accomplished through six  $\text{CH}_{\text{a}}^{\delta+}-\text{C}_{\text{ext}}^{\delta-}-\text{CH}-\pi$  dipole bonding interactions. Some of these  $\text{H}_{\text{a}}^{\delta+}-\text{C}_{\text{ext}}^{\delta-}$  contacts are shorter than those of the neutral **IIIb** motif (Table 3). The increased electrostatic attractions, promoted by the positive charge on the metal (+0.42 e), lead to these shorter bonds. The two  $\text{H}_{\text{g}}^{\delta+}-\text{C}_{\text{ext}}^{\delta-}$  contacts, Figure 4b, may also contribute to the binding of the C molecule. However, this attraction is considerably diminished by the repulsion of  $\text{H}_{\text{g}}^{\delta+}$  with the  $\text{H}_1^{\delta+}$  and  $\text{H}_2^{\delta+}$  atoms of C. Thus, the change of the partial charge of  $\text{H}_{\text{a}}$  increases the  $(\text{C}^{\delta-}-\text{H}_{\text{a}}^{\delta+})$  dipole– $\pi$  bonding interactions between the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  motif and benzene C. A significant aspect of this interaction is the structural relaxation experienced by the subcluster, in which the  $\eta^6-\eta^2$  coordination for the neutral  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  complex changes over to a  $\eta^6-\eta^3$  configuration for the ion. Another contribution to the binding may occur from the interaction between  $\text{Ni}^+$  and some of the carbon atoms,  $\text{C}^{\delta-}$ , of benzene C. As shown in Figure SI-5b (Supporting Information), the shortest  $r(\text{Ni}-\text{C}(\text{C}))$  distance is 4.545 Å. Indeed, subtracting the total energies of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  and benzene from that for the bridge isomer **IIIb**<sup>+</sup>, 28.9 kJ/mol (using BPW91-D2), was found for the  $D_0$  of the solvent molecule. The estimated IE of 565.4 kJ/mol for **IIIb** is smaller than the IE of 580.8 kJ/mol for  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . Note that the IE for **IIIb** is smaller than that for **IIIa**, signifying a more delocalized behavior for the external electrons in **IIIb**.

Ionization of the neutral tT-shaped structure **IIIc** produces, after relaxation, the bridge structure **IIIc**<sup>+</sup>. As shown in Figure 4c, the isomer **IIIc**<sup>+</sup> differs negligibly in energy from **IIIb**<sup>+</sup>. These isomers present small but significant differences in their structural and electronic parameters. Besides, a quartet state for the isomer **IIIc**<sup>+</sup> with a less distorted bridge structure was determined at a considerably higher energy (210.6 kJ/mol at the BPW91-D2 level of theory) from the doublet. Therefore, doublets are the dominant spin states for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  species.

Lastly, a PD isomer **III d**<sup>+</sup> was found at 12.5 kJ/mol from the GS (Figure 4d), where the adsorption of the solvent moiety is mainly due to weak  $\pi-\pi$  interactions. It should be noted that in the two-layer **IIIb**<sup>+</sup>, **IIIc**<sup>+</sup>, and **III d**<sup>+</sup> motifs the  $\eta^6-\eta^3$  coordination is preserved.

III.d.  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ . A 3 + 1 isomer  $\text{IVa}^+$ , shown in Figure 5, defines the GS of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ . The internal ligands are  $\eta^2$  3d- $\pi$



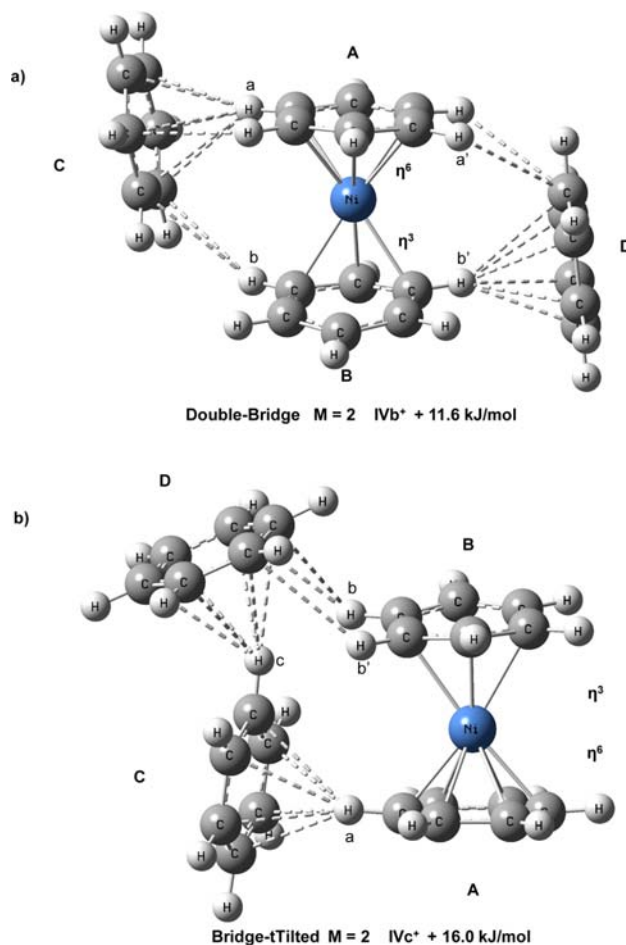
**Figure 5.** Lowest energy structure  $\text{IVa}^+$  for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  complex. The input geometry is indicated.

bonded with the metal, and the external one, attached on the surface of the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  motif by means of vdW forces, behaves as a solvent. In  $\text{IVa}^+$ , one hydrogen atom,  $\text{H}_{3c}$ , of A and one,  $\text{H}_{3c}$ , of C forms six and two short  $\text{H}_{\text{int}}^{\delta+}-\text{C}_{\text{ext}}^{\delta-}$  contacts, respectively, with the carbon atoms of benzene D. Thus, the adsorption of the external molecule, bridging A and C, occurs through a network of  $\text{H}_{3c}-\text{C}_{\text{ext}}$  contacts. Note that the two  $\text{H}_3-\text{C}_c$  attractions between rings A and C are overcome by the repulsion between the hydrogen atom  $\text{H}_{3c}$  and the  $\text{H}_c$  and  $\text{H}_{c'}$  sites; see Figure 5. As shown below,  $\text{IVa}^+$  is slightly more stable than the isomers  $\text{IVb}^+$  and  $\text{IVc}^+$  having two benzenes directly attached to the metal and the other two in the external region. Structural parameters and charge distributions for  $\text{IVa}^+$ ,  $\text{IVb}^+$ , and  $\text{IVc}^+$  are reported in Table 4 and Figures SI-6 and SI-7 (Supporting Information). These isomers lying in a narrow energy range may contribute to the observed properties of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ .

The  $D_0$  of 29.2 kJ/mol for the added benzene in the two-layer GS of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  is smaller than the  $D_0$  of 37.3 kJ/mol

for the one-layer GS of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , from which it grows. As expected, these results show a decreasing trend for  $D_0$  as more benzene is added to the cluster, which is an effect of the increased repulsion from the greater number of benzene molecules situated around the metal.

Choosing the  $\text{IIIb}^+$  low-lying state of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , two growth pathways were investigated. First, an extra benzene ring was added on the opposite side of C, bridging the A and B ligands. Second, the extra molecule was placed in a parallel displaced position above benzene A. After geometry relaxation, the former route produces the double-bridge isomer  $\text{IVb}^+$  shown in Figure 6a. This 2 + 2 low-lying state of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$



**Figure 6.** Double-bridge and bridge-tilted-T isomers of the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  ion. Relative energies are referred to the  $\text{IVa}^+$  GS. The multiplicity ( $M$ ) is indicated.

**Table 4.** Distances,  $R_c$  in Å, between the Metal and the Centers of the A–D Rings for the  $\text{Ni}-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  Clusters<sup>a</sup>

system	$R_c(\text{Ni}-\text{A})$	$R_c(\text{Ni}-\text{B})$	$R_c(\text{Ni}-\text{C})$	$R_c(\text{Ni}-\text{D})$	$r(\text{Ni}-\text{C}(\text{A}))$	$r(\text{Ni}-\text{C}(\text{B}))$
$\text{Ni}-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ $\text{IVa}$ GS	2.520	2.590	2.615	4.459	2.024–2.216	2.131–2.117
$\text{Ni}-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ $\text{IVb}$	1.611	2.506	4.348	4.815	2.141–2.151	2.021–2.035
$\text{Ni}-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ $\text{IVc}$	1.610	2.455	4.625	6.016	2.134–2.145	2.014–2.027
$\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ $\text{IVa}^+$ GS	2.439	2.534	2.795	4.802	2.118–2.232	2.167–2.172
$\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ $\text{IVb}^+$	1.672	2.188	4.745	4.716	2.146–2.150	1.999–2.268
$\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ $\text{IVc}^+$	1.667	2.187	4.721	6.259	2.167–2.194	2.001–2.279

<sup>a</sup>Bond lengths,  $r$  in Å, for Ni and the carbon atoms of A and B,  $\text{Ni}-\text{C}(\text{A})$  and  $\text{Ni}-\text{C}(\text{B})$ , of the  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  subunit are shown.

is within 11.6 kJ/mol of the GS. In **IVb**<sup>+</sup>, the two external molecules are asymmetrically attached to the **A** and **B** ligands, since **C** is nearest to **A** and **D** is nearest to **B**. Effectively, the  $R_c(\text{A-C})$  of 4.658 Å and  $R_c(\text{B-D})$  of 4.765 Å distances are shorter than the  $R_c(\text{A-D})$  and  $R_c(\text{B-C})$  values of 5.390 and 5.794 Å, respectively. In **IVb**<sup>+</sup>, the  $\eta^6-\eta^3$  coordination is preserved for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  subcluster. Here, the **A** and **B** rings have slightly shorter  $R_c(\text{Ni-A})$  and  $R_c(\text{Ni-B})$  separations, Table 4, than those for the isomer **IIIc**<sup>+</sup>. Thus, the two benzene units directly attached to the metal and the other ones located in the solvation layer define a relatively compact structure, of low symmetry, for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  complex.

The estimated  $D_0$  of 26.0 kJ/mol for the last added molecule in the double-bridge isomer **IVb**<sup>+</sup> of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  is smaller than the  $D_0$  of 28.9 kJ/mol for the two-layer isomer **IIIb**<sup>+</sup>. Thus, such a molecule of **IVb**<sup>+</sup> also has solvent behavior.

The second growth process mentioned above produces the **IVc**<sup>+</sup> isomer, shown in Figure 6b, which is located at 16.0 kJ/mol above the GS. The structure **IVc**<sup>+</sup> also contains two external molecules (**C** and **D**) situated less symmetrically around the metal than in **IVb**<sup>+</sup>. Each outer molecule bridges two benzenes. Note the appearance of two (benzene)<sub>2</sub> tT-shape structures for the **A-C** and **C-D** pairs. This occurs because, as seen in Figure 6b, the  $H_a$  ( $H_c$ ) atom of **A** (**C**) forms six contacts with the carbon atoms of **C** (**D**). Indeed, the **A-C** and **C-D** distances of 4.654 and 4.699 Å, respectively, are clearly shorter than that of 4.850 Å for the tT structure of **Bz**<sub>2</sub>. Thus, the metal ion, enhancing the bonding among the benzene units, acts as a nucleus of growth for an aggregate of benzene molecules. These features indicate that, aside from the metal–ligand bonding, vdW interactions among the benzene molecules contribute significantly to the stability of the **IVc**<sup>+</sup> isomer.

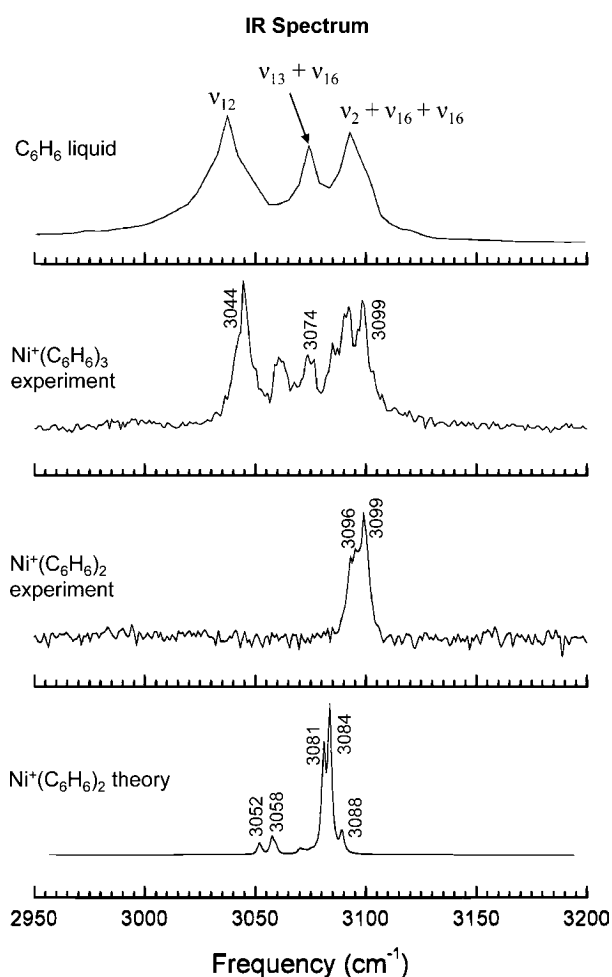
**III.e. Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub>.** The neutral species were investigated in a similar way; the results are shown in Figure SI-8 (Supporting Information). The structures determined for the neutral  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  isomers have in general larger  $H_{\text{int}}-C_{\text{ext}}$  contacts than those for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ . This and the smaller partial positive charges on the internal hydrogen atoms involved in those contacts produce smaller binding energies for the external molecules in  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ . Indeed, for the 3 + 1 isomer **IVa**, the  $D_0$  of 14.3 kJ/mol is smaller than the  $D_0$  of **IVa**<sup>+</sup>, 29.2 kJ/mol. Even more, for **IVa**, the adiabatic IE of 558.6 kJ/mol is smaller than that of 573.1 kJ/mol for **IIIa**. For **IVb** and **IVc**, IEs of 550.0 and 556.7 kJ/mol were found. Thus, the IE for **IVb** is smaller than that for **IIIb**, 565.4 kJ/mol, from which it grows. This picture confirms that the IE decreases as the size of  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  increases.

**III.f. Vibrational Analysis.** At the BPW91-D2 level of theory, the C–H stretching band for benzene is placed at 3114 cm<sup>-1</sup>, differing from the experimental value of 3047.3 cm<sup>-1</sup> for the fundamental C–H stretch of this molecule.<sup>57,58</sup> Thus, a scaling factor of 0.98 ( $\approx 3047.3/3114$ ) was employed for the C–H stretching frequencies of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ . The scaled values are used for the analysis of the IR spectra. The shifts for the bands of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  are referred to the BPW91-D2 rated frequency,  $3114 \times 0.98 = 3052$  cm<sup>-1</sup>, for the C–H stretch of the neutral benzene molecule.

The calculated IR spectrum for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$ , shown in Figure SI-9b (Supporting Information), has a doublet at 3079 and 3083 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the sharp features at 3093 and 3099 cm<sup>-1</sup> in the experimental spectrum of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ar}_2$ .<sup>20</sup> The  $\Delta\nu = 4$  cm<sup>-1</sup> for these peaks is in near agreement with the

experimental spacing of 6 cm<sup>-1</sup>. Theory yields blue shifts of 27/31 cm<sup>-1</sup>, whereas the experiment shows larger shifts of 46/52 cm<sup>-1</sup> for the doublet.<sup>20</sup> As mentioned above, BPW91-DFT-D2 shows that, in the GS structure of  $\text{Ni}^+-\text{C}_6\text{H}_6$ , the benzene ring has a boat shape with two different Ni–C bond lengths: 2.117 and 2.167 Å. The two types of non-equivalent hydrogen atoms account for the formation of the doublet. The small difference of the Ni–C distances (0.05 Å) results in the small spacing (4 cm<sup>-1</sup>) of the peaks. The band at 3083 cm<sup>-1</sup> emerges entirely from the stretches of the four C–H groups with larger Ni–C bonds; the other band at 3079 cm<sup>-1</sup> results from the C–H units with shorter Ni–C lengths. NBO population analysis shows stronger polarization for the  $\text{C}^{-0.23}-\text{H}^{+0.27}$  groups of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$ , which is due to metal–ligand charge transfer effects, than that found for bare benzene ( $\text{C}^{-0.21}-\text{H}^{+0.21}$ ). Thus, aside from covalent bonding, the C–H groups have an increased ionic character reflected in the slightly shorter lengths (1.087 Å) for the four C–H's of the high frequency (3083 cm<sup>-1</sup>) peak, compared to 1.088 Å for the C–H's producing the other band. The C–H distances of benzene are 1.089 Å (see Figure 1c). An increase in the C–H bonding accounts for the blue shifts in the vibrations of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$ . The greater shift of 31 cm<sup>-1</sup> is explained by the slightly stronger bonding of the four C–H groups, as implied by their slightly shorter bond distances (1.087 Å) compared to those of the other two C–H groups (1.088 Å). The B3LYP method employed previously also yields a  $C_{2v}$  geometry for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$  and a doublet in the spectrum at 3089–3093 cm<sup>-1</sup>.<sup>20</sup> Therefore, the experimental spectrum provides clear evidence for a  $C_{2v}$  geometry for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$ . Further, having contributions from the C–H stretches of the larger and shorter C–H groups, a smaller intensity band is predicted at lower frequency by both B3LYP (3073 cm<sup>-1</sup>) and BPW91-D2 (3066 cm<sup>-1</sup>). This weak band is apparently not detected with the limited sensitivity of the experiment.<sup>20</sup>

The predicted spectrum for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  (shown in Figure 7) also has a doublet at frequencies close to those of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$ . The most intense peak lies at 3084 cm<sup>-1</sup>, and there is a smaller one at 3081 cm<sup>-1</sup>. These results are in qualitative agreement with the observed asymmetric band for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ar}$ , shown in Figure 7, which has a sharp resonance at 3099 cm<sup>-1</sup>, at the same position as the higher frequency band of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ar}_2$ , and a shoulder at the lower frequency of 3096 cm<sup>-1</sup>.<sup>20</sup> Therefore, the measured bands are again blue-shifted. The present results produce blue shifts of 29 and 32 cm<sup>-1</sup>. Note that the BPW91-D2 GS structure of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , where the ligands are  $\eta^6-\eta^3$  coordinated with  $\text{Ni}^+$ , satisfies the 18-electron rule, implying enhanced stability for this structure. The present study shows that the doublet emerges from the  $\eta^6$  ligand; this type of bonding, occurring in both  $m = 1$  and 2 species, may account for the preservation of the doublet. The resonance at 3084 cm<sup>-1</sup> has strong signatures from the stretches of the opposite C–H<sub>a</sub> and C–H<sub>b</sub> groups, which are located along the direction defined by the axis of the tilted  $\eta^3$  benzene ring (see Figure SI-3d, Supporting Information). The band at the lower frequency of 3081 cm<sup>-1</sup> belongs essentially to the other four C–H<sub>c,d,e,f</sub> groups. Note that this is in reverse order to the pattern found for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$ . However, C–H<sub>a</sub> and C–H<sub>b</sub> have bond lengths of 1.087 and 1.086 Å, similar to those of the other C–H's (1.087 Å). Thus, the different frequencies of the doublet of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  may be due to the different positions of the C–H groups of the  $\eta^6$  ligand. Additionally, the small intensity band lying at the highest frequency of 3088 cm<sup>-1</sup> has contributions



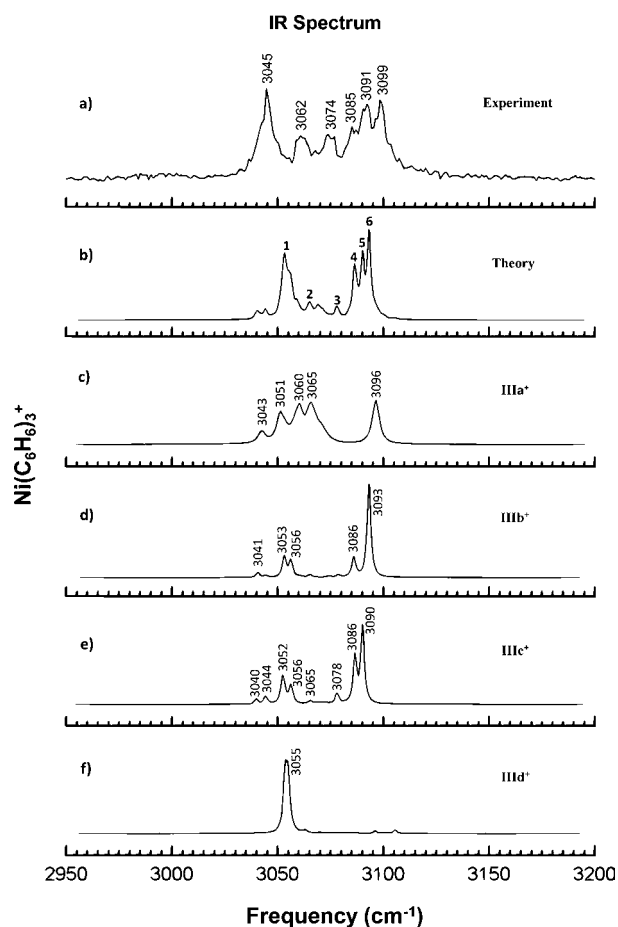
**Figure 7.** At the top, the Fermi resonances for liquid benzene are shown. Experimental spectrum for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  and  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  in the C–H stretching region. The calculated spectrum for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  is shown in the bottom.

from all the C–H groups of the  $\eta^6$  benzene. In this resonance, all the C–H units vibrate symmetrically. The weak bands at 3052 and 3058  $\text{cm}^{-1}$  are for the  $\eta^3$  ligand. That is, the bands for the more strongly bonded benzene appear at higher frequencies, with an opposite behavior for the less coordinated ring. In addition to preserving the doublet, the spectrum of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  has more structure than that of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$ . On the other hand, an  $\eta^3-\eta^3$  structure was found in the previous work for the GS of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  at the B3LYP level of theory and an  $\eta^6-\eta^6$  geometry was located at +22.6 kJ/mol.<sup>3,20</sup> Note that the BPW91-D2 geometry has similar  $\eta^6$  and  $\eta^3$  bonding patterns to those two B3LYP structures. The B3LYP  $\eta^6-\eta^6$  geometry exhibited an IR spectrum (see Figure 5 of ref 20) that agreed reasonably well with the experiment.<sup>20</sup> This is because the doublet is dominated by the  $\eta^6$  ligand. Effectively, the spectrum for the  $\eta^6-\eta^6$   ${}^2\text{B}_{2g}$  state has some features similar to those obtained in the present work for the  $\eta^6-\eta^3$  motif. Indeed, as shown in Figure 5 of ref 20, the spectrum for the higher energy  ${}^2\text{B}_{2g}$  state has a strong doublet as well as weak peaks at higher and lower frequencies. The spectrum for the B3LYP  $\eta^3-\eta^3$  structure had features not agreeing with the experiment, even though it is at lower energy.<sup>20</sup> At the BPW91-D2 level of theory, the lowest energy structure of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  accounts well

for the details of the experimental spectrum. It is therefore interesting to investigate the spectral changes of the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  motif as more benzenes are added. Note that the spectrum of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  definitely does not have a simple pattern. Below, it is shown that further addition of benzene produces more complex spectral patterns for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_{m \geq 3}$ , presenting a serious challenge for theory.

As shown in Figure 7, the experimental spectra in the C–H stretching region for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  are dramatically different from those for the smaller complexes, with several bands across the 3044–3099  $\text{cm}^{-1}$  range. A total of at least six and five groups of bands appear for the  $m = 3$  and 4 species, respectively.<sup>20</sup> Thus, an effect of the added benzene moiety is to increase the number of the IR C–H stretching modes. This evolution into a multiplet spectral pattern is accompanied by a sudden decrease in  $D_0$ , as noted above, at this cluster size. To investigate the reason for this complexity, it is important to note that benzene itself has a well-known Fermi triad in the region of the C–H stretch.<sup>48,57,58</sup> Whereas only one IR-active fundamental is expected here, the more complicated pattern shown in the upper frame of Figure 7 is actually seen for the liquid phase molecules or those isolated in the gas phase. Therefore, when benzene is relatively unperturbed by intermolecular interactions, this same kind of Fermi triad may be expected. This is because the triad is mainly caused by anharmonic effects within the benzene molecule. When benzene is more strongly perturbed, as in the case of the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$  and  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  complexes, the pattern of the Fermi triad may be changed significantly. In the previous work on this system, Duncan and co-workers noted the appearance of this additional structure for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  and  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  complexes and assumed that it came from the Fermi triad of one or two external benzene molecules weakly interacting with the core  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  ion.<sup>20</sup> However, as shown in Figure 7, the three bands for the Fermi triad do not explain all of the structure in the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  spectrum, and the remaining bands also cannot be accounted for in any simple way by the bands seen for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  core ion. We therefore investigate other band patterns that might also contribute to this spectrum.

The predicted IR spectra for the identified isomers of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  are shown in Figure 8. The spectra for the **IIIb**<sup>+</sup>, **IIIc**<sup>+</sup>, and **III d**<sup>+</sup> isomers, Figures 8d–f, each with one external molecule, have strong and medium intensity resonances. Those for the **IIIa**<sup>+</sup> one-layer structure have smaller intensities. The bands for **IIIa**<sup>+</sup> are shown in Figure 8c with an arbitrary amplification factor of 5.2, for convenient comparison to the other spectra. Because these isomers are all very close in energy, and because the experiment takes place at a finite temperature, it is likely that each of these isomers is present in some concentration. The experimental conditions are not expected to represent any well-defined equilibrium, and it is impossible to estimate isomer concentrations in any systematic way. Therefore, as an initial guess at the spectrum, we simply take an average of the spectra from these low energy isomers such that each is weighted equally with its appropriate IR intensities. Addition of these patterns produces a composite spectrum, as shown in Figure 8b, which consists of roughly six bands. Another band also appears in between 2 and 3 with intensity similar to those of these two peaks. Two weak bands are located at the left of peak 1. As quoted, weak bands cannot be detected in the experiment.<sup>20</sup> The experimental spectrum, Figure 8a, has at least six groups of C–H stretching bands, with the outermost ones showing the strongest peaks. Moderate



**Figure 8.** Experimental (a) and predicted (b) BPW91-D2 spectrum for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  complex. The spectral patterns for the isomers of this ion are shown in parts c–f. The intensity scale for  $\text{IIIa}^+$  was enlarged for a qualitative comparison with  $\text{IIIb}^+$ – $\text{III d}^+$ .

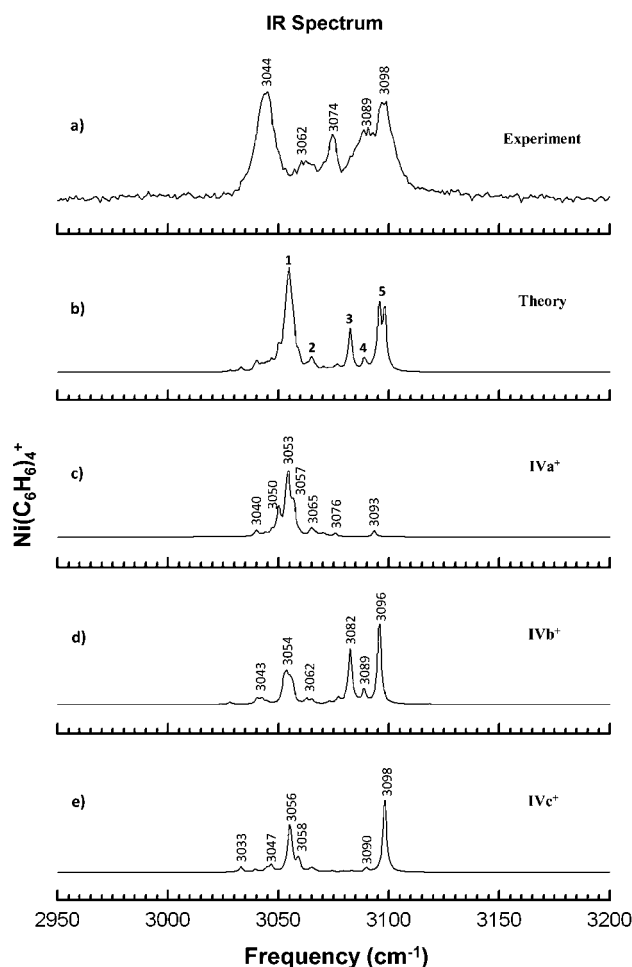
intensity bands are observed in between these. Remarkably, the predicted composite spectrum for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  accounts for many features of the experiment. It is important to note that the composite spectrum has no contribution from any Fermi resonance triad included in it. The bands represent only scaled harmonic resonances for the low-lying isomers. The agreement between the composite spectrum and the experimental one indicates that it may not be necessary to include any Fermi resonance structure to explain the experimental spectrum.

The spectrum of  $\text{IIIc}^+$ , shown in Figure 8e, has a doublet at 3086–3090  $\text{cm}^{-1}$ , which as in  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  comes from the  $\eta^6$  ligand. Notably, in the strongest band at the highest frequency of 3090  $\text{cm}^{-1}$ , all the C–H groups vibrate roughly in a symmetrical way. Thus, this mode corresponds to the weak band of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  at the highest frequency of 3088  $\text{cm}^{-1}$ , shown in Figure 7. The medium band at 3086  $\text{cm}^{-1}$  having significant signatures from C–H<sub>a</sub> and C–H<sub>b</sub> may be related to the strong peak of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  at 3084  $\text{cm}^{-1}$ . With some slight differences, this doublet occurs also in  $\text{IIIb}^+$  at 3086–3093  $\text{cm}^{-1}$ , as shown in Figure 8d. For example, in the band at the highest frequency of 3093  $\text{cm}^{-1}$ , all the C–H groups of the  $\eta^6$  ligand vibrate less symmetrically than in  $\text{IIIc}^+$ , whereas the band at 3086  $\text{cm}^{-1}$  has contributions from C–H<sub>a</sub> and C–H<sub>b</sub> as well as from the four C–H<sub>c,d,e,f</sub> groups of the  $\eta^6$  molecule. Thus, this resonance is approximately related to the band of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

lying at 3081  $\text{cm}^{-1}$ . Isomer  $\text{IIIa}^+$  has a weak vibrational mode at 3096  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the  $\eta^6$  ligand. The bands at 3090–3096  $\text{cm}^{-1}$  of  $\text{IIIc}^+$ ,  $\text{IIIb}^+$ , and  $\text{IIIa}^+$  add up to the 5 and 6 peaks shown in Figure 8b of the predicted spectrum for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ; they account well for the experimental group of bands lying around the 3091  $\text{cm}^{-1}$  region. Peak 4 in Figure 8b, generated by the bands predicted at 3086  $\text{cm}^{-1}$  in both  $\text{IIIb}^+$  and  $\text{IIIc}^+$  isomers, fits well with the experimental band located at 3085  $\text{cm}^{-1}$ . In addition to the 3090 and 3086  $\text{cm}^{-1}$  peaks,  $\text{IIIc}^+$  has a weak band at 3078  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 8e) also coming from the  $\eta^6$  ligand. With less intensity, this band occurs also in  $\text{IIIb}^+$ , where it is more clear that the contribution comes from the four C–H<sub>c,d,e,f</sub> groups. Thus, this peak corresponds to the band of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  at 3081  $\text{cm}^{-1}$ , which in turn is related with the observed band of this ion at 3096  $\text{cm}^{-1}$  (Figure SI-9c, Supporting Information). The bands at 3078  $\text{cm}^{-1}$  contribute to peak 3 of the composite spectrum, which roughly fits with the region at the right of the 3074  $\text{cm}^{-1}$  experimental band. A weak band around the frequency of 3065  $\text{cm}^{-1}$  appears for the  $\text{IIIa}^+$ ,  $\text{IIIb}^+$ , and  $\text{IIIc}^+$  isomers. They each have some contribution from the  $\eta^6$  ligand, which is more clearly seen in  $\text{IIIb}^+$ . Originating from these frequencies, peak 2 mimics the experimental bands centered at 3062  $\text{cm}^{-1}$ , mainly those on the right side. Also with small intensity,  $\text{IIIa}^+$  has a band at 3060  $\text{cm}^{-1}$ , having signatures from the A and B ligands. There is experimental evidence that the lower energy band of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  centered at 3096  $\text{cm}^{-1}$  has changed over to bands at 3089, 3084, and 3060  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . These changes can be compared with the predicted bands at 3086 and 3078  $\text{cm}^{-1}$  for  $\text{IIIb}^+$  and  $\text{IIIc}^+$ , which come from the band at 3081  $\text{cm}^{-1}$  of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . The other marked change matches the estimated frequency for  $\text{IIIa}^+$  at 3060  $\text{cm}^{-1}$ . At the low frequencies of 3051–3056  $\text{cm}^{-1}$ , all the  $\text{IIIa}^+$ – $\text{III d}^+$  isomers have several bands, which mix the  $\eta^3$  moiety and the external benzene. They contribute to peak 1 of the composite spectrum, which may account for the set of bands lying to the right of the 3045  $\text{cm}^{-1}$  experimental resonance.

The same kind of procedure is used to construct a composite spectrum for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  species, as shown in Figure 9. The predicted spectra for the different isomers of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ , as shown in the figure, also have a multiplet structure very similar to the different isomer spectra seen for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . Addition of these spectra in the same way described above again produces a composite spectrum, shown in Figure 9b, which has many bands. Although containing a smaller number of peaks, this spectrum is quite similar to the one found for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  ion. Thus, the multiplet pattern here may also arise from the external molecules not bound to the metal. The measured spectrum of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ , shown in Figure 9a, has at least five groups of bands. The bands at 3044, 3074, and 3098  $\text{cm}^{-1}$  were assigned to the Fermi resonance structure in the previous study of this system.<sup>20</sup> Again, as seen above for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  species, the composite spectrum describes many of the features of the experimental spectrum without the need to include such Fermi resonance bands.

The predicted spectra show weak bands at the frequencies of 3089–3090  $\text{cm}^{-1}$  for  $\text{IVb}^+$  and  $\text{IVc}^+$ . These come from the ligands of the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  subcluster, and they match the experimental band at 3089  $\text{cm}^{-1}$ . Also from the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  subcluster, a strong resonance was found for the  $\text{IVb}^+$  isomer at 3082  $\text{cm}^{-1}$ . Likewise, weak bands appear for  $\text{IVb}^+$  and  $\text{IVc}^+$  at 3062 and 3065  $\text{cm}^{-1}$  for  $\text{IVa}^+$ ; these belong to the ligands directly attached to the metal. These bands at about 3089,



**Figure 9.** Experimental (a) and predicted (b) BPW91-D2 spectrum for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ . The individual spectral patterns for the identified isomers of this cluster are shown in parts c–e. The intensity scale is the same for all isomers.

3082, and 3063  $\text{cm}^{-1}$  are near also to the corresponding features at 3089, 3074, and 3060  $\text{cm}^{-1}$  for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  complex. Furthermore, strong resonances for the  $\text{IVb}^+$  and  $\text{IVc}^+$  isomers are situated at the frequencies of 3096 and 3098  $\text{cm}^{-1}$ . In the former, the C–H groups of the  $\eta^6$  ligand (Figure 6a) vibrate roughly in a symmetric way. Thus, this high frequency band may correspond to the high frequency mode of 3088  $\text{cm}^{-1}$  predicted for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . The low frequency region contains strong bands from  $\text{IVa}^+$  and moderate peaks from the other motifs. These bands have contributions from the solvent moieties and from the ligands attached to the metal. Thus,  $\text{IVb}^+$  could alone account for the experimental spectrum, because it has stronger bands than  $\text{IVc}^+$ ; it has also more bands than  $\text{IVa}^+$ .

It is clear from Figures 8 and 9 that by averaging over the spectra for the low-lying isomeric structures of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  and  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  it is possible to produce spectra that match reasonably well with the experimentally observed spectra in the C–H stretching region. No inclusion of Fermi resonance is required to obtain these spectra. However, in the actual molecule, the outer molecules are likely perturbed to an intermediate degree between the strongly coordinated species and the isolated benzene molecule, and some contribution from the Fermi resonance known for isolated benzene may also contribute to this spectrum. To obtain a more precise match

with every detail of the experimental spectra, more sophisticated anharmonic calculations would be required. It is important to note that simple inclusion of one-dimensional anharmonicity in the individual C–H stretch modes will not provide a proper description of the Fermi resonance here, as it results from off-diagonal coupling between different vibrations. Unfortunately, such anharmonic calculations are beyond the scope of the present work, as they are computationally prohibitive. It is well-known in infrared spectroscopy that such Fermi resonances may complicate the vibrational structure in the C–H stretching region. For this reason, the lower frequency vibrations involving C–C stretches and C–H bending motions generally provide a more distinctive “fingerprint” pattern that can identify molecular structures uniquely (hence the name of the “fingerprint region” of the IR). Unfortunately, this region of the spectrum has not yet been measured for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_{3,4}$  complexes of interest here. The IR patterns in the fingerprint region for these complexes are presented in the Supporting Information in Figures SI-10 and SI-11 to aid in the interpretation of future experiments of this kind.

#### IV. CONCLUSIONS

Low-lying states of neutral and positively charged  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_{m \leq 4}$  clusters were studied using the BPW91-D2 method, which accounts for dispersion corrections. For  $m = 3$ , the isomer having the benzene rings directly attached to the metal was determined to be the ground state. Species containing two moieties bonded to the metal and the other absorbed on the  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  subcluster were found to be close in total energy to the GS, lying within less than 25.1 kJ/mol for the neutrals and less than 12.6 kJ/mol for the cations. In one isomer, the external molecule bridges the two internal rings; in the other two, it is absorbed by one internal ring, producing tT-shape and PD structures, similar to those of the isolated benzene dimer. For  $m = 4$ , isomers containing one and two external molecules were identified. They are also located within a small energy range, within less than 20.9 kJ/mol for the neutrals and less than 16.7 kJ/mol for the ions. Thus, the identified isomers may have signatures relevant for the observed properties of the  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_{3,4}$  species. The  $D_0$  values of 28.9 and 29.2 kJ/mol for the isomers of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  and  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  having one external molecule are markedly smaller than the estimated value of 193.0 kJ/mol for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  cluster. This weak bonding signifies that such molecules are acting as solvent species. Indeed, these results agree with the  $D_0(\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_{m \geq 3}) < 37.1$  kJ/mol limit, determined experimentally for this type of cluster.<sup>20</sup> In the two-layer motifs, some hydrogen atoms ( $\text{H}_{\text{int}}^{\delta+}$ ) of the ligands attached to the metal have short distances with the carbon atoms ( $\text{C}_{\text{ext}}^{\delta-}$ ) of the external rings. This and the charge transfer promote  $(\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+})_{\text{int}}$  dipole– $\pi$  interaction between the  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_{m-1}$  subclusters and the external molecules.

The BPW91-D2 predicted spectra for the ground state structures of  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)$  and  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  account for their experimental features: the strong doublets emerge mainly from the  $\eta^6$  ligands of these ions. The infrared spectra indicate more complicated spectral patterns for  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  and  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  due to the presence of benzene molecules behaving as solvent species. The predicted spectra for both of these complexes have a complex multiplet pattern in the C–H stretching region. Much of this structure can be accounted for by constructing composite spectra including the contributions of several low-

lying isomers. However, the known Fermi triad pattern of isolated benzene molecules may also contribute to these patterns. Thus, the isomers identified here account for the experimentally determined dissociation energies and much of the IR spectra for the  $\text{Ni}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_{3,4}$  species, thus providing a picture of the ligand binding versus solvent interactions in these systems. Future experiments should examine the fingerprint regions for these clusters to obtain more specific information on the isomers present.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ■ Supporting Information

The full citations for refs 22 and 23. Structural parameters and charge distribution for the lowest energy structures of (a) the tilted T-shape and PD motifs of the benzene dimer (Figure SI-1); (b)  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$  and  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  species (Figure SI-2); (c)  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  and  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$  (Figure SI-3); (d) neutral  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  complexes (Figure SI-4); (e) the  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$  ions (Figure SI-5); (f) the GS IVa<sup>+</sup> of  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_4^+$  (Figure SI-6); (g) the IVb<sup>+</sup> and IVc<sup>+</sup> isomers of  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_4^+$  (Figure SI-7); (h) neutral structures of  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  (Figure SI-8); (i) experimental and predicted spectral patterns for the  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  and  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$  ions (Figure SI-9); (j) spectra of  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$  and  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_4^+$  in the fingerprint region (Figures SI-10 and SI-11). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

\*E-mail: [castro@quetzal.pquim.unam.mx](mailto:castro@quetzal.pquim.unam.mx) (M.C.).

\*E-mail: [maduncan@uga.edu](mailto:maduncan@uga.edu) (M.A.D.).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support for Project PAPIIT-IN-216811, DGAPA-UNAM. R.F. acknowledges a fellowship from CONACyT, México. Valuable discussions with Douglas Fox are appreciated. Access to the supercomputer KanBalam at DGSCA-UNAM is deeply thanked. M.A.D. acknowledges generous support for this work from the U.S. Department of Energy, Office of Science, Basic Energy Sciences, Division of Chemical, Geological, and Biosciences (Grant No. DE-FG02-96ER14658).

## ■ REFERENCES

- (1) Kurikawa, T.; Takeda, H.; Hirano, M.; Judai, K.; Arita, T.; Nagao, S.; Nakajima, A.; Kaya, K. Electronic Properties of Organometallic Metal-Benzene Complexes  $[\text{M}_n(\text{benzene})_m]$  ( $\text{M} = \text{Sc}-\text{Cu}$ ). *Organometallics* **1999**, *18*, 1430–1438.
- (2) Nakajima, A.; Kaya, K. A Novel Network Structure of Organometallic Clusters in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 176–191.
- (3) Jaeger, T. D.; Van Heijnsbergen, D.; Klippenstein, S. J.; von Helden, G.; Meijer, G.; Duncan, M. A. Vibrational Spectroscopy and Density Functional Theory of Transition-Metal Ion-Benzene and Dibenzene Complexes in the Gas Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10981–10991.
- (4) Zheng, W.; Eustis, N. S.; Li, X.; Nilles, J. M.; Thomas, O. C.; Bowen, K. H.; Kandalam, A. K. Photoelectron Spectroscopic Study of Iron-Benzene Cluster Anions. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *462*, 35–39.
- (5) Walters, R. S.; Pillai, E. D.; Duncan, M. A. Solvation Dynamics in  $\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  Clusters Probed with Infrared Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16599–16610.

(6) Jackson, K. A.; Knickelbein, M.; Koretsky, G.; Srinivas, S. The Interaction of Ammonia with Small Iron Clusters: Infrared Spectra and Density Functional Calculations of  $\text{Fe}_n(\text{NH}_3)_m$  and  $\text{Fe}_n(\text{ND}_3)_m$  Complexes. *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 41–51.

(7) Duncan, M. A. Structure, Energetics and Spectroscopy of Gas Phase Transition Metal Ion-Benzene Complexes. *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, *272*, 99–118.

(8) Muntean, F.; Taylor, M. S.; McCoy, A. B.; Lineberger, W. C. Femtosecond Study of  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})$  Dynamics. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5676–5687.

(9) Taylor, M. S.; Muntean, F.; Lineberger, W. C.; McCoy, A. B. A Theoretical and Computational Study of the Anion, Neutral, and Cation  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})$  Complexes. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5688–5699.

(10) Eller, K.; Schwarz, H. Organometallic Chemistry in the Gas Phase. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121–1177.

(11) Schröder, D.; Brown, R.; Schwerdtfeger, P.; Schwarz, H. Kinetics of radiative/termolecular associations in the low pressure regime: reactions of bare AuI with benzene. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *203*, 155–163.

(12) Butschke, B.; Schwarz, H. Thermal C–H Bond Activation of Benzene, Toluene, and Methane with Cationic  $[\text{M}(\text{X})(\text{bipy})]^+$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}$ ;  $\text{bipy} = 2,2'$ -bipyridine): A Mechanistic Study. *Organometallics* **2011**, *30*, 1588–1598.

(13) Caraiman, D.; Bohme, D. K. Periodic Trends in Reactions of Benzene Clusters of Transition Metal Cations,  $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)_{1,2}^+$ , with Molecular Oxygen. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9705–9717.

(14) Caraiman, D.; Bohme, D. K. The gas-phase chemistry of iron cations coordinated to benzene and the extended aromatic coronene. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *223–224*, 411–425.

(15) Bohme, D. K.; Schwarz, H. Gas-Phase Catalysis by Atomic and Cluster Metal Ions: The Ultimate Single-Site Catalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336–2354.

(16) Amicangelo, J. C.; Armentrout, P. B. Absolute Binding Energies of Alkali-Metal Cation Complexes with Benzene Determined by Threshold Collision-Induced Dissociation Experiments and ab Initio Theory. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11420–11432.

(17) Armentrout, P. B. Guided ion beam studies of transition metal–ligand Thermochemistry. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *227*, 289–302.

(18) Melko, J. J.; Ard, S. G.; Fournier, J. A.; Shuman, N. S.; Troe, J.; Viggiano, A. A. Exploring the Reactions of  $\text{Fe}^+$  and  $\text{FeO}^+$  with NO and  $\text{NO}_2$ . *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 11500–11508.

(19) Melko, J. J.; Ard, S. G.; Fournier, J. A.; Li, J.; Shuman, N. S.; Guo, H.; Troede, J.; Viggiano, A. A. Iron cation catalyzed reduction of  $\text{N}_2\text{O}$  by CO: gas phase temperature dependent kinetics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11257–11267.

(20) Jaeger, T. D.; Duncan, M. A. Vibrational Spectroscopy of  $\text{Ni}^+(\text{benzene})_n$  Complexes in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3311–3317.

(21) Cooper, V. R.; Thonhauser, T.; Puzder, A.; Schroder, E.; Lundqvist, B. I.; Langreth, D. C. Stacking Interactions and the Twist of DNA. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1304–1308.

(22) Rutledge, L. R.; Campbell-Verduyn, L. S.; Wetmore, S. D. Characterization of the Stacking Interactions Between DNA Or RNA Nucleobases and the Aromatic Amino Acids. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 167–175.

(23) Burley, S. K.; Petsko, A. G. Aromatic-Aromatic Interaction: A Mechanism of Protein Structure Stabilization. *Science* **1985**, *229*, 23–28.

(24) Becke, A. D. Density-Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.

(25) Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.

(26) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.

(27) Grimme, S. Density functional theory with London dispersion corrections. *WIREs. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.



- (28) Raghavachari, K.; Trucks, G. W. Highly Correlated Systems. Excitation Energies of First Row Transition Metals Sc - Cu. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062–1065.
- (29) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- (30) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- (31) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- (32) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- (33) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; et al. *Gaussian 03*, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (34) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*, revision A.02; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (35) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular Interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- (36) Gutsev, G. L.; Bauschlicher, C. W., Jr. Electron Affinities, Ionization Energies, and Fragmentation Energies of  $Fe_n$  Clusters ( $n = 2-6$ ). A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7013–7023.
- (37) Pandey, R.; Rao, B. K.; Jena, P.; Newsam, J. M. Unique Magnetic Signature of Transition Metal Atoms Supported on Benzene. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 142–150.
- (38) Valencia, I.; Castro, M. Theoretical Study of the Structural and Electronic Properties of the  $Fe_n(C_6H_6)_m$ ,  $n \leq 2$ ;  $m \leq 2$  Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7545–7554.
- (39) Valencia, I.; Guevara-Garcia, A.; Castro, M. Bonding and Magnetism of  $Fe_6-(C_6H_6)_m$ ,  $m = 1, 2$ . *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6222–6238.
- (40) Grover, J. R.; Walters, E. A.; Hui, E. T. Dissociation Energies of the Benzene Dimer and Dimer Cation. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3233–3237.
- (41) Krause, H.; Ernstberger, B.; Neusser, H. J. Binding Energies of Small Benzene Clusters. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 411–417.
- (42) Jorgensen, W. L.; Severance, D. L. Aromatic-Aromatic Interactions: Free Energy Profiles for the Benzene Dimer in Water, Chloroform, and Liquid Benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768–4774.
- (43) Hobza, P.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W. Potential Energy Surface for the Benzene Dimer. Results of *ab Initio* CCSD(T) Calculations Show Two Nearly Isoenergetic Structures: T-Shaped and Parallel-Displaced. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18790–18794.
- (44) Henson, B. F.; Hartland, G. V.; Venturo, V. A.; Felker, P. M. Raman-Vibronic Double-Resonance Spectroscopy of Benzene Dimer Isotopomers. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2189–2208.
- (45) Arunan, E.; Gutowsky, H. S. The Rotational Spectrum, Structure and Dynamics of a Benzene Dimer. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4294–4296.
- (46) Ebata, T.; Hamakado, M.; Moriyama, S.; Morioka, Y.; Ito, M. Raman Depolarization Ratios of Jet-Cooled Benzene and its Dimer by Stimulated Raman-UV Optical Double-Resonance Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199*, 33–41.
- (47) Janowski, T.; Pulay, P. High Accuracy Benchmark Calculations of the Benzene Dimer Potential Energy Surface. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *447*, 27–32.
- (48) Kusaka, R.; Inokuchi, Y.; Ebata, T. Vibrational Energy Relaxation of Benzene Dimer and Trimer in the CH Stretching Region Studied by Picosecond Time-Resolved IR-UV Pump-Probe Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 044304/1–11.
- (49) Van der Avoird, A.; Podeszwa, R.; Szalewicz, K.; Leforestier, C.; Van Harrevelt, R.; Bunker, P. R.; Schnell, M.; Von Helden, G.; Meijer, G. Vibration-Rotation-Tunneling States of the Benzene Dimer: An *Ab Initio* Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8219–8240.
- (50) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (51) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *Ab Initio* Calculation of Vibrational Adsorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- (52) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (53) Meyer, F.; Khan, F. A.; Armentrout, P. B. Thermochemistry of Transition Metal Benzene Complexes: Binding Energies of  $M(C_6H_6)_x^+$  ( $x = 1, 2$ ) for  $M = Ti$  to  $Cu$ . *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9740–9748.
- (54) Bauschlicher, C. W., Jr.; Partridge, H.; Langhoff, S. R. Theoretical Study of Transition-Metal Ions Bound to Benzene. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3273–3278.
- (55) Pandey, R.; Rao, B. K.; Jena, P.; Alvarez-Blanco, M. Electronic Structure and Properties of Transition Metal-Benzene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3799–3808.
- (56) Wedderburn, K. M.; Bililign, S.; Levy, M.; Gdanitz, R. J. Geometries and Stabilities of 3d-Transition Metal-Cation Benzene Complexes,  $M^+Bz_n$  ( $M = Sc-Cu$ ,  $n = 1, 2$ ). *Chem. Phys.* **2006**, *326*, 600–604.
- (57) Daunt, S. J.; Shurvell, H. F. Infrared Band Contours of Benzene and Benzene-d<sub>6</sub>. *Spectrochim. Acta* **1975**, *32A*, 1545–1552.
- (58) Snavelly, D. L.; Walters, V. A.; Colson, S. D.; Wiberg, K. B. FTIR Spectrum of Benzene in a Supersonic Expansion. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *103*, 423–429.