



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS

EQUILIBRIOS HAPTOTRÓPICOS EN COMPLEJOS  
ORGANOMETÁLICOS DE FENALENO.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LYDIA GABRIELA LEDESMA OLVERA

TUTOR:

Dr. JOSÉ ENRIQUE BARQUERA LOZADA

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

*A mis padres Lydia y Abraham.*

# Agradecimientos

Agradezco profundamente:

A mis padres por el apoyo y el amor que siempre me han brindado.

A mi hermana y a mi prima, por estar y compartir los buenos ratos.

A la familia que uno escoge; Carmen Medina, Joyce Páramo, Griselda Pérez, Eladio Prieto, Claudia Villamizar, Fabián Cuétara, Midori Segovia y los que fui conociendo en el camino.

A mi grupo de trabajo, por sus consejos y los buenos ratos. A mis compañeros del laboratorio 1-1 del Instituto de Química por transmitirme sus conocimientos experimentales.

A mi asesor, el Dr. José Enrique Barquera Lozada, por tu rotoplas de paciencia y por los conocimientos académicos y de vida que me has otorgado.

A mis sinodales; el Dr. Juan Raúl Álvarez, el Dr. Gabriel Cuevas, la Dra. Rubicelia Vargas, el Dr. Rodolfo Gómez y el Dr. Fernando Cortés, por los comentarios que han enriquecido el presente trabajo de tesis.

Al CONACYT por la beca otorgada con No. de becario 621647 durante el periodo de 2017-2019 y por el proyecto de Ciencia Básica (CB) 284373.

A la DGTIC por el tiempo de cómputo otorgado en la supercomputadora Miztli mediante el proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-304.

El presente trabajo se realizó en el Instituto de Química, UNAM, bajo la tutela del Dr. José Enrique Barquera Lozada y parte de los resultados se presentaron en:

SIMPOSIO INTERNO DEL INSTITUTO DE QUÍMICA

*Equilibrios haptotrópicos en complejos organometálicos de fenaleno*

Lydia Gabriela Ledesma Olvera, Dr. José Enrique Barquera Lozada

Del 13 al 15 de junio de 2018, Instituto de Química, UNAM, México. ENCUENTRO

ACADEMICO QUIMIUNAM 2018

*Equilibrios haptotrópicos en complejos organometálicos de fenaleno*

Lydia Gabriela Ledesma Olvera, Dr. José Enrique Barquera Lozada

El 7 de agosto de 2018, Facultad de Química, UNAM, México. XII REUNIÓN MEXICANA

DE FISICOQUÍMICA TEÓRICA

*Equilibrios haptotrópicos en complejos organometálicos de fenaleno*

Lydia Gabriela Ledesma Olvera, Dr. José Enrique Barquera Lozada

Del 22 al 24 de noviembre de 2018, Monterrey, Nuevo León, México.

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>v</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>1</b>
1.1. Equilibrios haptotrópicos . . . . .	1
1.1.1. Mecanismo de los equilibrios haptotrópicos . . . . .	2
1.2. Fenaleno . . . . .	10
1.3. Complejos MT-Fenaleno . . . . .	12
<b>2. Marco teórico</b>	<b>15</b>
2.1. Teoría de los funcionales de la densidad . . . . .	15
2.1.1. Funcionales de intercambio y correlación . . . . .	18
2.2. Teoría Cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) . . . . .	19
2.2.1. Laplaciano de la densidad de carga . . . . .	20
2.2.2. Deslocalización electrónica . . . . .	22
<b>3. Objetivos</b>	<b>24</b>
3.1. Objetivo General . . . . .	24
3.1.1. Objetivos particulares . . . . .	24
<b>4. Metodología</b>	<b>25</b>
4.1. Metodología Computacional . . . . .	25
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>32</b>
5.1. Datos geométricos . . . . .	32
5.1.1. Complejos de Mn(I) . . . . .	32
5.1.2. Complejos de Ni(II) . . . . .	33

5.1.3. Complejos de Ti(II) . . . . .	34
5.2. Análisis Energético . . . . .	36
5.3. Equilibrios haptotrópicos y análisis topológico de la densidad . . . . .	42
5.3.1. Complejos con el fenalenuro sin sustituyentes . . . . .	42
5.3.2. Complejos con el fenalenuro sustituido . . . . .	51
<b>6. Conclusiones</b>	<b>60</b>
6.1. Perspectivas . . . . .	62
<b>A. Índices de deslocalización electrónica (<math>\delta(A,B)</math>)</b>	<b>71</b>
<b>B. Datos geométricos</b>	<b>78</b>
B.0.1. Complejos de Mn(I) . . . . .	78
B.0.2. Complejos de Ni(II) . . . . .	83
B.0.3. Complejos de Ti(II) . . . . .	88

# Resumen

Una forma de controlar la regioquímica de las reacciones es a través de interruptores moleculares. Los complejos de metales de transición que exhiben reordenamientos haptotrópicos entre anillos (IRHRs) tienen la posibilidad de ser empleados en el diseño de interruptores moleculares. Existen varios estudios sobre estos IRHR con hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs), como el naftaleno o el fenaleno.

El fenaleno, hidrocarburo con tres anillos bencenoides fusionados alternados, posee tres especies redox estables en solución. Pese que su  $pK_a$  es similar al del ciclopentadieno, existen pocos estudios del anión fenalenuro (Pn) como ligante auxiliar. Antes del año 2006, la síntesis de los complejos de este anión estaba limitada a los metales del grupo 10; fue hasta ese año que se llevó a cabo la síntesis y la caracterización cristalográfica del primer complejo de Yb con la especie aniónica del fenaleno.

La definición de un interruptor molecular consiste en una sola molécula que puede cambiar de forma controlada entre dos estados estables. Este cambio se lleva a cabo al emplear un impulso externo como una corriente eléctrica, un cambio en la temperatura, o incluso la luz. Hoy en día los interruptores moleculares se emplean como moduladores quirales, moduladores de la fluorescencia y tienen aplicaciones en nanotecnología.

Debido a la importancia de los reordenamientos haptotrópicos, implicados en muchos procesos catalíticos con metales de transición y la habilidad del fenaleno de formar tres especies redox estables en solución, en el presente trabajo se indagará sobre la naturaleza electrónica de nuevos complejos de fenalenuro en los cuales se variarán los sustituyentes presentes en el PAH con la finalidad de modificar la barrera energética implicada en este proceso dinámico para su posible uso como interruptores moleculares y la comprensión de su mecanismo de IRHR.



# Capítulo 1

## Antecedentes

### 1.1. Equilibrios haptotrópicos

Diversos procesos dinámicos ocurren en los complejos organometálicos. Uno de estos procesos, involucra una migración rápida de un centro metálico de una posición a otra dentro de un fragmento orgánico. [1] Aproximadamente en los años 60, el investigador Nesmeyanov adjudicó el término “tautomerismo metalotrópico” o metalotropía para este tipo de proceso dinámico. [1] Posteriormente, en 1978, Hoffmann [2] extendió el término de “reordenamientos o transposiciones sigmatrópicas” a complejos- $\pi$  de metales de transición (MT), denominando a este fenómeno “reordenamiento haptotrópico”.

El reordenamiento o migración haptotrópica es un tipo de tautomerismo en el cual el metal cambia su sitio de coordinación con uno de sus ligantes que presenta múltiples sitios de coordinación. [3, 4] Donde en ocasiones se modifica tanto el sitio de coordinación como la hapticidad. [5]. Dichos reordenamientos ocurren en complejos- $\pi$ , ya que los ligantes- $\pi$  pueden coordinarse al metal a través de varios sitios de coordinación.

El interés que se tiene por los complejos de ligantes policíclicos aromáticos (PAL) es debido a que son ampliamente usados para activar diferentes posiciones en el ligante y su posterior funcionalización mediante reacciones con electrófilos o nucleófilos. Esta característica los pone en la mira como prospectos prometedores en el campo de la Química de Materiales y en farmacología. En medicina, son empleados complejos de Ru(II) con derivados de ferroceno y arilo como antiparacitarios. [6] Por otro lado, se han encontrado que algunos

de estos complejos son muy valiosos como interruptores moleculares, [7] haciendo posible su uso en la construcción de dispositivos opto-electrónicos. [8]

Un interruptor molecular generalmente consiste en una sola molécula, la cual puede cambiar de forma controlada entre dos estados estables. El impulso empleado para lograr este cambio puede ser una corriente eléctrica, un cambio en la temperatura, el entorno químico, o incluso la luz. [9] Al diseñar sistemas bi-estables, que en principio son quirales, permite la construcción de interruptores moleculares que poseen información quiral. [7, 9] Existen sistemas fotocromicos que funcionan como interruptores moleculares que modulan tanto la fluorescencia como la quiralidad. [10, 11]

Desde la propuesta de Dötz y colaboradores sobre el posible diseño de interruptores moleculares organometálicos a través de reordenamientos haptotrópicos selectivos bajo condiciones fototérmicas y/o acidez de reacción apropiadas, [4] ha crecido el interés en controlar la regioquímica de los productos y con ello la necesidad de hacer una propuesta del mecanismo más probable para estos reordenamientos.

### 1.1.1. Mecanismo de los equilibrios haptotrópicos

El reordenamiento haptotrópico se ha estudiado por más de 50 años, convirtiéndose en un problema importante para la Química, ya que la proporción tautomérica de los compuestos organometálicos (OMC) determina, en gran medida, su reactividad y actividad catalítica. [1] Se ha encontrado que cuando dos isómeros o haptotropómeros muestran una diferencia significativa entre sus estabilidades termodinámicas, la transformación del menos favorecido en el isómero más favorecido procede de forma prácticamente irreversible. Sin embargo, una pequeña diferencia energética entre ambos regioisómeros da como resultado una estabilidad termodinámica comparable y un equilibrio dinámico. [4] Usualmente, el isómero más estable se obtiene cuando el complejo metálico es atacado por el anillo menos sustituido, que generalmente es el que posee mayor deslocalización electrónica. [12]

En principio, un mecanismo o migración puede explicar estas isomerizaciones y para ello es necesario clasificarlos. Dichos reordenamientos haptotrópicos pueden clasificarse en dos tipos de mecanismos: [4]

i) **Intramolecular**, el cual requiere que el fragmento organometálico que migra permanezca coordinado al sistema  $\pi$  del ligante, mientras se desplaza a lo largo de una cara del mismo ligante- $\pi$ .

ii) **Intermolecular**, este puede clasificarse en un proceso bimolecular o en uno disociativo, el primero resulta de la transferencia del fragmento organometálico a un ligante- $\pi$  descoordinado o, a partir de un intercambio mutuo del fragmento entre dos ligantes- $\pi$ , mientras que un proceso disociativo consiste en la descoordinación del fragmento organometálico, el cual es estabilizado por moléculas de solvente o aditivos que actúan como un intermediario (solventes etéreos o aromáticos) y después vuelve a interactuar con un ligante- $\pi$  no coordinado.

Al tener presente un sistema policíclico aromático estos mecanismos muestran migraciones que están clasificadas como intra o inter-anillo, la primera consiste en el desplazamiento del fragmento organometálico de un enlace  $\pi$  a otro dentro de un mismo anillo del ligante (Figura 1.1a), mientras que la segunda implica una migración entre anillos (Figura 1.1b). Esta última da lugar al nombre de los equilibrios haptotrópicos entre anillos (IRHR, por sus siglas en inglés).

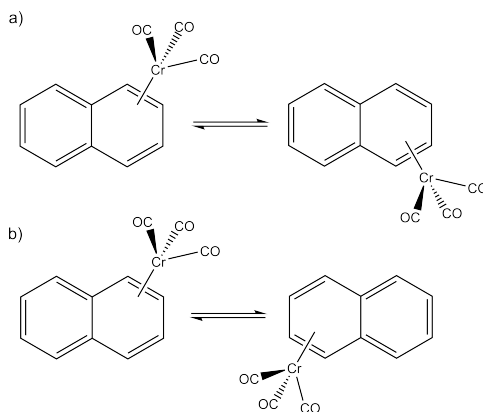


Figura 1.1: Equilibrios haptotrópicos **a)**intra o **b)**inter (entre)-anillos.

Se ha encontrado que los mecanismos intramoleculares poseen mayor interés debido a que durante el curso de algunas reacciones, como la adición de nucleófilos a los PAL puede existir cierto estereocontrol sobre los productos, dando lugar a una modificación selectiva de los arenos policíclicos. [12, 7] Sin embargo, la contribución intermolecular al reordenamiento aumenta con la capacidad donante de los solventes y al incrementar la temperatura.

La información obtenida de un reordenamiento haptotrópico intramolecular está relacionada con las propiedades intrínsecas del complejo sometido a este proceso dinámico.

Una ventaja adicional de los reordenamientos intramoleculares es su cinética, los procesos son de primer orden [4], esto facilita la determinación de sus barreras de activación mediante enfoques cinéticos convencionales y la introducción de una etiqueta o funcionalización en los PAL. [13] Son procesos que ocurren rápidamente, por lo que son estudiados, principalmente, mediante RMN y en algunos casos; cuando se tiene como ligante auxiliar al carbonilo, es posible estudiarlos mediante espectroscopía IR. [1, 14]

La determinación experimental de los datos cinéticos mediante RMN- $^1\text{H}$  se lleva a cabo empleando hexafluorobenceno como disolvente inerte para garantizar que el curso de la reacción sea intramolecular. [5] La señal  $^{19}\text{F}$  del  $\text{C}_6\text{F}_6$  funciona como locking. El cálculo de las concentraciones de los productos se lleva a cabo mediante la integración de las señales, si no es posible obtener datos con exactitud, es necesario realizar una deconvolución de las señales. [15, 16, 14] Mientras la determinación de las constantes se realiza ya sea utilizando un programa de mínimos cuadrados considerando una reacción degenerada reversible de primer orden, [16] o mediante una matriz jacobiana de dimensión  $N \times s$ , donde “N” es el número total de respuestas y “s” es el número de parámetros de búsqueda (para más detalle consultar [15]).

La presencia de irregularidades en estas migraciones entre anillos permite obtener más información sobre la naturaleza del enlace metal de transición (MT)-ligante y ya que los IRHR constituyen etapas elementales en ciertos procesos catalíticos es posible elucidar su mecanismo. [1] Frecuentemente, en el curso de tales reordenamientos, su acción catalítica se explica mediante la generación de intermediarios y/o estados de transición con hapticidad reducida. [17]

El fragmento organometálico de preferencia es el complejo de tricarbonilcromo, pues es comúnmente empleado como modulador electrónico en la química del areno, además es uno de los más utilizados en la síntesis de compuestos orgánicos poco accesibles convirtiéndolo en el fragmento más disponible y mejor estudiado. [18]

El primer estudio experimental de equilibrios haptotrópicos que involucra este fragmento fue realizado en 1967 por Deubzer, encontrando que el complejo [(2,3-dimetilnaftaleno)-(CO)<sub>3</sub>Cr] (**I**) experimentaba un IRHR  $\eta^6 - \eta^6$  reversible a 90-110°C ( $E_a \approx 30 \text{ kcal/mol}$ ). [1]

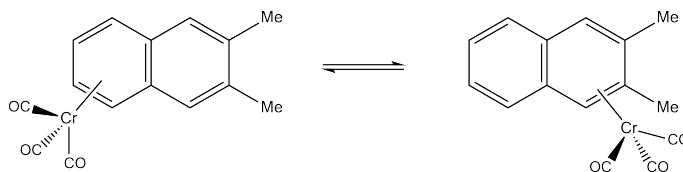


Figura 1.2: Equilibrio reversible  $\eta^6 - \eta^6$  del compuesto **I**.

Posteriormente, Oprunenko y colaboradores [19] indagaron, de forma experimental, sobre esta migración en sistemas de naftaleno monosustituido, encontrando que el equilibrio ocurría mediante un mecanismo intramolecular inducido térmicamente. Mediante experimentos de RMN-<sup>1</sup>H obtuvieron valores de barreras energéticas que van de 27 a 30 kcal/mol y entre ellas existe una ligera variación debida a la naturaleza del sustituyente. También se observó que generalmente, el reordenamiento en el naftaleno sustituido en posición 1 procedía de forma más lenta que cuando el sustituyente se encontraba en la posición 2. Sin embargo, el número de complejos investigados fue restringido para permitir conclusiones confiables sobre el efecto que poseen los sustituyentes en el equilibrio metalotrópico y los parámetros de activación.

Del mismo modo, este mismo grupo de investigación llevó a cabo un estudio teórico a nivel BLYP/TZ2P, del complejo sin sustituyentes y de los complejos monosustituidos. Respecto al complejo sin sustituyentes se obtuvo una barrera energética de 29.6 kcal/mol, valor congruente con lo reportado experimentalmente por Deubzer ( $\approx 30 \text{ kcal/mol}$ ). Proponen un mecanismo de dicho equilibrio, donde el metal migra a lo largo de la periferia del naftaleno con un estado de transición coordinado de forma  $\eta^4$  tipo trimetilenometano, Cr-TMM (Figura 1.3). Al estudiar el mecanismo del reordenamiento haptotrópico de los sistemas monosustituidos se observa que las barreras energéticas calculadas presentan similitud con los valores experimentales (que van de 27 a 30 kcal/mol). [19]

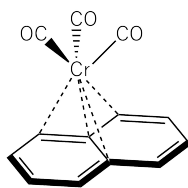


Figura 1.3: Estado de transición propuesto para el complejo  $[Cr(CO)_3(C_{10}H_8)]$ .

La prueba más convincente de que estos reordenamientos ocurren mediante un mecanismo intramolecular fue obtenida con el uso de compuestos enantiopuros. [1, 7] Un ejemplo, es el reordenamiento térmico y foto-inducido de los complejos de  $Cr(CO)_3$  con naftohidroquinonas sustituidas reportado por Dötz y colaboradores, [7] donde al realizar su síntesis se obtiene una mezcla de los enantiómeros R y S, es decir, del complejo donde el fragmento organometálico se sitúa en el anillo sin sustituyentes (S) y del complejo donde el  $Cr(CO)_3$  se encuentra en el anillo sustituido (R). Posteriormente purificaron la mezcla de reacción mediante HPLC utilizando la columna quiral Daicel Chiralcel OD, (hexano/2-propanol 99:1, 20°C), una vez separada la mezcla llevaron a cabo los reordenamientos y se observó ausencia de racemización, demostrando que el reordenamiento en solventes no coordinantes e inertes ocurre mediante un mecanismo intramolecular, sin la participación de procesos de intercambio ni disociativos.

Del mismo modo se han estudiado equilibrios dinámicos presentes en complejos de naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) con diversos metales, un ejemplo interesante son los sistemas de  $Ni(0)$  con los ligantes naftaleno [20] y antraceno [21]. Dichos complejos presentan ambos tipos de migraciones, inter- e intra-anillo. En el caso de los complejos de  $Ni$  – naftaleno, Benn y colaboradores [20] realizaron experimentos de RMN- $^{13}C$  de alta resolución en solución ( $THF - d_8$ ) y en estado sólido, ello con la finalidad de determinar los parámetros cinéticos involucrados en los reordenamientos de los complejos:  $[(C_{10}H_8)(dipp)Ni]$  (**II**) y  $[(C_{10}H_8)(dippe)Ni]$  (**III**) (*dipp* = 1,3 – bis(*diisopropilfosfina*)propano; *dippe* = 1,2 – bis(*diisopropilfosfina*)etano). Las barreras energéticas para el equilibrio  $\eta^2 - \eta^2$  intra-anillo del complejo (**III**) (Figura 1.4) son de 23 kcal/mol en estado sólido ( $T = 172.85^\circ C$ ) y de  $\approx 5.4$  kcal/mol en solución ( $T = 0 - 140^\circ C$ ), esta diferencia notable muestra la fuerte dependencia de los parámetros termodinámicos de los reordenamientos haptotrópicos con el estado de agregación de los complejos. Cabe destacar que las barreras

energéticas en esta migración son pequeñas en solución mientras que en estado sólido aumentan, pero son aceptables, por lo que este tipo de procesos puede llevarse tanto en estado sólido como en solución.

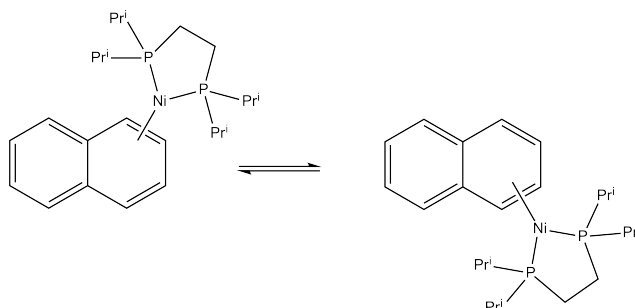


Figura 1.4: Reordenamiento intra-anillo del complejo **III**.

Por otro lado, el reordenamiento  $\eta^2 - \eta^2$  inter-anillos o entre anillos del complejo **III** (Figura 1.5) presenta una barrera de activación experimental en solución de  $\Delta G^\ddagger = 15$  kcal/mol ( $T = 69.85^\circ\text{C}$ ) y no observan dicha migración en estado sólido. Del mismo modo, asocian una barrera de 13 kcal/mol al intercambio de los átomos de fósforo, por lo que se piensa que la migración inter-anillo está acoplada con la rotación del fragmento  $\text{NiL}_2$  sobre el eje perpendicular al doble enlace.

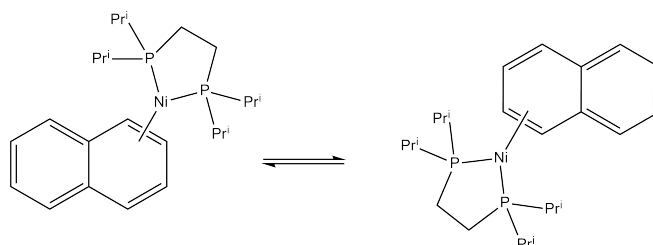


Figura 1.5: Reordenamiento entre anillos del complejo **III**.

Respecto a los complejos de  $\text{bis}(\text{PR}_3)_2(\text{antraceno})\text{Ni}$ , donde  $R = \text{etilo}$  o  $\text{butilo}$ , se determinó que el reordenamiento inter-anillos ocurre vía un mecanismo intramolecular. Para  $R = \text{etilo}$  los parámetros cinéticos obtenidos en el rango de temperatura de  $-70$  a  $86^\circ\text{C}$  en  $\text{THF-d}_8$  fueron  $\Delta H^\ddagger = 13.6$  kcal/mol y  $\Delta S^\ddagger = -4.3$  e. u., donde el valor de  $\Delta H^\ddagger$  indica que alrededor del 50% de los enlaces Ni-antraceno se rompen en el estado de transición y el valor pequeño de  $\Delta S^\ddagger$  indica que no existen procesos de disociación ni de asociación en el paso de determinación de rapidez. No es posible descartar un proceso  $\eta^2 - \eta^2$  intra-anillo con una barrera de 4 kcal/mol. [21]

Cinco años después, el mismo investigador determinó los parámetros cinéticos para el complejo  $(PBu_3)_2Ni$  con el 5-*alquilantraceno* o el 5,10-*dialquilantraceno* donde el alquilo es *Me* o *Et*, obteniendo que en el caso del antraceno monosustituido el mecanismo puede ser intramolecular, el cual ocurre vía la periferia del PAL ( $R = Me$ ,  $\Delta H^\ddagger = 7.3$  kcal/mol) o intermolecular ( $R = Me$ ,  $\Delta H^\ddagger = 20.9$  kcal/mol,  $\Delta G^\ddagger = 14.8$  a  $116.85^\circ C$ ), este último no es observado en el antraceno sin sustituyentes. Para los sistemas disustituídos se propone un posible mecanismo intermolecular disociativo ( $R = R' = Me$ ,  $\Delta H^\ddagger = 8.6$  kcal/mol,  $\Delta G^\ddagger = 16.4$  kcal/mol, a  $116.85^\circ C$ ). [22]

De forma comparativa, en el 2011, Oprunenko y colaboradores [23] llevaron a cabo un estudio teórico a nivel PBE/TZ2P (full-electron) en fase gas de los equilibrios involucrados en el complejo **III**, obteniendo barreras energéticas de 4.7 y 12.4 kcal/mol para el reordenamiento  $\eta^2 - \eta^2$  intra-anillo y  $\eta^2 - \eta^2$  inter-anillos, respectivamente. Determinaron un valor de la barrera rotacional de los átomos de fósforo sobre el doble enlace del naftaleno de 12.3 kcal/mol. También estudiaron los procesos dinámicos involucrados en el complejo *bis*( $PEt_3$ )<sub>2</sub>(*antraceno*)*Ni*, encontrando una barrera energética de 4.4 kcal/mol asociada a la migración intra-anillo, mientras que el equilibrio entre anillos posee un  $\Delta G^\ddagger = 9.3$  kcal/mol, con una ligera variación respecto al valor experimental, esto puede ser debido a la naturaleza del disolvente empleado *THF* - *d*<sub>8</sub>, indicando que el proceso podría proceder mediante un mecanismo intermolecular disociativo.

Otros resultados pioneros fueron obtenidos, con el complejo de  $(CO)_3Cr$ -fluoreno, el cual después de ser desprotonado, exhibe un cambio en la hapticidad de 6 a 5. [24] En ese momento, fue difícil notar que el complejo aniónico presentaba un IRHR, ya que para observarlo y medir sus parámetros cinéticos es necesario bajar la temperatura a  $-20^\circ C$ . [1] Los aniones isoméricos existen en solución como una mezcla en equilibrio de par de iones separados (SIP, por sus siglas en inglés) o como par de iones en contacto (CIP), dicho IRHR  $\eta^6 - \eta^5$  es un proceso entrópicamente controlado, lo cual es atribuido al hecho de que varias moléculas de solvente se coordinan alrededor del catión en pares de iones separados resultando en un decremento sustancial de la entropía de este estado. [1]

De acuerdo con el análisis topológico en el marco de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas de Bader (QTAIM, por sus siglas en inglés), el tipo de enlace entre dos átomos en un sistema molecular puede ser determinado mediante los valores de la densidad



electrónica ( $\rho$ ), el laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ) y la elipticidad de la densidad electrónica ( $\varepsilon$ ) en el punto crítico de enlace (PCE). Este análisis permite definir la hapticidad de los estados de transición de forma más precisa; sin embargo, no en todos los casos es posible observar PCE en los sitios de coordinación de un complejo, un ejemplo es el caso que presentan Oprunenko y colaboradores para  $[Cr(CO)_3(C_{10}H_8)]$ , [25] en el cual, la hapticidad encontrada empleando el nivel de teoría PBE/TZ2P y los parámetros topológicos es de 4, pero su estructura cristalográfica indica una hapticidad de 6. Por esta razón, ellos introducen un cuarto parámetro, el orden de enlace ( $n$ ) definido en términos de la densidad electrónica en el PCE ( $\rho_{\mathbf{b}}$ ) empleando la siguiente relación,

$$n = \exp[A(\rho_{\mathbf{b}} - B)] \quad (1.1)$$

donde A y B son constantes que varían dependiendo de la función de base empleada. B es igual al valor de la densidad en el punto crítico de enlace  $\rho_{PCE}$  del etano y el valor de A puede ser tal que la ecuación anterior de valores de orden de enlace de 1.0, 1.6, 2.0 y 3.0 para etano, benceno, etileno y acetileno, respectivamente. Para este complejo organometálico, un orden de enlace igual o mayor a 0.15 indica la existencia de un enlace Cr-C, por lo que el complejo de Cr(0) posee una hapticidad de 6.

Hasta el momento no se ha incluido el efecto del solvente en cálculos computacionales, pues consumen tiempo y el hecho de que muchos parámetros cinéticos calculados en fase gas concuerden con los valores experimentales indica que las reacciones en solución, en las que se emplean solventes inertes, no coordinantes (ejemplo; hexano, heptano, hexafluorobenceno) se describen adecuadamente. Sin embargo, se han encontrado casos en los que se presenta una diferencia importante entre los valores experimental y teórico, lo cual puede deberse a la diferencia de concentraciones de los complejos en mediciones cinéticas realizadas mediante RMN, así como a las propiedades características de los solventes empleados. [23] Un ejemplo de este tipo de incongruencias es el equilibrio  $\eta^6 \rightarrow \eta^5$  del complejo  $[(\eta^6\text{-fluorenilo})Fe(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  posee una barrera experimental de 22.5 kcal/mol en m-xileno [26] y de 31 kcal/mol en benceno, [27] mientras teóricamente se obtuvo un  $\Delta G^\ddagger = 27.3$  kcal/mol (B3LYP) y de 33.2 kcal/mol (BP86). [27]

Con la finalidad de comprender estos reordenamientos y la naturaleza del enlace MT-C, se ha indagado sobre estos procesos dinámicos en distintos PAL, por ejemplo en fenaleno,

bifenilos, dibenzopentalenilos, análogos del fluoreno; como el fluoranteno, indenilos, nanotubos, fullerenos, en sistemas heterocíclicos, entre otros. También se han empleado distintos MT, por ejemplo; Cr, Pd, Pt, Mn, Fe, Ru, Os, Mo, Ir, entre otros. [1, 17] No se ha llevado a cabo un estudio computacional de todos los sistemas estudiados experimentalmente, debido a que las barreras de activación de sus migraciones haptotrópicas son desconocidas. Tanto las mediciones cinéticas para complejos estereoquímicamente no rígidos de MT-PAL como el modelado químico cuántico de su comportamiento son cruciales para obtener una imagen integral de los procesos dinámicos en estos complejos.

## 1.2. Fenaleno

El fenaleno (**IV**) es un hidrocarburo con tres anillos hexagonales fusionados en un vértice central de fórmula química  $C_{13}H_{10}$ . Este hidrocarburo es de gran interés pues él mismo da acceso a compuestos policíclicos  $\pi$ -conjugados, ya sea mediante la eliminación de un hidruro, la eliminación de un hidrógeno o la desprotonación, formando tres especies redox de alta simetría ( $D_{3h}$ ); el catión o fenalenium ( $12 \bar{e}\pi$ , **V**), el radical neutro o fenalenilo ( $13 \bar{e}\pi$ , **VI**) y el anión o fenalenuro ( $14 \bar{e}\pi$ , **VII**). Se ha encontrado que estas especies son estables en solución y que al interactuar con un campo magnético externo, soportan corrientes de anillo diatrópicas perimetrales (Figura 1.6), lo cual indica que son especies aromáticas. [28] En la Figura 1.7 se muestran las estructuras de las tres especies redox y del 1H-fenaleno.

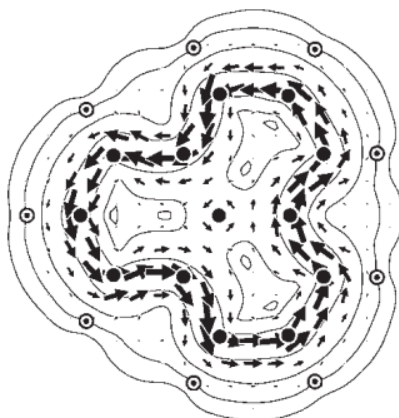


Figura 1.6: Corriente perimetral diatrópica (flechas con sentido antihorario) del fenaleno aniónico (Pn, **VII**). Tomado de [28].

La densidad de carga en el fenaleno (Pn) se distribuye equitativamente sobre las posiciones de los 6 carbonos  $\alpha$ , lo que es consistente con la naturaleza simétrica del orbital ocupado de más alta energía (HOMO, Figura 1.8).

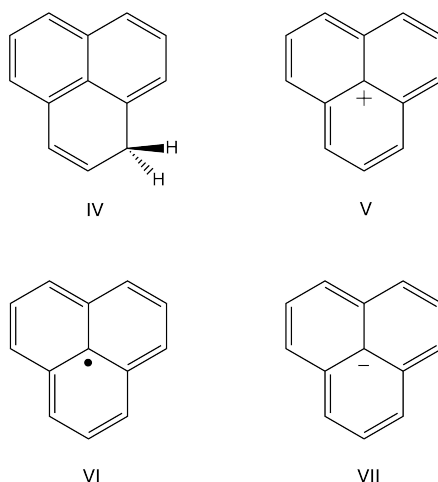


Figura 1.7: Estructura química del 1H-fenaleno (**V**) y de sus tres especies redox; el fenalenium (**VI**), el fenalenilo (**VII**) y el fenaleno (**VIII**).

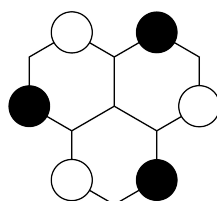


Figura 1.8: Nivel energético HOMO del fenaleno aniónico (Pn, **VII**).

La síntesis del fenaleno se inició alrededor de los 40 por Lock y Gergely, [29] su metodología implicaba una reducción Wolff-Kishner (con hidruro de aluminio y litio) de la fenalenona dando un rendimiento del 14%. En los años 40 y 50 otros investigadores que contribuyeron en la síntesis del fenaleno fueron Fieser [30] y Bolkelheide. [31]

Su síntesis ha ido evolucionando con el paso del tiempo. En 1999, Goto y colaboradores reportaron la estructura cristalográfica del 2,5,8-tris-*tert*-butilfenalenilo, un compuesto radicalario estabilizado por el volumen espacial de los *tert*-butilos. Ellos parten de un naftaleno funcionalizado que después de seis pasos consecutivos da lugar al fenaleno funcionalizado, que al tratarse con tetracloro-1,4-benzoquinona da lugar al radical fenalenilo, estable en ausencia de aire. [32] Un análisis mediante Resonancia Pramagnética Electrónica

(RPE) indica la formación de un dímero tipo  $\pi$ .

De forma muy semejante, en el 2014, Takashi Kubo y colaboradores realizan la síntesis del compuesto radicalario 2,5,8-tris(pentafluorofenil)fenaleno, que al ser cristalizado dimeriza. [33]

Pese a que el  $pK_a$  del fenaleno ( $\approx 19$ ) es similar al del ciclopentadieno, [34] uno de los ligantes más empleados en la Química Organometálica, existen pocos estudios del anión fenalenuro (Pn) como ligante auxiliar, de hecho los complejos metálicos de este anión están limitados al grupo 10 de los MT. [35]

### 1.3. Complejos MT-Fenaleno

A finales de los 70 se comenzó con la síntesis de complejos de fenaleno. Keasey y su grupo de investigación [36] sintetizaron y caracterizaron el primer complejo cristalino de fenalenium (especie catiónica), el *tetrafluoroborato de (4-6)- $\eta^3$ -(1-etoxifenalenium)bistriphenilfosfinaplatino(0)*. En este complejo el fenalenium no es plano y presenta una coordinación  $\eta^3$ , simulando un grupo alilo. El ángulo diedro formado por el plano de los carbonos coordinantes (C4,C5,C6) y el plano de coordinación que conforman el metal y las fosfinas (Pt,P1,P2) es  $108^\circ$  (Figura 1.9).

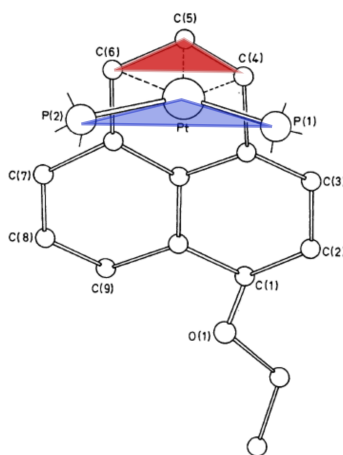


Figura 1.9: Ángulo diedro del complejo cationico *tetrafluoroborato de (4-6)- $\eta^3$ -(1-etoxifenalenium)bistriphenilfosfinaplatino(0)*.

Un año después, en 1979, Boudjouk y Woell [37] mostraron interés en el potencial del 1H-fenaleno de unirse a un gran número de metales en una variedad de formas y en su habilidad de generar un radical, un anión y un catión, todos aromáticos y de alta simetría. Sintetizaron complejos de fenaleno neutro con distintos fragmentos organometálicos como  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  y  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$ , encontrando por medio de  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  que los fragmentos organometálicos se coordinan de forma  $\eta^2$ . Solo pudo cristalizarse el complejo  $[\text{Mn}(\eta^2\text{-fenaleno})(\text{MeCp})(\text{CO})_2]$ . Boudjouk continúa con la idea de obtener complejos estables de la especie neutra del fenaleno y sintetiza por primera vez el complejo cristalino  $\eta^6\text{-(fenaleno)Cr}(\text{CO})_3$ . [38]

Años más tarde, Ustynyuk, Oprunenko y colaboradores, [15] reportan la estructura cristalográfica de dicho complejo. Asimismo, reportan la isomerización térmica del complejo  $\eta^6\text{-(1D-fenaleno)Cr}(\text{CO})_3$  (**VIII**), observando 2 procesos dinámicos, ambos intramoleculares, que ocurren de forma paralela y reversible; el IRHR y la migración de átomos de hidrógeno (Figura 1.10) con barreras energéticas de 29-33 kcal/mol y de 36 kcal/mol, respectivamente, dentro del rango de temperaturas de 90 a 110°C.

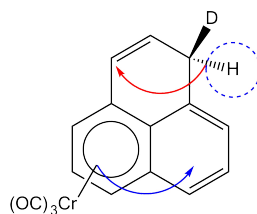


Figura 1.10: IRHR (flecha azul) y transposición de hidrógeno [1,5] (flecha roja) del complejo **VIII**.

Además llevaron a cabo un estudio del complejo de  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  con el anión fenalenuro ( $\text{Pn}^-$ ); sin embargo, el análisis de su espectro de RMN indica que no existe desplazamiento del  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  entre los anillos del  $\text{Pn}^-$ .

En 1986 Nakasuji y colaboradores [39] estudiaron el reordenamiento haptotrópico presente en el complejo catiónico  $[(\eta^3\text{-fenalenuro})(\text{TMEDA})\text{Pd}]^+\text{PF}_6^-$  tipo alílico, donde el fenaleno se encuentra en su forma aniónica. Ellos observaron a 160°C la coalescencia de las señales correspondientes a los protones aromáticos en el espectro de  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$ , mientras que en  $\text{RMN}^{-13}\text{C}$  la coalescencia de las señales correspondientes a los carbonos alílicos se observó a los 102°C, comportamiento que resultó ser reversible y que sugiere una es-

tereoquímica no rígida entre especies estructuralmente equivalentes. Lo que podría ser responsable de estas observaciones es la existencia de una migración triplemente degenerada, tal como se muestra en la Figura 1.11. Con la finalidad de generar complejos más estables, llevaron a cabo la trisustitución del fenalenuro con metilo en posiciones  $\beta$  (2, 5 y 8). Al funcionalizar el Pn se presentó una disminución en la temperatura de coalescencia de las señales correspondientes a los metilos que se encuentran en posiciones alílicas (en RMN- $^{13}C$ ). Asociado a este proceso dinámico, reportan una barrera energética de  $21.4 \pm 0.1$  kcal/mol ( $E_a = 21.6 \pm 0.4$  kcal/mol a  $90^\circ C$ ).

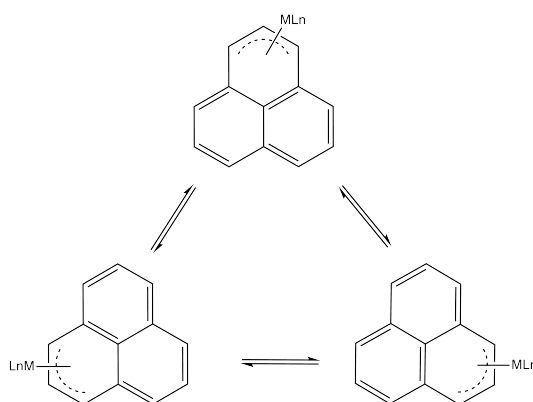


Figura 1.11: Migración triplemente degenerada.

Los complejos metálicos del fenaleno y sus especies redox se encontraban limitados a los metales del Grupo 10 y sin mucho éxito en la obtención de cristales. Fue hasta el año 2006 que Berg y colaboradores, [35] lograron caracterizar cristalográficamente el complejo  $[Yb(\eta^3-1,5,8\text{-tristerc-butylfenalenuro})_2(THF)_2]$ , complejo que presenta IRHR a 190 K ( $-83.15^\circ C$ ) en  $d_8$ -tolueno.

Debido a la importancia de los reordenamientos haptotrópicos, los cuales están implicados en muchos procesos catalíticos con metales de transición y la habilidad del fenaleno de formar tres especies redox aromáticas y estables en solución, diseñaremos, mediante modelación molecular, nuevos complejos de fenalenuro con la finalidad de su posible uso como interruptores moleculares y la comprensión de su mecanismo de IRHR.

# Capítulo 2

## Marco teórico

### 2.1. Teoría de los funcionales de la densidad

Una de las ecuaciones fundamentales de la Física moderna que da una descripción del comportamiento de los electrones en una molécula, es la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.1)$$

Los cálculos *ab initio* resuelven esta ecuación para una molécula, dándonos como resultado la energía y la función de onda  $\Psi$ , esta última es una función matemática que puede emplearse para calcular la distribución electrónica y en teoría, todo lo que se necesite saber de una molécula, ya que contiene toda la información de un sistema cuántico. Uno de los problemas que presenta es que no es un observable físico, es bastante compleja puesto que depende de  $4N$  variables, tres espaciales y una variable de espín para cada uno de los  $N$  electrones y no reside en el espacio real 3D. [40, 41]

Los sistemas que deseamos estudiar contienen una cantidad considerable de átomos y electrones, por lo que es necesario recurrir a aproximaciones, ya que la ecuación de Schrödinger no puede resolverse de forma exacta para cualquier molécula de más de un electrón. Una de estas aproximaciones es la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), [40] la cual surge como una alternativa a los métodos convencionales *ab initio* basados en la función de onda.

Esta teoría consiste en reemplazar la  $\Psi$  de muchos cuerpos por la densidad electrónica del sistema,  $\rho(\mathbf{r})$ , la cual solo está en función de las coordenadas espaciales. En este enfoque, la energía del estado fundamental del sistema puede obtenerse a través de la  $\rho(\mathbf{r})$ , que es la probabilidad de encontrar un electrón en una posición dada.

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1, dx_1, dx_2, \dots, dx_N \quad (2.2)$$

La difracción de rayos-X de un gas atómico o molecular nos da información directa de la distribución espacial de los electrones, permitiéndonos obtener un valor experimental asignado a la  $\rho(\mathbf{r})$ . Por lo tanto, cualquier teoría de muchos electrones que se configura para la densidad puede confrontarse con experimentos de difracción. Un ejemplo es el de un cristal perfecto en el que  $\rho(\mathbf{r})$  es periódico, los componentes de Fourier para  $\rho(\mathbf{r})$  vienen dados esencialmente por la intensidad de la dispersión de rayos-X en las reflexiones de Bragg. [42]

El fundamento teórico para tratar con sistemas electrónicos interactuantes en su estado basal en términos de  $\rho(\mathbf{r})$  fue aportado en 1964 por Hohenberg y Kohn (HK), quienes formularon dos teoremas que son la base de la DFT. El primer teorema establece que el Hamiltoniano del estado basal de un sistema, y por ende todas las propiedades del sistema, pueden calcularse de forma exacta (en teoría) a partir de su densidad electrónica. Entonces la energía del sistema,  $E_0$ , puede expresarse como un funcional de la densidad electrónica,  $\rho_0$  (2.3).

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{ext}[\rho_0] \quad (2.3)$$

Donde  $T[\rho_0]$  es el funcional de la energía cinética,  $V_{ee}[\rho_0]$  es el funcional de repulsión electrostática entre los electrones y  $V_{ext}[\rho_0]$  es el funcional del potencial externo debido a los núcleos, contiene la interacción núcleo-electron y núcleo-núcleo. De la ecuación 2.3, es posible sumar los términos  $T[\rho_0]$  y  $V_{ee}[\rho_0]$ , dando lugar al funcional universal,  $F[\rho_0]$  (2.4).

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (2.4)$$

Si se llegara a conocer el valor exacto de este funcional, se resolvería de forma exacta la ecuación 2.1. Lamentablemente no se conoce la forma exacta de  $F_{HK}[\rho_0]$ , pero cualquiera que ésta sea, tiene un valor mínimo cuando corresponda a la densidad electrónica verdadera,



es decir, existe un principio variacional para encontrar a la  $\rho(\mathbf{r})$ . [43]

Es segundo teorema establece que para una densidad de prueba,  $\tilde{\rho}$ , la energía del sistema de prueba,  $E_0[\tilde{\rho}]$ , siempre es mayor que la energía total exacta del estado basal,  $E_0$  (2.5).

A este teorema se le conoce como principio variacional de HK.

$$E_0 \leq E_0[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + V_{ext}[\tilde{\rho}] \quad (2.5)$$

Los métodos más usados para aproximar el funcional  $F[\rho_0]$  se basan en una formulación propuesta por Kohn y Sham en 1965, conocida como "el enfoque Kohn-Sham (KS)". [44] Es un enfoque variacional en el que emplean el Hamiltoniano de un sistema de N-electrones como referencia, en este sistema los electrones no interactúan, de esta forma la energía cinética del sistema es determinada de forma exacta mediante un determinante de Slater que provee la misma densidad electrónica que en el sistema real,  $\rho^{KS} = \rho_0$ .

El esquema empleado por KS es análogo al método de Hartree-Fock, se resuelven ecuaciones mono-electrónicas auto-consistentes para los orbitales de Kohn y Sham, pero contiene la mayor parte de los efectos de intercambio y correlación.

Posteriormente, ellos separan el potencial de interacción electrón-electrón ( $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ ) en dos partes, una clásica que conocemos,  $J[\rho(\mathbf{r})]$  y una no clásica que constituye la parte de intercambio y correlación,  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ . Entonces el funcional universal se expresa de la siguiente forma,

$$F^{KS}[\rho(\mathbf{r})] = T^{KS}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.6)$$

donde  $T^{KS}[\rho(\mathbf{r})]$  es el funcional de la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes y  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  es la energía de intercambio y correlación que puede expresarse como:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \equiv (T[\rho_0] - T^{KS}[\rho(\mathbf{r})]) + (V_{ee}[\rho_0] - J[\rho(\mathbf{r})]) \quad (2.7)$$

Sin embargo, se presenta una dificultad, el funcional de la energía de intercambio y correlación,  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ , no es conocido para una densidad electrónica que cambia en el espacio, por lo que es necesario hacer aproximaciones mediante los funcionales de intercambio y correlación.

Existe un gran número de aproximaciones que pretenden calcular la energía de intercambio y correlación. Esta energía nos dice cómo un electrón en un átomo o molécula interactúa con otro electrón.

### 2.1.1. Funcionales de intercambio y correlación

Los métodos DFT no empíricos y semi-empíricos pueden asignarse a varios peldaños de la escalera de Jacob de acuerdo con el número y el tipo de los ingredientes en el funcional. El peldaño más bajo corresponde a la aproximación local de la densidad (LDA) y a la aproximación de densidad local de espín (LSDA). En la aproximación LDA se emplea una densidad de un gas homogéneo de electrones, caso donde  $E_{XC}$  depende únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto (es por ello que se denomina local). Se obtienen buenos resultados cuando la densidad del sistema varía de modo extremadamente lento con respecto a la posición y para sistemas cerrados, los cuales poseen el mismo orbital espacial de KS. Cuando los sistemas son de capa abierta es necesario emplear la aproximación LSDA, la cual permite que los electrones con spin opuesto, apareados entre sí, tengan diferentes orbitales espaciales de KS. La aproximación LSDA es bastante precisa para la descripción de geometrías. Cuando se tienen sistemas no homogéneos, como es el caso de las moléculas, es necesario emplear otra aproximación de los peldaños más altos de la escalera de Jacob. [45]

En el segundo peldaño están los funcionales de la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés), en los cuales a diferencia de LDA, la distribución de carga sí varía con la posición, entonces depende tanto de la densidad como de la magnitud del gradiente de la densidad,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Esta aproximación da resultados comparables con los resultados obtenidos mediante MP2. [46]

El tercer escalón corresponde a los funcionales meta-GGA, que adicionan además correcciones a la energía cinética ( $\tau_{\mathbf{r}}$ ) y algunas veces laplacianos de la densidad ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ).

En peldaños intermedios a estos dos últimos se encuentran los funcionales híbridos que emplean un porcentaje de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock y aproximan la parte de correlación.

$$E_{XC} = E_X^{HF} + E_C^{KS} \quad (2.8)$$

Un ejemplo es el funcional de Truhlar M06, clasificado como un híbrido meta-GGA con parámetros empíricos. Se encuentra orientado al estudio de la termoquímica y cinética, para metales de transición. [47] Las partes locales de este funcional dependen de tres variables; la densidad de espín ( $\rho_\sigma$ ), el gradiente reducido de densidad de espín ( $\chi_\sigma$ ) y de la densidad de energía cinética de espín ( $\tau_\sigma$ ). Este funcional posee un 27 % de intercambio HF.

Hoy en día los modelos computacionales basados en la DFT son considerados como valiosas herramientas en la determinación de estructuras moleculares electrónicas. [46]

## 2.2. Teoría Cuántica de átomos en moléculas (QTAIM)

La Topología Química Cuántica es una rama de la Química Teórica que particiona una función de densidad mecano cuántica con el uso de herramientas matemáticas para el análisis de puntos o funciones que en algún espacio son característicos de las sustancias químicas. En la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés), esta función es la densidad electrónica, un campo escalar que posee un valor definido en cada punto del espacio real tridimensional. [48, 49]

Las fuerzas atractivas que ejercen los núcleos sobre los electrones dominan la topología de este campo escalar, con su principal característica topológica, un máximo local en las posiciones nucleares. Su estructura topológica es evidente al analizar su campo vectorial de gradiente asociado,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . [48, 50] El vector gradiente es siempre perpendicular a una superficie de densidad y apunta en la dirección en la que el campo escalar incrementa, generando líneas de gradiente que muestran las definiciones de átomos o cuencas atómicas ( $\Omega$ ) dentro de una molécula donde un conjunto particular de líneas (trayectorias de enlace) conectan ciertos pares de núcleos, dando lugar a un gráfico molecular. [50]

Las propiedades de  $\rho(\mathbf{r})$  pueden resumirse en el número y tipo de puntos críticos. Un punto crítico ( $\mathbf{r}_c$ ) es un punto en el espacio en el cual la primera derivada de la densidad, es decir, su gradiente se desvanece,  $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$ . Para poder distinguir un punto crítico como máximo local, mínimo local o punto de silla se calcula la matriz de las segundas derivadas de  $\rho(\mathbf{r})$ , denominada matriz Hessiana.

Debido a que es una matriz real y simétrica (3X3), al diagonalizarla se obtienen tres valores propios  $\lambda_1, \lambda_2$  y  $\lambda_3$  ( $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ ), que indican la curvatura de  $\rho(\mathbf{r})$  con respecto a los ejes principales de coordenadas (los vectores propios). A la traza de esta matriz se le conoce como Laplaciano de la densidad y se define como

$$\nabla \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}) = \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2.9)$$

Los puntos críticos de  $\rho(\mathbf{r})$  pueden clasificarse de acuerdo a su rango ( $\omega$ ) y firma ( $\sigma$ ). El rango es el número de curvaturas o valores propios distintos de cero de  $\rho(\mathbf{r})$  en  $\mathbf{r}_c$ , mientras que  $\sigma$  es la suma algebraica de los signos de las curvaturas. Si  $\omega < 3$ , implica que al menos un valor propio es igual a cero, entonces ese  $\mathbf{r}_c$  es inestable a cualquier perturbación debida al movimiento nuclear. De esta forma hay cuatro tipos de  $\mathbf{r}_c$  con  $\omega = 3$ :

- (3,-3) Todas las curvaturas son negativas y  $\rho(\mathbf{r})$  es un máximo local. Este  $\mathbf{r}_c$  se conoce como punto crítico nuclear (PCN).
- (3,-1) Posee dos curvaturas negativas y  $\rho(\mathbf{r})$  es máximo en dos direcciones y mínimo en la tercera. Se conoce como punto crítico de enlace (PCE).
- (3,+1) Posee dos curvaturas positivas y  $\rho(\mathbf{r})$  es un mínimo en una dirección y máximo en las otras dos. Se conoce como punto crítico de anillo (PCA).
- (3,+3) Todas las curvaturas son positivas y  $\rho(\mathbf{r})$  es un mínimo local. Se conoce como punto crítico de caja (PCC).

### 2.2.1. Laplaciano de la densidad de carga

El laplaciano de la densidad de carga juega un papel dominante en QTAIM, apareciendo en la restricción que determina el límite de un subsistema cuántico y relaciona las propiedades espaciales de la densidad de carga con las contribuciones locales a la energía. [48]

El laplaciano determina donde se encuentra localmente concentrada la densidad de carga ( $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$ ) y donde la densidad de carga se reduce ( $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$ ). Un enlace químico requiere la presencia de un PCE en la densidad de carga. [48] Dado que la densidad de carga está concentrada en regiones donde  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$ , es necesario definir la función  $L(r) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ , donde un máximo local en  $L(r)$  denota una posición que presenta una

concentración de carga (CC) haciendo alusión un sitio básico de Lewis, mientras un mínimo local representa una deficiencia de carga (DC) o un sitio ácido de Lewis.

Se puede tener una representación bidimensional o tridimensional de este campo escalar. En la Figura 2.1 a) se muestra un mapa de contornos (representación 2D) del lapaciano de la densidad de carga,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , del complejo  $[\text{Ti}(\text{Cp})(\text{Pn})(\text{CO})_2]$  en el que observamos que C1 posee una CC que se encuentra dirigida hacia un sitio de DC situado en el Ti(II). Por otro lado, se observa un sitio de CC situado en el Ti(II) se encuentra dirigido hacia un sitio de DC en el C2, indicando la existencia de retrodonación en el sistema. Del mismo modo, en la Figura 2.1 b) se encuentra una representación 3D del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , en donde se observan acumulaciones de carga sobre los carbonos 1 y 3, caracterizadas por la continuidad de la isosuperficie de color mostaza, estos se direccionan a dos sitios ácidos o sitios de DC del metal, caracterizados por huecos en la isosuperficie del metal; también existe una CC situada en el vértice de la isosuperficie del metal que se dirige hacia un sitio de DC en C2, este último se visualiza como un hueco en la isosuperficie. Se han colocado unas líneas punteadas de color rojo para las tres interacciones descritas anteriormente.

Esto proporciona un mapeo notablemente fiel de los dominios de electrones localizados que se supone están presentes en la capa de valencia del átomo central en el modelo de Repulsión de los Pares de Electrones de la Capa de Valencia (VSEPR, por sus siglas en inglés) de la geometría molecular. Existe una correspondencia no solo en sus números, sino también en sus orientaciones angulares dentro de la capa de valencia de los átomos centrales y en sus tamaños relativos.

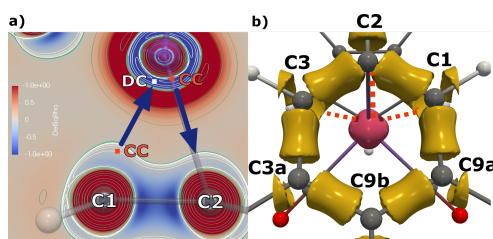


Figura 2.1: **a)** Mapa de contornos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  de los átomos **C1C2Ti**, donde las líneas de contorno positivas (verdes) se trazaron a  $0$ ,  $N \times 10^{-4}$ ,  $N \times 10^{-3}$ ,  $N \times 10^{\pm 1}$ ,  $N \times 10^0$  y  $N \times 10^{+2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , mientras que las líneas de contorno negativas (blancas) se trazaron a  $-N \times 10^{-4}$ ,  $-N \times 10^{-3}$ ,  $-N \times 10^1$ ,  $-N \times 10^0$  y  $-N \times 10^{\pm 2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , con  $N = 2, 4, 8$ . El código de color empleado fue  $\geq 1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (azul),  $0.0$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (blanco) y  $\leq -1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (rojo), y **b)** la isosuperficie 3D del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  del sistema **TiPn**, donde las isosuperficies empleadas fueron:  $\text{Ti(II)} = -6.8$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , y de  $-0.2$  e  $\text{bohr}^{-5}$  para el anillo coordinante.

### 2.2.2. Deslocalización electrónica

Los índices de localización ( $\Lambda$ ) y deslocalización ( $\delta$ ) electrónica pueden relacionarse con varios indicadores y conceptos como el orden de enlace, deslocalización del agujero de Fermi, fluctuación de la población electrónica, etc. [51] Se basan en la densidad de pares  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , también conocida como densidad reducida de segundo orden (2-RD). Las integrales de esta densidad sobre regiones espaciales se relacionan con el movimiento de correlación electrónica (interacción electrónica). La densidad de pares  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  es proporcional a la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en la posición  $\mathbf{r}_1$  y simultáneamente en otra posición  $\mathbf{r}_2$ . Esta función tiene una partición natural en tres términos: coulombico  $\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2)$ , de intercambio  $\rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\rho_1(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1)$  y de correlación. En general, los dos últimos términos son agrupados en la densidad de intercambio-correlación  $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , la cual es formalmente igual a  $\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2) - \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . [49]

Al promediar la densidad de intercambio y correlación sobre un par de cuencas atómicas ( $\Omega$ ) se obtiene una medida del número de pares de electrones que se comparten entre los átomos cuánticos  $\Omega_A$  y  $\Omega_B$ . Entonces se llega a la definición de índice de deslocalización:

$$\delta(A, B) = 2 \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.10)$$

En el mismo sentido, el índice de localización  $\Lambda$  puede definirse mediante la integración sobre una misma cuenca

$$\Lambda(A) = \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_A} \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.11)$$

como los átomos cuánticos no se encuentran traslapados ni llenos en el espacio 3D, la integración de la densidad de intercambio y correlación sobre todo el espacio da lugar a:

$$\int_{R^3} \int_{R^3} \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = N = \sum_A \Lambda(A) + \sum_{A \neq B} \delta(A, B). \quad (2.12)$$

Así, contando el número de pares deslocalizados a través de los índices de deslocalización proporciona una forma de dividir los pares electrónicos de un átomo en dos subconjuntos: **i** aquellos pares que no se comparten y que se localizan en el átomo y **ii** aquellos que

son deslocalizados entre ese átomo y otros. Estos subconjuntos son importantes ya que relacionan dos imágenes predominantes; el orden de enlace y una forma de obtenerlo.

Los índices de deslocalización electrónica son susceptibles a la correlación electrónica. Cuando falla el modelo Orbital Molecular, el número efectivo de electrones compartidos puede llegar a ser considerablemente más pequeño que los obtenidos con otras técnicas de conteo, como el método propuesto por Lewis.

Tanto  $\Lambda(A)$  como  $\delta(A, B)$  son herramientas ampliamente usadas para comprender situaciones complicadas de enlace químico y varios fenómenos relacionados. Los índices de deslocalización se basan en la partición de las matrices de densidad en diferentes contribuciones con significado químico. Las principales ventajas de  $\delta(A, B)$  es su aplicabilidad universal y su capacidad de interpretación. Al igual, pueden ser evaluados desde casi cualquier esquema computacional a partir del modelo simple de electrones  $\pi$  conjugados de Hückel o hasta de cálculos donde existe una alta correlación electrónica. [51]

# Capítulo 3

## Objetivos

### 3.1. Objetivo General

Se diseñarán complejos tipo metal-fenalenuro, en donde se variarán los sustituyentes del ligante, para comprender y proponer su reordenamiento haptotrópico. Se espera que al variar la sustitución en el fenalenuro, variará el sitio de coordinación y el equilibrio haptotrópico del complejo.

#### 3.1.1. Objetivos particulares

- Con la finalidad de caracterizar termodinámicamente a los complejos en estudio, se estudiarán, de forma teórica, las propiedades locales de los complejos tipo metal-fenalenuro empleando los funcionales M06 y PBE0 con una función de base triple zeta polarizada (Def2TZVP), donde se variaran tanto el metal como la sustitución en el ligante aniónico fenalenuro.
- Modelar computacionalmente los equilibrios haptotrópicos de los complejos para definir sus barreras energéticas, constantes de rapidez y proponer el mecanismo del rearreglo haptotrópico intramolecular entre anillos (IRHR) más viable, todo ello en fase gas a 295 K.
- Analizar la reactividad del complejo de fenalenuro mediante la distribución de la densidad electrónica con el fin de comprender la interacción M-C.



# Capítulo 4

## Metodología

### 4.1. Metodología Computacional

Los cálculos computacionales y la modelación de las estructuras electrónicas se efectuaron mediante el empleo de la supercomputadora MIZTLI y el paquete computacional Gaussian 09, versión D.01 [52] junto con el visualizador Gauss View 5.0.8 y Avogadro. Los cálculos se realizaron dentro del marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), a nivel M06/Def2TZVP. En el análisis geométrico también se empleó el nivel de teoría PBE0/Def2TZVP. Ambos funcionales son híbridos, M06 posee un 27% de intercambio HF, mientras que PBE0 un 25%, la diferencia entre ambos funcionales es que el primero posee parámetros empíricos y el segundo no se encuentra parametrizado.

Se efectuaron optimizaciones totales de geometrías y cálculos de frecuencia para comprobar la naturaleza de los puntos estacionarios encontrados. Las energías relativas calculadas están corregidas por la energía de punto cero.

La metodología se divide en tres pasos:

**I)** Obtención de datos geométricos y evaluación energética. Empleando los funcionales M06 y PBE0 se llevó a cabo la optimización de los complejos metal-fenalenuro  $\mathbf{M}\mathbf{x}\mathbf{R}$ , donde  $\mathbf{M}$  corresponde a los iones metálicos Mn(I), Ni(II) y Ti(II),  $\mathbf{x}$  a las posiciones de los sustituyentes en el fenalenuro, el cual puede encontrarse monosustituido (posiciones 1, 2, 4, 5 ó 6) o trisustituido (posiciones [2, 5, 8] ó [1, 4, 7]) y  $\mathbf{R}$  a los sustituyentes

empleados; -F, -CN, -OH y -CH<sub>3</sub>, dando un total de 24 combinaciones, donde el ion metálico siempre permanece en el anillo con menor numeración, variando únicamente la posición del sustituyente. En la Figura 4.1 se muestra la numeración empleada.

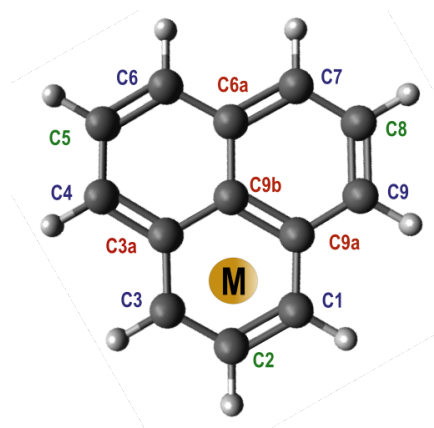


Figura 4.1: Numeración a seguir para las mono y tri-funcionalizaciones.

Los sustituyentes empleados pueden clasificarse según sus propiedades electrodonadoras-aceptoras (EDA, por sus siglas en inglés) mediante 2 descriptores; sEDA y pEDA, construidos por Ozimiński y colaboradores [53] con el propósito de revelar el cambio de electrones  $\sigma$  (sEDA) y  $\pi$  (pEDA) entre el sustituyente y la molécula base, que en ese caso fueron derivados del benceno. Así, se encontró que el orden decreciente de carácter electroattractor  $\sigma$  (con un valor negativo de sEDA) es; F > OH > CH<sub>3</sub> > CN, por otro lado el orden decreciente de carácter electrodonador  $\pi$  (con un valor positivo de pEDA) es; OH > F > CH<sub>3</sub>, donde el CH<sub>3</sub> posee un valor de pEDA muy pequeño, por lo que podría considerarse que su carácter es totalmente electroattractor  $\sigma$ . Por último se encuentra el CN, el cual es un electroattractor  $\pi$  (con un valor negativo de pEDA).

Para satisfacer la regla de los 18 electrones, se saturó la capa de valencia de los complejos de la siguiente forma: en los complejos de Mn(I) se emplearon tres carbonilos (CO), cada uno dona dos electrones, el ion metálico contribuye con 6 electrones (es un d<sup>6</sup>), mientras que el fenalenuro (Pn) aportaría con 6 electrones (que implican tres sitios de coordinación), para dar lugar a complejos pseudo-octaédricos con un total de 18 electrones. En los complejos de Ni(II) el ligante auxiliar fue el anión  $\eta^5$ -ciclopentadienilo (Cp), donador de seis electrones  $\pi$ , el Ni(II) contribuye con ocho electrones (d<sup>8</sup>) y el Pn aportaría cuatro electrones, pues se coordinaría tipo alfilo como los complejos de Pt anteriormente reportados [36], dando así

complejos de 18 electrones. Por último, para los complejos de Ti(II) se emplearon dos CO, cada uno dona dos electrones y un Cp, donador de seis electrones  $\pi$ ; mientras que el ion metálico contribuye con dos electrones ( $d^2$ ) y el Pn contribuye con 4 electrones, solo en los complejos de Ti(II) no se cumple la regla, pues el total de electrones en estos complejos es de 16, pero debido a que los metales de transición que se ubican en el lado izquierdo de la tabla periódica, carecen de electrones en su capa externa y es común encontrar complejos estables con menos de 18 electrones [54].

Todos los complejos poseen multiplicidad 1; sin embargo se probaron otras multiplicidades, en la Tabla 4.1 se presentan las energías libres de Gibbs (G) y las energías electrónicas (E); ambas corregidas por la energía de punto cero, de las diferentes multiplicidades ensayadas en el presente trabajo, todas ellas calculadas al nivel M06/Def2TZVP. Una multiplicidad de 5 genera una frecuencia imaginaria en el complejo de Mn(I), mientras que no fue posible hacer converger al complejo de N(II) con una multiplicidad de 3. Como se observa, en los tres casos la multiplicidad de 1 da lugar a menores valores de G y E, por lo que todos los complejos fueron optimizados con una multiplicidad de 1.

Tabla 4.1: G y E en kcal/mol de las multiplicidades ensayadas para los tres complejos donde el fenalenuro se encuentra sin sustituyentes, determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP.)

Mul	MnPn		NiPn		TiPn	
	G	E	G	E	G	E
1	-1249624.508	-1249596.158	-1381865.352	-1381838.596	-1110665.910	-1110636.216
3	-1249612.526	-1249582.056	-	-	-1110658.840	-1110628.788
5	-	-	-1381805.456	-1381777.402	-1110644.133	-1110610.529

Los datos geométricos evaluados en los sistemas fueron las longitudes de enlace M-C, el ángulo diedro **D 9b,9a,1,2** y la piramidalización. Ésta última se refiere a la distancia que existe entre un plano de la molécula (formado por 3 átomos) y los átomos de interés que salen del plano, todo ello se obtuvo mediante el software Mercury 3.8. [55] El plano empleado en el presente trabajo está conformado por los carbonos **3a,6a** y **9a** (Figura 4.2 a) y b)), ya que este plano es que contiene en su mayoría los átomos que conforman el fenalenuro. Posteriormente, con la ecuación 4.1, se determinaron los ángulos ( $\theta$ ) formados entre el plano y los átomos que se salen de éste (C1, C2 y C3). En la Figura 4.2 c) se muestra un esquema del ángulo  $\theta$  formado entre el plano y el átomo C1.

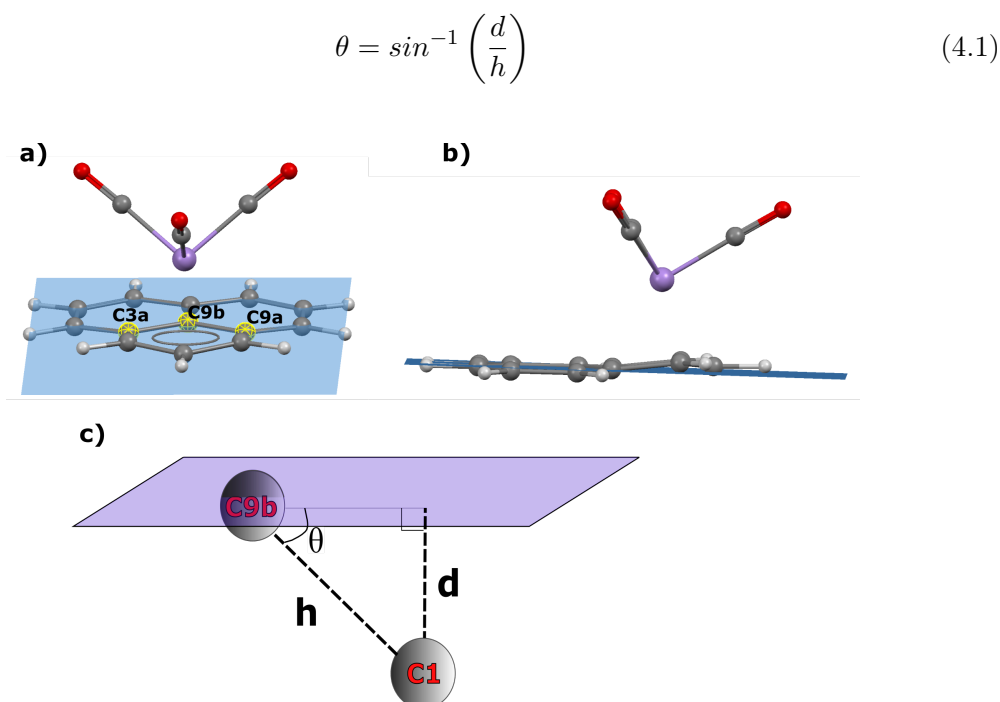


Figura 4.2: a) Vista frontal del plano C3a,C9b,C9a, b) vista lateral del plano del complejo MnPn y c) esquema del ángulo  $\theta$  formado entre el plano y el átomo C1.

Se determinó el costo energético de cambio de hapticidad en los complejos que contienen el anión Pn sin sustituyentes únicamente con el funcional M06. Ello se realizó mediante una exploración de la superficie de energía potencial (PES), que consiste en evaluaciones de energía de un solo punto sobre un grid rectangular que involucra coordenadas internas seleccionadas, en este caso la coordenada interna seleccionada fue el ángulo de enlace entre los átomos C6a, C2 y M, donde M es Mn(I), Ni(II) o Ti(II).

II) Se determinó el mecanismo más probable de los equilibrios haptotrópicos para los sistemas más estables de los iones Mn(I) y Ni(II).

En este paso los cálculos se llevaron a cabo con el nivel de teoría M06/Def2TZVP a 298.15 K, misma temperatura empleada por Oprunenko. [18, 23, 56, 57] Para comprobar que realmente los estados de transición encontrados conectan hacia los reactivos y productos se realizaron cálculos IRC (coordenada de reacción intrínseca).

Se realizó la búsqueda de estados de transición en los tres sitios que se muestran en la imagen 4.3. La propuesta de estos sitios se efectuó considerando lo reportado anteriormente

por Jiménez-Halla y colaboradores, [12] quienes encontraron dos estados de transición cercanos a las posiciones TS-I y TS-II, mientras que en su caso la posición TS-III es un intermediario. Ellos llevaron a cabo su estudio con el funcional B3LYP y las bases 6-31G(d,p) para los átomos C, O y H, mientras que para Cr la base de Wachters con polarización.

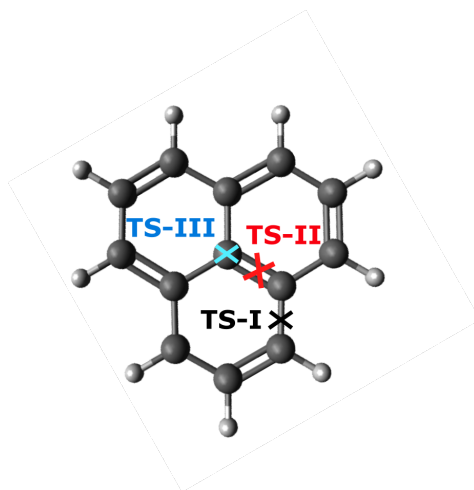


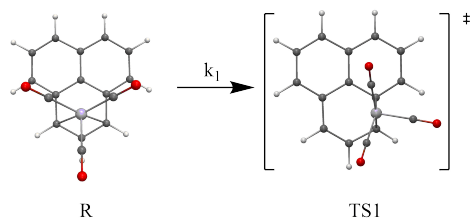
Figura 4.3: Sitios de búsqueda de estados de transición.

Después de obtener las energías de activación de los equilibrios se procedió a determinar las constantes de rapidez empleando la ecuación de la teoría del estado de transición (4.2).

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp \left( -\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad (4.2)$$

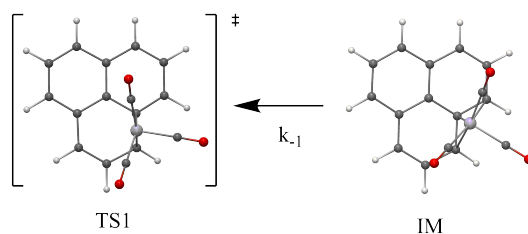
Donde  $k_B$  y  $h$  son las constantes de Boltzman y Planck, respectivamente,  $\Delta G^\ddagger$  es la energía libre de Gibbs de activación ( $G_{TS} - G_{reactivos}$ ) y  $\kappa$  es la corrección por efecto túnel, la cual es considerada igual a 1 en el presente trabajo, ya que la migración implica el movimiento del metal con toda su esfera coordinante de ligantes auxiliares.

Las constantes de rapidez calculadas fueron  $k_1$ ,  $k_{-1}$  y  $k_2$  y estas están relacionadas con los siguientes pasos de la migración: *i*) El primer paso va del reactivo (R) al primer estado de transición (TS1)



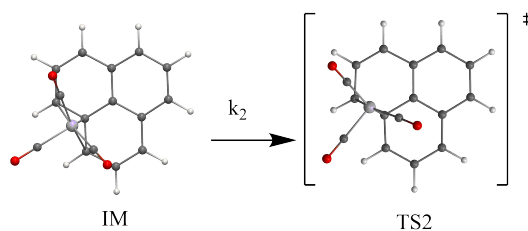
Entonces el  $\Delta G_1^\ddagger$  es igual a  $G_{TS1} - G_R$ .

*ii)* Como paso inverso se consideró la formación del primer estado de transición (TS1) a partir del intermediario (IM)



Donde el  $\Delta G_{-1}^\ddagger$  es igual a  $G_{TS1} - G_{IM}$ .

Y por último, *iii)* El paso que va del intermediario (IM) al segundo estado de transición (TS2)



Donde el  $\Delta G_2^\ddagger$  es igual a  $G_{TS2} - G_{IM}$

**III)** Con la finalidad de conocer la interacción M-C de los sistemas en estudio, se llevó a cabo un análisis de la densidad electrónica empleando la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, se calcularon cargas atómicas ( $q(A)$ ) y los índices de deslocalización electrónica ( $\delta(A,B)$ ). Para ello, se empleó el programa AIMAll. [58] Los mapas de contornos y las isosuperficies 3D del laplaciano de la densidad se visualizaron mediante el programa PARAVIEW 4.2.0. [59]

se definió la hapticidad de los sistemas mediante un valor límite de  $\delta(A,B)$ , este valor límite puede determinarse con las siguientes ecuaciones:

$$\delta(A,B)_{lim1} = \bar{\delta}(A,B) - \frac{1}{2}\bar{\delta}(A,B) \quad (4.3)$$

$$\delta(A,B)_{lim2} = \bar{\delta}(A,B) - \frac{1}{3}\bar{\delta}(A,B) \quad (4.4)$$

donde  $\bar{\delta}(A,B)$  es el promedio de los  $\delta(A,B)$  correspondientes a las interacciones más cercanas. En el caso del complejo MnPn se promediaron los seis valores de  $\delta(A,B)$  correspondientes al anillo bencenoide interactuante (Figura 4.4 ). Para el caso de los estados de transición, el promedio de  $\delta(A,B)$  corresponde a las interacciones más cercanas, en la Figura 4.4 b) se encuentra la estructura de MnPn-TS1, donde los átomos numerados son considerados para obtener el promedio del índice, para TS1 se emplearon los átomos C2, C1, C9a y C9, mientras que para TS2 fueron los átomos C1, C9a, C9 y C8, dando un total de 4 átomos. Del mismo modo, para los intermediarios se promedian los valores de  $\delta(A,B)$  relacionados con las interacciones más cercanas, que corresponden a los átomos C1, C9b, C9a y C9. Se siguió el mismo procedimiento de selección para los complejos de NiPn, solo en el caso de los TS y del IM se consideraron solo los átomos C1, C9 y C9a.

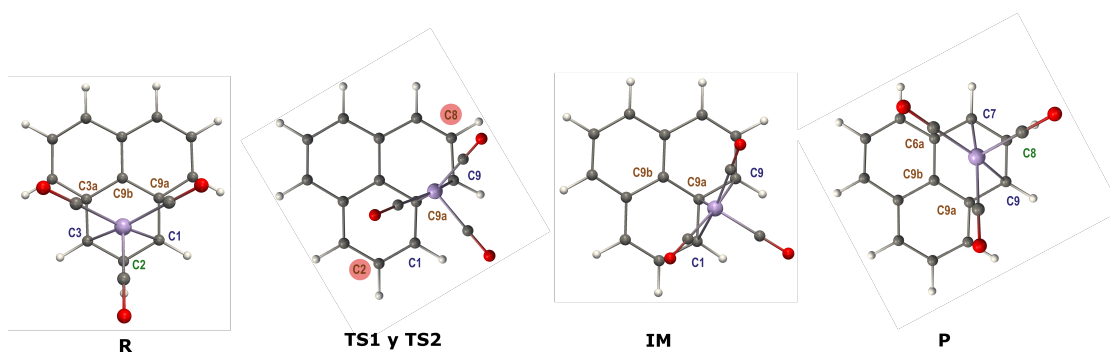


Figura 4.4: Carbonos considerados para el promedio del índice de deslocalización electrónica ( $\bar{\delta}(A,B)$ ).

## Capítulo 5

# Resultados y discusión

### 5.1. Datos geométricos

Los datos geométricos evaluados en los complejos en estudio fueron la longitud de enlace M-C, el ángulo diedro en el anillo coordinante del fenalenuro y la piramidalización de los átomos C1, C2 y C3, con la finalidad de conocer qué tanto afecta estructuralmente **i)** la presencia del fragmento organometálico y **ii)** la funcionalización del ligante. Todo el análisis se llevó a cabo mediante los funcionales M06 y PBE0, en conjunto con la base Def2TZVP.

Las tablas y la mayor parte del análisis de estos datos se encuentra en el Apéndice B. A continuación se presenta un resumen de las características observadas en los complejos de Mn(I), Ni(II) y Ti(II).

#### 5.1.1. Complejos de Mn(I)

El fenaleno aniónico (fenalenuro) es un sistema plano, que es distorsionado al introducir el fragmento organometálico  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ ; el anillo que interacciona con el ión Mn(I) se dobla ligeramente, se observa una mayor piramidalización en los átomos C1 y C3 que en C2. Las longitudes de enlace M-C indican una hapticidad cercana a seis. Se observa la misma tendencia entre ambos funcionales y no hay una diferencia significativa entre los valores.



Al funcionalizar el ligante con sustituyentes de distinta naturaleza electrónica; el hidroxilo (-OH), un fuerte electrodonador  $\pi$  y electroatractor  $\sigma$ , el fluor (-F); un electrodonador  $\pi$  débil y fuerte electroatractor  $\sigma$ , el metilo (-CH<sub>3</sub>), un electroatractor  $\sigma$  y el grupo nitrilo (-CN), un fuerte electroatractor  $\pi$  y electroatractor  $\sigma$ , se observó lo siguiente:

Los ángulos diedro aumentan en presencia de los sustituyentes empleados, siendo el -CN el que da lugar a menores valores. La sustitución en posición 5 da lugar a complejos con menor valor de ángulo diedro **D 9b,9a,1,2**. Respecto a la piramidalización, se observa una tendencia, es mayor en C1 y C3 y menor en C2. Esta tendencia no siempre concuerda con el ángulo diedro determinado, observando menores valores en los complejos Mn4R con R igual a -F o -OH) y en los complejos Mn5R, con R igual a -CN y -CH<sub>3</sub>.

Respecto a los complejos tri-funcionalizados, el complejo Mn258R presenta un menor ángulo diedro que Mn147R, donde R es igual a -F, -OH o CH<sub>3</sub>, mientras que el grupo -CN, no genera una diferencia significativa en los ángulos diedro de los conformeros. La piramidalización es menor en Mn147R con R = -F o -OH, y mayor en Mn147R cuando R es igual a -CN o -CH<sub>3</sub>. Las longitudes de enlace no presentan variaciones importantes.

En todos los casos anteriores se observa una preferencia de hapticidad cercana a 6 y que el funcional PBE0 da lugar a sistemas más planos y con longitudes de enlace que no difieren mucho de M06. En general, los valores de PBE0 son menores que los observados con M06.

### 5.1.2. Complejos de Ni(II)

En este caso, para el complejo sin sustituyentes (NiPn) solo se reportan los datos geométricos obtenidos mediante el funcional M06, puesto que no fue posible eliminar una frecuencia negativa (debida al giro del Cp) con PBE0. El ángulo diedro **D 9b,9a,1,2** de este complejo se dobla 2.3° más que MnPn. La piramidalización es menor en los átomos C1 y C3, mientras que aumenta  $\approx 5^\circ$  en C2, ello respecto a MnPn, lo que indica que en el complejo de Ni(II) hay una mayor distorsión en C2. Las longitudes de enlace M-C indican una hapticidad de 3, misma observada en los complejos de Pt e Yb [35, 36]. Comparando con el complejo MnPn, las distancias de enlace Ni(II) con C1, C2 y C3 son menores, mientras que las distancias Ni(II) con los carbonos puente entre anillos incrementan.

Los sustituyentes -F, -OH y -CN en posición 5 dan lugar a un menor valor en el ángulo

diedro **D 9b,9a,1,2**. En general, el grupo -CN propicia un menor ángulo diedro comparado con los otros sustituyentes. Por otro lado, la piramidalización es menor en Ni5F, Ni1OH y se observan valores similares para los complejos con -CN. El complejo Ni1CH<sub>3</sub> es el que posee un menor ángulo diedro, mientras que los valores de piramidalización son muy similares a los complejos Ni $\alpha$ CN. Las distancias de enlace no muestran ningún cambio relevante al incluir estos sustituyentes.

Los complejos tri-funcionalizados Ni258F, Ni147OH y Ni258CN son aquellos que presentan menores valores de ángulo diedro, mientras que el sustituyente -CH<sub>3</sub> da lugar a ángulos similares en ambos casos. La piramidalización es similar con todos los sustituyentes y las distancias tampoco presentan una variación relevante.

Nuevamente el funcional PBE0 da lugar a menores valores de longitud de enlace que son muy cercanos a los obtenidos mediante M06, pero ahora sobrevalora los ángulos diedro y los valores de piramidalización.

### 5.1.3. Complejos de Ti(II)

Los complejos de Ti(II) presentan un modo de coordinación similar a los de Ni(II), se coordinan  $\eta^3$  (tipo alilo) al fenalenuro. El complejo TiPn presenta un valor de **D 9b,9a,1,2** cercano al complejo MnPn y la tendencia de piramidalización es la misma observada en MnPn, donde los átomos C1 y C2 se piramidalizan en mayor medida respecto a C3. Las longitudes de enlace Ti(II)-C1, C2 y C3 (2.33Å) son mayores que en MnPn y NiPn, sin embargo; las distancias de enlace Ti(II) con C3a, C9b y C9a (2.79, 2.93 y 2.79, respectivamente) son cercanas a las observadas en NiPn y mayores respecto a MnPn.

Los sustituyentes -F y -OH en posición 5 propician un menor valor en el ángulo diedro, mientras que para -CN es la posición 6 y para -CH<sub>3</sub> la posición 1. Respecto a la piramidalización, esta es menor para el átomo C2 en Ti5F, mientras que es nula para C2 en Ti1CH<sub>3</sub>; sin embargo, al igual que los valores de longitudes de enlace, no varían de forma relevante.

La tri-funcionalización del fenalenuro con -F y -OH en Ti258R da lugar a un menor valor de ángulo **D 9b,9a,1,2**, mientras que el sustituyente -CN en Ti147CN da lugar a un menor valor de ángulo **D 9b,9a,1,2**. En cambio, la presencia del metilo no cambian mucho las longitudes de enlace, mientras que se observa un menor ángulo diedro en Ti258CH<sub>3</sub>. La

piramidalización es mayor para C2 en los complejos Ti147F y Ti258CN, mientras que con los sustituyentes -OH y -CH<sub>3</sub> no se observa diferencia entre conformeros.

No se observa una diferencia significativa entre los valores obtenidos mediante ambos funcionales.

La funcionalización del ligante fenalenuro (Pn) muestra un comportamiento similar en los datos geométricos de los sistemas con los sustituyentes -F y -OH. El grupo ciano otorga una mayor planaridad en el fenalenuro, el hecho de que es un grupo electro-atractor  $\pi$  fuerte propicia el acomodo del exceso de carga electrónica del fenalenuro dando lugar sistemas con menor distorsión. Por otro lado el metilo no presenta una tendencia clara, observando que, en su mayoría, la posición 1 es la que genera una menor distorsión en el Pn.

Los complejos de Ni(II) presentan menores longitudes de enlace, denotando una interacción más prominente en ellos. Podríamos asignar una interacción de fuerza media para los complejos de Mn(I) y de fuerza débil para los complejos de Ti(II), ya que estos últimos presentan mayores longitudes de enlace. Es probable que estos valores se vean influenciados por los ligantes secundarios presentes en los sistemas. Por otro lado, en presencia de Ni(II) el ángulo **D 9b,9a,1,2** es mayor, seguido de los complejos de Ti(II) y por último los de Mn(I).

Observamos que no existe diferencia significativa entre los valores obtenidos mediante los funcionales M06 y PBE0, por lo que el análisis energético y la búsqueda del mecanismo más probable de los equilibrios haptotrópicos se llevaron a cabo a nivel M06/Def2TZVP. Del mismo modo, debido a que es poco certero definir la hapticidad de los complejos en estudio de esta manera, se llevará a cabo un análisis topológico de los complejos.

## 5.2. Análisis Energético

Mediante el análisis de los datos geométricos se determinó que los complejos en estudio poseen una hapticidad distinta a 6 y solo en el caso de los sistemas de Mn(I) es posible sugerir una hapticidad de 5 ó 6. Es por esto que se determinó el costo energético del cambio de hapticidad de los complejos metal-fenalenuro que contienen el ligante sin sustituyentes, ello se realizó colocando al fragmento organometálico en el centroide del anillo coordinante. En la Tabla 5.1 se muestran las energías relativas involucradas en este cambio de hapticidad, el cual posee un valor aproximado de 10 kcal/mol.

Tabla 5.1: Coste energético de cambio de hapticidad para los complejos MPn, donde M es Mn(I), Ni(II) o Ti(II).

Complejo	$\eta$	$\Delta E$
MnPn	$\eta^5_o \eta^6 \rightarrow \eta^6_{geo}$	9.15
NiPn	$\eta^3 \rightarrow \eta^6_{geo}$	8.49
TiPn	$\eta^3 \rightarrow \eta^6_{geo}$	11.24

Los sistemas fueron forzados a una hapticidad de 6 geoméricamente hablando, sin embargo, en todos los casos el metal prefiere localizarse en la periferia de los anillos bencenoides, pues en principio es donde se deslocaliza la carga electrónica. Por lo tanto, al forzar los sistemas a una hapticidad de 6 generamos una distorsión importante del fenalenuro, esta puede ser una de las razones de porqué en ninguno de los casos se el fragmento organometálico se sitúa en el centroide del anillo interactuante. En la Figura 5.1 se muestra dicha distorsión.

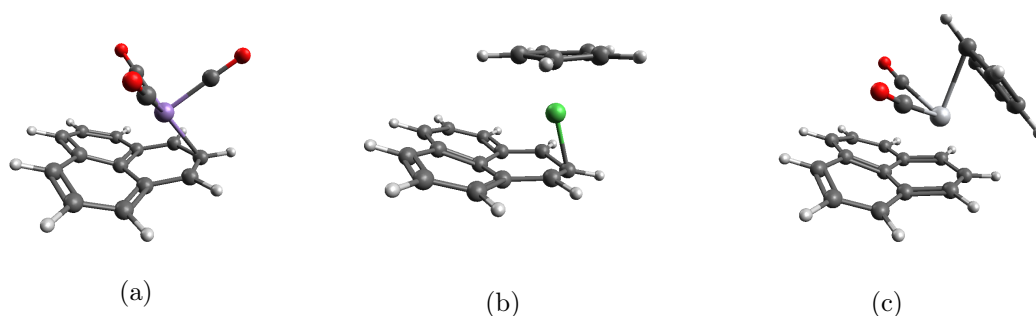


Figura 5.1: Estructuras de los complejos (a) MnPn, (b) NiPn y (c) TiPn con  $\eta^6$  forzada.

Dentro del análisis topológico realizado para los tres complejos sin sustituyentes, no se observa la cantidad de PCE esperados. En el complejo MnPn se esperaban 5 ó 6 PCE, mientras que en los complejos de Ni(II) y Ti(II) 3, observando solo 3 PCE para el primer complejo y un PCE para los otros dos. Este comportamiento de la QTAIM ya se ha observado anteriormente en complejos organometálicos. [60] Por lo tanto se empleó el índice de deslocalización electrónica ( $\delta(A,B)$ ) como un parámetro relacionado con el orden de enlace que podría ser de utilidad para sugerir la hapticidad de los sistemas en estudio.

En la Tabla 5.2 se reportan los valores del  $\delta(A,B)$ , así como su promedio, sus valores límites,  $\delta(A,B)_{lim1}$  y  $\delta(A,B)_{lim2}$  (definidos en las ecuaciones 4.3 y 4.4 ubicadas en la sección de Metodología) y las longitudes de enlace de los complejos sin sustituyentes. En el caso de MnPn, considerando los valores límites,  $\delta(A,B)_{lim1}$  y  $\delta(A,B)_{lim2}$ , es posible asignar una hapticidad de 4 ó 3, el  $\delta(A,B)_{lim2}$  coincide con los átomos en los que se observa un PCE, mientras que el  $\delta(A,B)_{lim1}$  incluye al C9b. El átomo C9b posee una mayor longitud de enlace con Mn(I) y a pesar de ello posee un mayor valor de  $\delta(A,B)$  que los otros átomos puente (C3a y C9a). El complejo MnPn presenta una interacción fuerte  $\eta^3$  con una contribución de los carbonos restantes dando lugar a una hapticidad cuasi 6, misma observada al evaluar las longitudes de enlace.

Por otro lado, la magnitud de  $\delta(A,B)$  y sus valores límites analizados en los complejos NiPn y TiPn indican una hapticidad de 3, lo que concuerda con las longitudes de enlace de estos sistemas. En ambos complejos se observa un solo PCE situado en el C2 ( $C\beta$ ).

Tabla 5.2: Índices de deslocalización electrónica ( $\delta(A,B)$ ) y la hapticidad propuesta para la interacción M-C.

	Parámetro	C1	C2	C3	C3a	C9b	C9a	$\bar{\delta}(A,B)$	$\delta(A,B)_{lim1}$	$\delta(A,B)_{lim2}$	$\eta_1$	$\eta_2$
MnPn	$\bar{\delta}(A,B)$	0.432	0.336	0.432	0.117	0.151	0.117	0.264	0.132	0.176	4	3
	r M-C	2.15	2.12	2.15	2.48	2.53	2.48					
NiPn	$\bar{\delta}(A,B)$	0.590	0.509	0.589	0.059	0.032	0.059	0.306	0.153	0.204	3	3
	r M-C	2.03	1.93	2.04	2.80	3.11	2.79					
TiPn	$\bar{\delta}(A,B)$	0.318	0.266	0.318	0.053	0.060	0.063	0.180	0.090	0.120	3	3
	r M-C	2.33	2.33	2.33	2.79	2.93	2.79					

En el caso del complejo NiPn se observa una mayor magnitud de  $\delta(A,B)$  y longitudes de enlace Ni-C1, C2 y C3 más cortas que en los otros dos complejos, indicando una interacción más fuerte Ni-C. Recordando la discusión de los datos geométricos en la sección anterior, es necesario resaltar que aunque el complejo NiPn presenta una mayor piramidalización

en C2 y un mayor valor de ángulo diedro **D 9b,9a,1,2**, es el que posee un PCE con C2 con valores mayores de  $\delta(A,B)$  y cabe destacar que los ligantes auxiliares juegan un papel importante en la magnitud de  $\delta(A,B)$ .

El índice de deslocalización electrónica en MnPn y TiPn posee una magnitud similar para los átomos C1, C2 y C3, la diferencia se encuentra en la interacción del ion metálico con C3a, C9b y C9a, pues como lo sugieren los valores de  $\delta(A,B)$ , esta es más fuerte para el caso del ion Mn(I) y más débil para TiPn, último que presenta una mayor pérdida de la planaridad del anillo de fenalenuro que se genera al coordinarse al Ti(II), por lo que claramente puede clasificarse como un complejo  $\eta^3$ .

Posteriormente, con la finalidad de determinar cuáles sistemas mono-funcionalizados son los más estables, se llevó a cabo una comparación energética de los sistemas en estudio. A continuación se muestra una imagen con la numeración que se empleó en el presente trabajo, misma que se encuentra en la Sección 4 (Capítulo de Metodología).

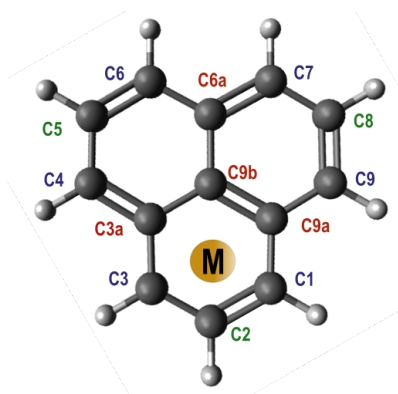


Figura 5.2: Numeración a seguir para las mono y tri-funcionalizaciones.

En la Tabla 5.3 se presentan las energías libres de Gibbs relativas de los complejos en estudio, donde el cero es asignado al complejo que posee la funcionalización en posición 5. Los valores de  $\Delta G$  negativos, implican que la posición relacionada es más estable que el complejo M5R.

Tabla 5.3: Energías relativas (kcal/mol) de los complejos mono-funcionalizados de Mn(I), Ni(II) y Ti(II).

Metal	Posición	Sustituyentes			
		F	OH	CN	CH3
Mn	1	4.63	4.80	0.03	0.93
	2	1.86	0.91	3.36	-0.44
	4	2.23	2.12	-3.01	1.37
	5	0.00	0.00	0.00	0.00
	6	1.70	2.22	-2.38	1.30
	Ni	1	2.75	3.06	-0.06
2		3.14	1.29	0.96	-1.07
4		1.56	1.17	-1.57	1.38
5		0.00	0.00	0.00	0.00
6		0.67	0.55	-1.34	0.74
Ti		1	4.69	4.39	-2.83
	2	2.83	2.02	0.61	1.35
	4	1.57	1.94	-3.38	0.77
	5	0.00	0.00	0.00	0.00
	6	1.55	2.35	-2.19	1.17

Se presenta la misma tendencia de estabilidad para los tres iones metálicos. En los complejos sustituidos con -F y -OH, la posición 5 otorga una mayor estabilidad, mientras que el grupo funcional ciano en posición 4 da lugar al isómero más estable. En ambos casos los isómeros más estables son aquellos donde el fragmento organometálico se coordina al anillo menos sustituido, lo que concuerda con lo observado por Jiménez-Halla. [12] Por otro lado, la sustitución del metilo en posición 5 para Ti(II) da lugar al conformero más estable, pero para Ni(II) y Mn(I) es aquel que tiene el sustituyente en posición 2, contrario a lo reportado por Jiménez-Halla. Esto denota que el sustituyente tiene un efecto importante sobre la estabilidad de los complejos y la preferencia de coordinación.

Los conformeros de  $Mn\mathbf{x}F$  presentan una diferencia energética de 1.70 a 4.63 kcal/mol (Mn6F y Mn1F respectivamente) con respecto al conformero Mn5F. Los complejos de  $Ni\mathbf{x}F$  difieren desde 0.67 hasta 3.14 kcal/mol, siendo la posición 2 la que genera una mayor diferencia energética y el complejo Ni6F es cuasi isoenergético con Ni5F. Los sistemas de  $Ti\mathbf{x}F$  presentan diferencias de 1.55 a 4.69 kcal/mol, siendo la posición 1 la que otorga una mayor diferencia energética, mientras que, nuevamente es la posición 6 la que da lugar a una menor diferencia.

El sistema sustituido con -OH menos estable es M1OH para los tres iones metálicos. En el caso de Mn(I) el conformero Mn2OH presenta 0.91 kcal/mol de diferencia respecto a Mn5OH. Los complejos de Ni(II) presentan menores diferencias, de 0.55, 1.17 y 1.74 kcal/mol en las posiciones 6, 4 y 2, respectivamente. Para los complejos de Ti(II) la menor diferencia es de 1.94 kcal/mol y corresponde al complejo Ti4OH. Todas estas diferencias son cercanas a la precisión química (1 kcal/mol), lo que indica que no hay una posición preferencial marcada.

Al incluir el grupo ciano, el conformero más estable es M4CN para los tres iones metálicos. Para Mn(I) las posiciones que otorgan una mayor estabilidad son 4 y 6, posiciones correspondientes a los carbonos  $\alpha$ . La interacción del Ni(II) con el fenalenuro da lugar a conformeros similares energéticamente hablando, donde parece ser indistinto en que posición se encuentre el sustituyente. Para Ti(II) las posiciones 4, 1 y 6 dan lugar a sistemas más estables. Tanto en los conformeros de Mn(I) como en los de Ti(II) se observa que el sistema con el centro metálico coordinado al anillo menos sustituido es el más estable. En la Figura 5.3 se presenta la estructura química del complejo Ti4CN.

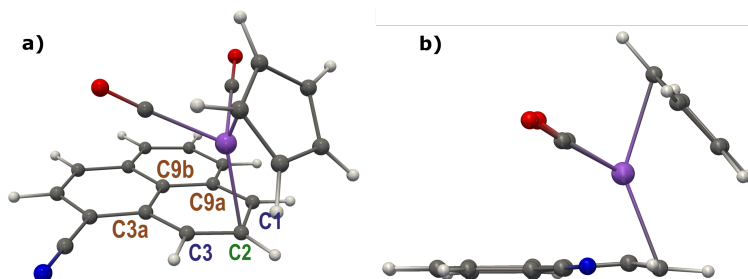


Figura 5.3: a) Vista frontal y b) lateral de la estructura del complejo Ti4CN.

La presencia del metilo en los complejos genera estabilidades que se salen de las tendencias observadas con los otros sustituyentes, este comportamiento también se presenta en los datos geométricos, donde los complejos con el metilo en posición 1 son los que presentan una menor piramidalización. Regresando al tema de la estabilidad, la posición 2 otorga mayor estabilidad para Mn(I) y Ni(II), mientras que para Ti(II) la posición 5 otorga una mayor estabilidad. Sin embargo, las diferencias energéticas entre conformeros de los tres iones metálicos se encuentran cerca de la precisión química, por lo que no es posible hablar de una preferencia.



Observamos una tendencia clara, donde al funcionalizar los sistemas con -F y -OH es la posición 5 la que exhibe una mayor estabilización, en contraste, el grupo ciano en posición 4 favorece la estabilidad de los complejos. El metilo es un sustituyente que no favorece una posición sobre las demás. Por otro lado, se observa que el ion Ni(II) posee un mayor número de conformeros con menores diferencias energéticas. Esto puede deberse a que la naturaleza del ligante auxiliar (Cp) es similar a la del fenalenuro, dando lugar a una mayor deslocalización electrónica en todo el sistema.

Esta tendencia observada es independiente de la naturaleza de los ligantes auxiliares empleados, aunque una variación de estos últimos podría modificar la magnitud de los datos geométricos analizados, del  $\delta(A,B)$  y de las energías de los sistemas, pero se esperaría que la tendencia se respetara.

Del mismo modo, se realizó el análisis energético de los complejos tri-funcionalizados, en la Tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos. Para los tres iones metálicos en estudio existe una preferencia sobre las posiciones 2, 5 y 8 con los sustituyentes -F, -OH y CH<sub>3</sub>, en cambio con -CN se prefieren las posiciones 1, 4 y 7.

Tabla 5.4: Energías relativas (kcal/mol) de los complejos tri-funcionalizados de Mn(I), Ni(II) y Ti(II).

Metal	Posición	Sustituyentes			
		F	OH	CN	CH <sub>3</sub>
Mn	2,5,8	0.00	0.00	0.00	0.00
	1,4,7	6.37	8.03	-7.90	3.66
Ni	2,5,8	0.00	0.00	0.00	0.00
	1,4,7	0.74	1.22	-4.43	3.43
Ti	2,5,8	0.00	0.00	0.00	0.00
	1,4,7	5.10	7.66	-8.24	1.39

Como se mencionó anteriormente en la Sección 5.1, el grupo ciano posee una tendencia inversa a la observada con -F y -OH, esto es debido a la capacidad que tiene de estabilizar la carga negativa del fenalenuro, donde participan sus orbitales  $\pi$  y recordando que los orbitales HOMO del fenalenuro se localizan en los 6 carbonos  $\alpha$  (Figura 1.8), los sistemas más estables serán aquellos donde el -CN se sitúe en las posiciones 1, 4 y 7.

En vista de que los complejos de Ti(II) se comportan de forma similar a los complejos de Mn(I), que la hapticidad es de 3, igual a la observada en los complejos de Ni(II) y que

posee valores de  $\delta(A,B)$  que indican una interacción de fuerza o intensidad intermedia, el estudio de los equilibrios haptotrópicos se efectuó únicamente con los iones Mn(I) y Ni(II). Los sistemas M5F, M5OH y M4CN fueron seleccionados como los complejos de los que se partirá para la propuesta del mecanismo de IRHR.

### 5.3. Equilibrios haptotrópicos y análisis topológico de la densidad

#### 5.3.1. Complejos con el fenalenuro sin sustituyentes

En primer lugar se estudiaron los reordenamientos haptotrópicos inter-anillo (IRHR) para los complejos MnPn y NiPn, equilibrio 1 y equilibrio 2, respectivamente (Figura 5.4).

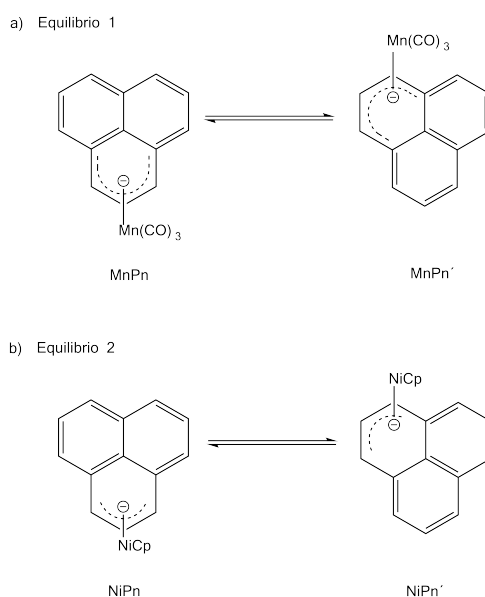


Figura 5.4: Equilibrios haptotrópicos 1 y 2.

En la Figura 5.5 se muestra tanto el perfil energético de los equilibrios 1 y 2 como las estructuras involucradas en el reordenamiento haptotrópico inter-anillo (IRHR). En el transcurso de estas migraciones degeneradas nos encontramos con dos estados de transición y un intermediario. Solo para NiPn se encontró un tercer estado de transición (TS3) con una  $\Delta G^\ddagger = 46.03$  kcal/mol, donde el fragmento organometálico se encuentra sobre el vértice central y oscila entre el intermediario (Figura 5.6).

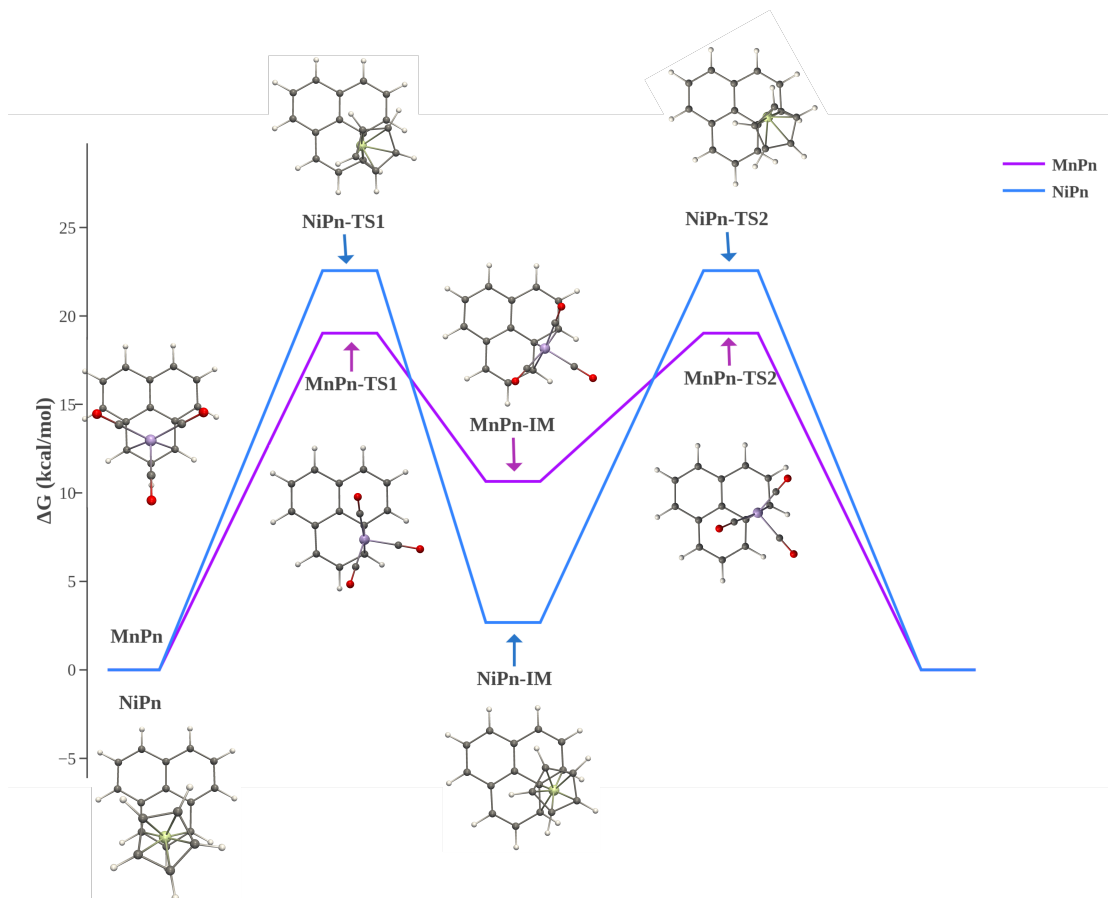


Figura 5.5: Perfil energético de los equilibrios 1 y 2.

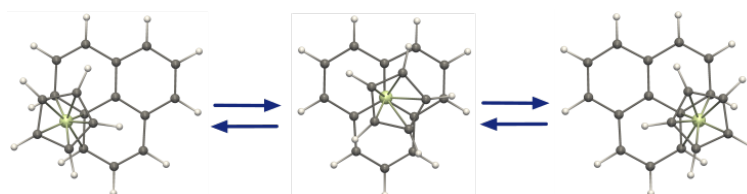


Figura 5.6: Estructura química del tercer estado de transición del complejo NiPn.

En la siguiente tabla se reportan los valores de las energías libres de Gibbs relativas a los reactivos de los equilibrios 1 y 2.

Tabla 5.5: Energías relativas (kcal/mol) de los equilibrios 1 y 2.

Equilibrio	$\Delta G$					Constantes ( $s^{-1}$ )		
	R	TS1	IM	TS2	P	$k_1$	$k_{-1}$	$k_2$
1	0.00	19.03	10.65	19.03	0.00	$6.817 \times 10^{-2}$	$4.401 \times 10^6$	$4.401 \times 10^6$
2	0.00	22.56	2.68	22.56	0.00	$1.767 \times 10^{-4}$	$1.644 \times 10^{-2}$	$1.644 \times 10^{-2}$

En general, las barreras energéticas son mayores para el equilibrio 2 (NiPn) que en el caso de MnPn (equilibrio 1), indicando una interacción más fuerte Ni-C que Mn-C. Lo que correlaciona con los valores de  $\delta(A,B)$  reportados en la Tabla 5.2, pues son mayores en NiPn. El equilibrio del complejo NiPn posee un intermediario de baja energía, por lo que probablemente pueda analizarse mediante RMN- $^1\text{H}$  dinámica. En ambos equilibrios las constantes de rapidez  $k_{-1}$  y  $k_2$  son mayores que  $k_1$ , indicando que los dos últimos procesos son rápidos y que el primer paso es el más lento.

En el caso del equilibrio 1, la interconversión del intermediario (MnPn-IM) al primer estado de transición (MnPn-TS1) ocurre más rápido que la formación de este último. Esto también se observa para NiPn. Al comparar con las constantes de rapidez que reportan Oprunenko y colaboradores para complejos de naftaleno monosustituídos, [19] observamos que las constantes obtenidas en el presente trabajo son mayores, lo que en principio, implica que los equilibrios M-fenalenuro son más rápidos.

En el transcurso de estos equilibrios se observa un cambio en la hapticidad, por lo que para comprender la naturaleza de coordinación del fenalenuro con los iones metálicos, se llevó a cabo un análisis topológico de la densidad de estas estructuras. En la Tabla 5.6 se reportan los valores del  $\delta(A,B)$ , así como su promedio, sus valores límites,  $\delta(A,B)_{lim1}$  y  $\delta(A,B)_{lim2}$  (ecuaciones 4.3 y 4.4, Sección de Metodología), las longitudes de enlace y las  $q(A)$  de Bader correspondientes a cada estructura implicada en la migración. Las celdas que se han dejado en blanco corresponden a interacciones M-C lejanas, lo que da lugar a valores pequeños de  $\delta(A,B)$ , por lo que se omitieron.

En el caso del complejo MnPn se observan solo 3 PCE, pero los valores límite de  $\delta(A,B)$  indican una hapticidad de 3 ó 4. El complejo MnPn se encuentra en un caso límite, pues como se mencionó anteriormente, el valor de  $\delta(A,B)_{lim1}$  considera importante la interacción Mn-C9b, la cual posee la mayor longitud de enlace en el complejo. Mientras que los átomos C3a y C9b no se consideran enlazados al metal debido a que los valores de  $\delta(A,B)$  son menores a  $\delta(A,B)_{lim1}$  y  $\delta(A,B)_{lim2}$ . Los valores de las cargas atómicas son mayores en los átomos C1 y C3; sin embargo, no se observan diferencias considerables.

En los mapas de contornos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  correspondientes a MnPn (Figura 5.7) se observa una retodonación en el sistema, donde el átomo C3 (y C1 por simetría), posee una zona de CC que se direcciona a una zona de DC del ion metálico (Figura 5.7 **a**)), lo que concuerda

con sus cargas atómicas, pues son las más negativas en el anillo coordinante. En la Figura 5.7 a) se han colocado dos flechas azules, donde la punta siempre señala las zonas de deficiencia de carga, lo que resalta lo descrito anteriormente.

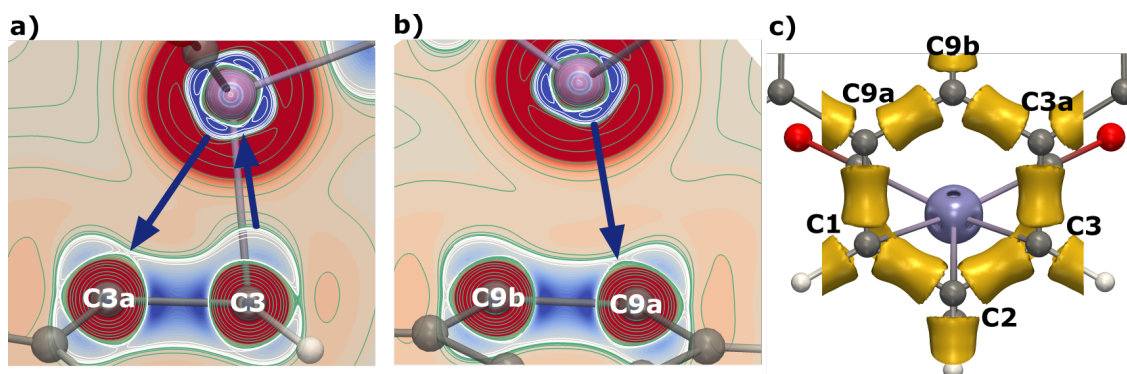


Figura 5.7: Mapa de contornos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  de los átomos a) C3aC3Mn b) C9aC9bMn, donde las líneas de contorno positivas (verdes) se trazaron a  $0, N \times 10^{-4}, N \times 10^{-3}, N \times 10^{\pm 1}, N \times 10^0$  y  $N \times 10^{+2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , mientras que las líneas de contorno negativas (blancas) se trazaron a  $-N \times 10^{-4}, -N \times 10^{-3}, -N \times 10^1, -N \times 10^0$  y  $-N \times 10^{\pm 2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , con  $N = 2, 4, 8$ . El código de color empleado fue  $\geq 1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (azul),  $0.0$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (blanco) y  $\leq -1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (rojo), y c) la isosuperficie 3D del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  del complejo **MnPn**, donde las isosuperficies empleadas fueron: Mn(I) =  $-10$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , y de  $-0.2$  e  $\text{bohr}^{-5}$  para el anillo coordinante.

Los carbonos C3a y C9a reciben densidad electrónica del Mn(I), puesto que una zona de CC del metal se direcciona a una zona de DC de estos átomos (Figura 5.7 b)). Existe una ligera acumulación de densidad de carga sobre el C9b, la cual se direcciona a un hueco de DC del Mn(I), lo que sugiere una interacción  $\eta^3$  fuerte entre los carbonos de la periferia y Mn(I) y una interacción débil con los carbonos puente.

En la isosuperficie 3D del laplaciano que se muestra en la Figura 5.7 c) se observa lo descrito anteriormente, donde las acumulaciones de carga se caracterizan por tener una isosuperficie continua sobre los átomos de carbono del anillo, en este caso son C1 y C3 los que presentan una CC. Los átomos desprovistos de carga no poseen dicha continuidad, observando un hueco en la isosuperficie, tal es el caso de los átomos C2, C3a, C9b y C9a.



La isosuperficie de Mn(I) tiene una forma cúbica, donde los sitios deficientes de carga o sitios ácidos de Lewis se sitúan en las caras de este poliedro, mientras que los sitios básicos o de acumulación de carga se sitúan en los vértices y en algunas ocasiones cerca de las aristas. Entonces las zonas de CC de C1 y C3 se direccionan hacia dos caras de la isosuperficie del metal, mientras que una zona de CC del metal (ubicada en el vértice de la isosuperficie) se direcciona hacia un sitio de DC en C2.

Cabe destacar que el análisis de las isosuperficies del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  es visual, no se realizó el cálculo de los puntos críticos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ .

La estructura MnPn-TS1 posee solo un PCE (Mn-C9); sin embargo, los parámetros evaluados indican una hapticidad de 2 ó 3. Los mapas de contornos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  muestran una zona de CC en C9, átomo que posee la carga más negativa. Mientras que C9a recibe densidad del metal, como se observa en la Figura 5.8 a. Una tercera interacción es Mn-C1 que posee una longitud de enlace de 2.73 Å, que es mayor que Mn-C8 (2.63 Å) y a pesar de que el átomo C1 no posee acumulación de carga, no hay una zona de CC en Mn(I) que apunte a C1 (Figura 5.8 b)). Entonces la interacción Mn-C1 definida como importante porque se encuentra dentro del valor de  $\delta(A,B)_{lim1}$ , no concuerda con lo observado en la isosuperficie 3D del complejo.

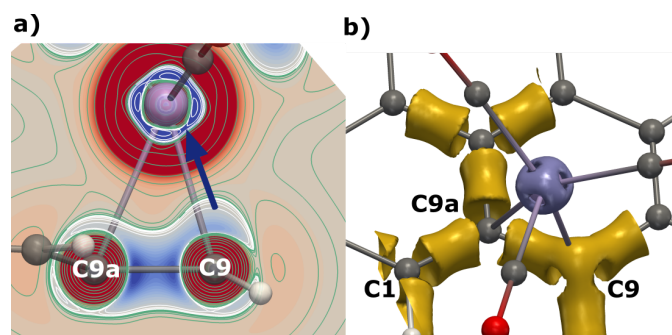


Figura 5.8: Mapa de contornos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  de los átomos **a)** C9aC1Mn, donde las líneas de contorno positivas (verdes) se trazaron a  $0, N \times 10^{-4}, N \times 10^{-3}, N \times 10^{\pm 1}, N \times 10^0$  y  $N \times 10^{+2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , mientras que las líneas de contorno negativas (blancas) se trazaron a  $-N \times 10^{-4}, -N \times 10^{-3}, -N \times 10^1, -N \times 10^0$  y  $-N \times 10^{\pm 2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , con  $N = 2, 4, 8$ . El código de color empleado fue  $\geq 1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (azul),  $0.0$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (blanco) y  $\leq -1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (rojo), y **b)** la isosuperficie 3D del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  del sistema **MnPn-TS1**, donde las isosuperficies empleadas fueron: Mn(I) =  $-10$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , y de  $-0.2$  e  $\text{bohr}^{-5}$  para el anillo coordinante.

El intermediario del equilibrio 1 (MnPn-IM) también posee solo un PCE, mientras que los datos evaluados indican una hapticidad de 3, donde existe una mayor interacción con C9a, evidenciada por la magnitud de  $\delta(A,B)$ . Del mismo modo, esta hapticidad concuerda con lo observado en los mapas de contornos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , siendo los carbonos 1 y 9 los que donan densidad de carga a un sitio ácido del Mn(I), mientras que en la imagen de la isosuperficie 3D del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  C9a recibe densidad de carga del centro metálico (Figura 5.9 c)).

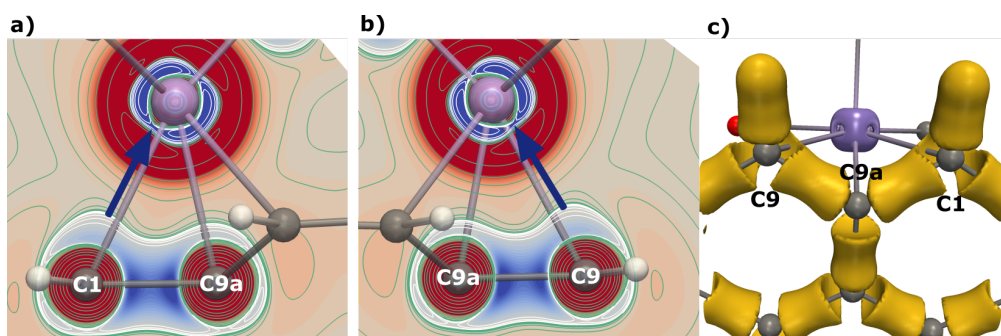


Figura 5.9: Mapa de contornos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  de los átomos **a)** C1C9aMn, **b)** C9aC9Mn, donde las líneas de contorno positivas (verdes) se trazaron a  $0, N \times 10^{-4}, N \times 10^{-3}, N \times 10^{\pm 1}, N \times 10^0$  y  $N \times 10^{+2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , mientras que las líneas de contorno negativas (blancas) se trazaron a  $-N \times 10^{-4}, -N \times 10^{-3}, -N \times 10^1, -N \times 10^0$  y  $-N \times 10^{\pm 2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , con  $N = 2, 4, 8$ . El código de color empleado fue  $\geq 1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (azul),  $0, 0$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (blanco) y  $\leq -1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (rojo), y **c)** la isosuperficie 3D del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  del sistema **MnPn-IM**, donde las isosuperficies empleadas fueron: Mn(I) =  $-10$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , y de  $-0.2$  e  $\text{bohr}^{-5}$  para el anillo coordinante.

El segundo estado de transición y el producto de este reordenamiento son simétricos a MnPn-TS1 y MnPn, respectivamente.

El análisis topológico del complejo NiPn muestra solo un PCE, pero los parámetros que se encuentran en la Tabla 5.6 y los mapas de contornos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  sugieren una hapticidad de 3, donde los carbonos 1 y 3 donan densidad de carga al centro metálico, mientras que C2 recibe densidad (Figura 5.10 **a)**). Las isosuperficies en el plano **b)** (Figura 5.10) muestran una diferencia con respecto al complejo MnPn, los carbonos puente en también presentan zonas de DC y las isosuperficies correspondientes a la acumulación de carga (líneas de color blanco) adquieren una forma elipsoidal, es decir, existe una mayor localización de densidad en los carbonos puente que no participan en la coordinación con el metal. Como se observa en la Figura 5.10 **c)**, los sitios ácidos del metal también se sitúan sobre las caras del poliedro. Respecto al ligante se observa una continuidad de su isosuperficie sobre los átomos C1 y C3, esta concentración de carga se encuentra dirigida hacia dos sitios ácidos



del metal, por otro lado una arista o vértice de la isosuperficie de Ni(II) se direcciona hacia el átomo C2, que está deficiente de carga de densidad.

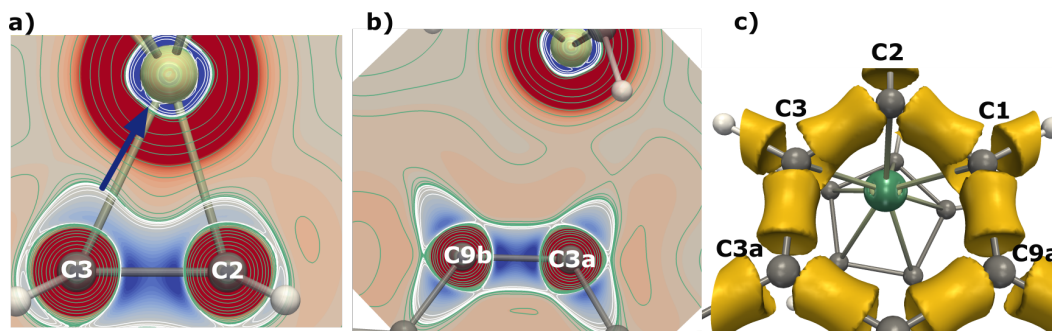


Figura 5.10: Mapa de contornos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  de los átomos **a)** C3C2Ni, **b)** C9bC3aNi, donde las líneas de contorno positivas (verdes) se trazaron a  $0, N \times 10^{-4}, N \times 10^{-3}, N \times 10^{\pm 1}, N \times 10^0$  y  $N \times 10^{+2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , mientras que las líneas de contorno negativas (blancas) se trazaron a  $-N \times 10^{-4}, -N \times 10^{-3}, -N \times 10^1, -N \times 10^0$  y  $-N \times 10^{\pm 2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , con  $N = 2, 4, 8$ . El código de color empleado fue  $\geq 1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (azul),  $0.0$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (blanco) y  $\leq -1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (rojo), y **c)** la isosuperficie 3D del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  del sistema **NiPn**, donde las isosuperficies empleadas fueron: Ni(II) =  $-32$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , y de  $-0.2$  e  $\text{bohr}^{-5}$  para el anillo coordinante.

La topología de NiPn-TS1 indica la existencia de un solo PCE, del mismo modo, los mapas de contornos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  sugieren una hapticidad de 1, siendo el C1 el que dona densidad y el que presenta una menor longitud de enlace M-C; sin embargo los datos evaluados (Tabla 5.6) indican una hapticidad de 2 ó 3.

El intermediario del equilibrio 2 se comporta de forma similar a MnPn-IM, donde los datos evaluados (Tabla 5.6) sugieren una hapticidad de 3. Los átomos C1 y C9 donan densidad mientras que C9a la recibe. Este intermediario posee mayores índices de deslocalización electrónica que su análogo en el equilibrio 1 (MnPn-IM).

El tercer estado de transición presenta un PCE, mientras que los valores límites de los índices de deslocalización sugieren una hapticidad de 3. Los mapas de contornos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  no muestran una interacción  $\text{CC} \rightarrow \text{DC}$  y la isosuperficie 3D de ésta indica que el ion metálico dona densidad al átomo centroide del fenalenuro, el cual no se encuentra desprovisto de densidad de carga (Figura 5.11). Tanto el producto como la estructura inicial de este estado de transición corresponde a NiPn-IM y el hecho de que la barrera energética sea grande (46.03 kcal/mol) indican que es poco probable que el equilibrio haptotrópico se dé por esta vía.

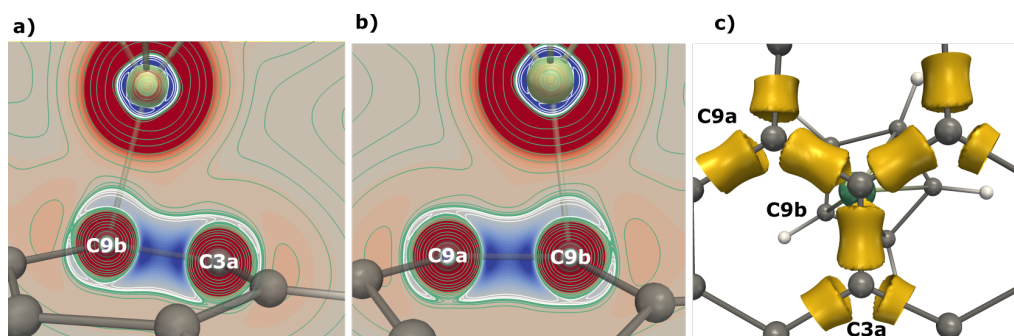


Figura 5.11: Mapa de contornos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  de los átomos **a)** C9bC3aNi, **b)** C9aC9bNi, donde las líneas de contorno positivas (verdes) se trazaron a  $0$ ,  $N\times 10^{-4}$ ,  $N\times 10^{-3}$ ,  $N\times 10^{\pm 1}$ ,  $N\times 10^0$  y  $N\times 10^{+2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , mientras que las líneas de contorno negativas (blancas) se trazaron a  $-N\times 10^{-4}$ ,  $-N\times 10^{-3}$ ,  $-N\times 10^1$ ,  $-N\times 10^0$  y  $-N\times 10^{\pm 2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , con  $N = 2, 4, 8$ . El código de color empleado fue  $\geq 1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (azul),  $0.0$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (blanco) y  $\leq -1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (rojo), y **c)** la isosuperficie 3D del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  del sistema NiPn-TS3, donde las isosuperficies empleadas fueron: Ni(II) =  $-32$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , y de  $-0.2$  e  $\text{bohr}^{-5}$  para el anillo coordinante.

En todas estas estructuras es posible percatarse de una tendencia de retrodonación, donde los átomos de carbono  $\alpha$  donan densidad de carga al centro metálico, mientras los carbonos  $\beta$  y carbono puente reciben densidad de una zona de CC del metal. Empleando este comportamiento, es posible dar una explicación de las estabildades de los conformeros estudiados reportados en la Tabla 5.3 (Sección 5.2).

Teniendo en cuenta esta tendencia de retrodonación, es posible comprender la influencia que tienen los sustituyentes sobre los sistemas en estudio. Así, los sustituyentes -F y -OH son fuertes electroattractores  $\sigma$  y otorgan una mayor estabilidad cuando se encuentran en las posiciones  $\beta$ , pues son estas las que reciben densidad del centro metálico. En cambio, cuando estos sustituyentes se encuentran en la posición 1, no permiten una retrodonación efectiva con el ion metálico. Del mismo modo estos sustituyentes se comportan como donadores  $\pi$ , sin embargo al introducir carga en las posiciones  $\alpha$  (que poseen una mayor concentración de carga) desestabilizan el sistema, deslocalizando la carga al C2. Esto concuerda con lo observado en la Tabla 5.3 (ubicada en la sección 5.2) ya que los sustituyentes -OH y -F en posición 5 ( $\beta$ ) de lugar a complejos más estables y que poseen menores valores del ángulo **D 9b,9a,1,2**, mientras que la posición 1 propicia a una menor estabilización de los complejos.

El grupo ciano es un electroattractor  $\pi$  que estabiliza los conformeros cuando se encuentra sustituido en los carbonos  $\alpha$ , en contraste, cuando se encuentra en C2, no permite la retrodonación con el metal, lo que incrementa su energía y desestabiliza los complejos. Esta tendencia se observó en el análisis energético de los complejos, donde el complejo más estable es M4CN (-CN se ubica en un carbono  $\alpha$ ) y los complejos M6CN y M4CN poseen una menor piramidalización en los átomos C1, C2 y C3.

Siendo un sustituyente  $\sigma$  atractor, el metilo en posiciones  $\beta$  estabiliza los complejos  $MxCH_3$ . En los sistemas de Mn(I) y Ni(II) la sustitución sobre el átomo C2 les confiere una mayor estabilidad, puesto que -CH<sub>3</sub> retirara densidad de carga  $\sigma$  del carbono en cuestión propiciando una mejor donación de carga por parte del metal. Para Ti(II) el conformero más estable es aquel que posee el metilo en posición 5, que es también un carbono  $\beta$ .

### 5.3.2. Complejos con el fenalenuro sustituido

Posteriormente, se estudiaron los reordenamientos o equilibrios asociados a los sistemas mono-funcionalizados más estables de Mn(I) y Ni(II). Como se ilustra en la Figura 5.12, para cada conformero se plantearon dos trayectorias; la primera (**A**) consiste en una migración del conformero M5R, al M2R, con R=F y OH y de M4CN, al complejo M1CN, mientras que la segunda trayectoria (**B**) implica, en el caso de los conformeros con sustituyentes en posición 5, una la migración de fragmento organometálico de anillo menos sustituido a otro sin sustituyentes, es decir, la migración da lugar a un enantiómero, mientras que los complejos sustituidos con -CN pasan de el conformero M4CN al M6CN.

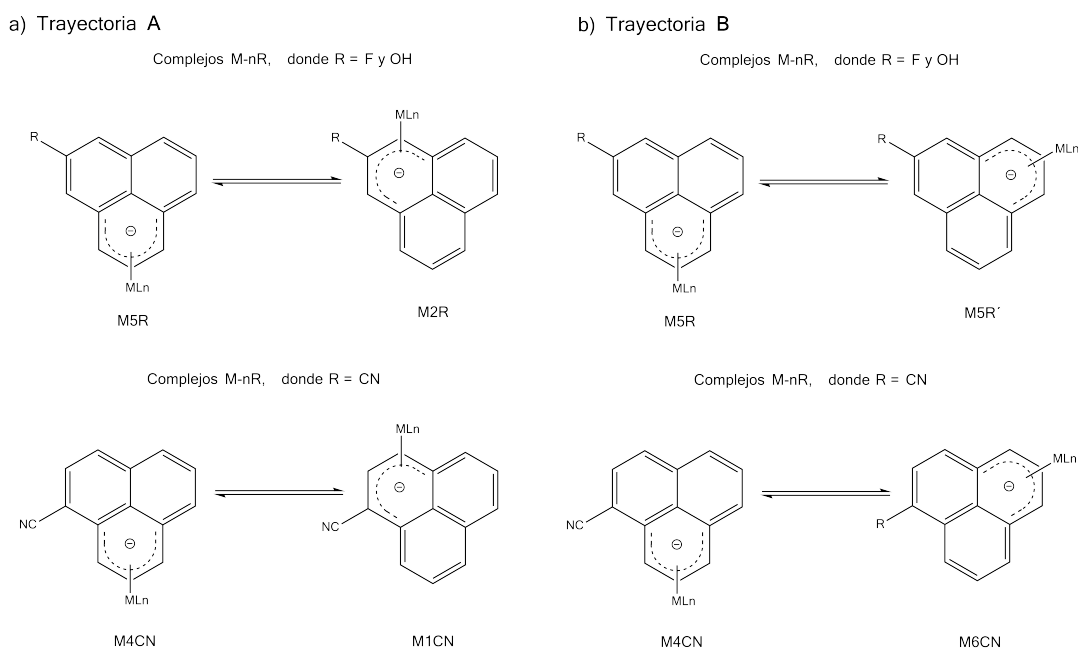


Figura 5.12: Equilibrios haptotrópicos a) Trayectoria A y b) Trayectoria B.

En la Tabla 5.7 se muestran las barreras energéticas y las constantes de rapidez correspondientes a los equilibrios del complejo Mn(I), en cada equilibrio varía el sustituyente empleado: F, OH y CN, teniendo así tres equilibrios, cada uno con sus dos trayectorias. Y los valores de  $\Delta G$  se han graficado y se muestran en la Figura 5.13.

Tabla 5.7: Energías relativas (kcal/mol) de las estructuras involucradas en la PES de los 3 equilibrios de Mn-nR.

Equilibrio	$\Delta G$					Constantes ( $s^{-1}$ )		
	R	TS1	IM	TS2	P	$k_1$	$k_{-1}$	$k_2$
Mn5F $\leftrightarrow$ Mn2F	0.00	20.23	10.60	18.95	1.86	$9.023 \times 10^{-3}$	$5.403 \times 10^5$	$4.699 \times 10^6$
Mn5F $\leftrightarrow$ Mn5F'	0.00	19.17	10.60	19.17	0.00	$5.399 \times 10^{-2}$	$3.216 \times 10^6$	$3.216 \times 10^6$
Mn5OH $\leftrightarrow$ Mn2OH	0.00	20.18	9.36	17.88	0.91	$9.811 \times 10^{-3}$	$7.251 \times 10^4$	$3.515 \times 10^6$
Mn5OH $\leftrightarrow$ Mn5OH'	0.00	19.15	10.31	19.15	0.25	$5.627 \times 10^{-2}$	$2.045 \times 10^6$	$2.270 \times 10^{10}$
Mn4CN $\leftrightarrow$ Mn1CN	0.00	21.66	13.11	20.40	3.03	$8.078 \times 10^{-4}$	$3.351 \times 10^6$	$2.812 \times 10^7$
Mn4CN $\leftrightarrow$ Mn6CN	0.00	19.87	12.29	19.92	0.63	$1.661 \times 10^{-2}$	$1.727 \times 10^7$	$1.575 \times 10^7$

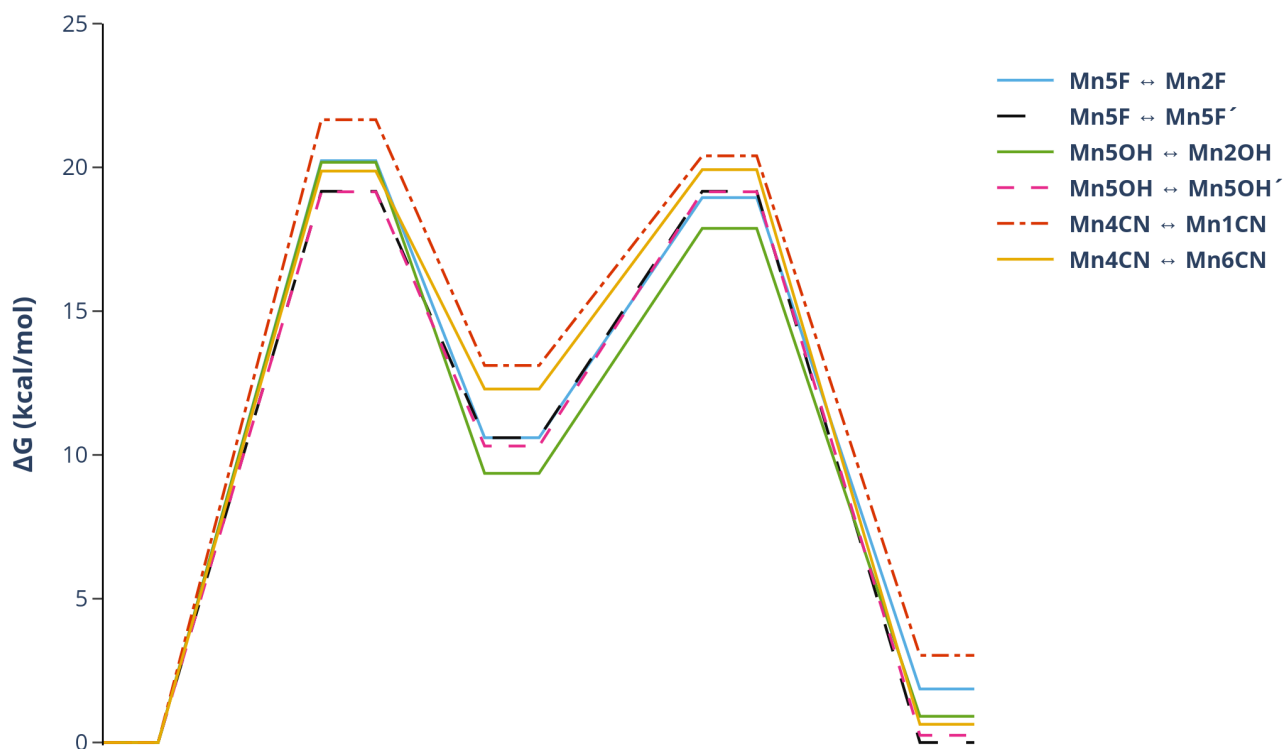


Figura 5.13: Perfil energético de los equilibrios los complejos de  $Mn_xR$ , donde  $R$  es igual a  $-F$ ,  $-OH$  o  $-CN$ .

Al igual que los sistemas sin sustituyentes, todos estos reordenamientos se llevan a cabo en la periferia del fenalenuro.

La trayectoria **B** es la que presenta menores barreras energéticas y da lugar a un enantiómero que es cuasi iso-energético al conformero de partida, en donde la diferencia es estructural y se relaciona con una ligera rotación del fragmento organometálico, fenómeno observado anteriormente mediante un estudio computacional realizado por Oprunenko y colaboradores [25, 13]. Esta rotación contribuye energéticamente al reordenamiento haptotrópico; sin embargo, no se profundizó en ello.

Tanto en la trayectoria **A** como en la **B** se observan barreras más pequeñas con los sustituyentes  $F$  y  $OH$ . Los intermediarios poseen una  $\Delta G^\circ$  que va de 9.36 a 13.11 kcal/mol, siendo menor este valor para el equilibrio  $Mn5OH \leftrightarrow Mn2OH$  (Trayectoria **A**). Los TS1 presentan barreras energéticas mayores que los TS2, indicando que la primera barrera es la que establece la rapidez de estas migraciones, observando para la primera barrera energética ( $k_1$ ) constantes de rapidez más pequeñas que en la segunda barrera ( $k_2$ ), denotando

que el paso que va de los reactivos a los TS1 es más lento, siendo las trayectorias **A** de los complejos Mn5R los que poseen constantes de rapidez más grandes.

En la Tabla A.1, ubicada en la sección de Apéndice A, se reportan los valores de las cargas atómicas de Bader ( $q(A)$ ), longitudes de enlace ( $r_{M-C}$ ) y del  $\delta(A,B)$ , así como su promedio y sus valores límites,  $\delta(A,B)_{lim1}$  y  $\delta(A,B)_{lim2}$  (ecuaciones 4.3 y 4.4, Sección de Metodología) para las trayectorias A y B del complejo Mn5F. Los parámetros para las dos trayectorias del equilibrio de Mn5F indican algo similar a lo observado en el equilibrio degenerado de MnPn, es decir, se parte de un conformero  $\eta^4$  o  $\eta^3$ , seguido de un TS1- $\eta^3$  o  $\eta^2$  y un IM- $\eta^3$ . Para la trayectoria **A** el conformero final (P), la misma tendencia de CC y DC que en MnPn, donde los carbonos  $\alpha$  donan densidad de carga, mientras los carbonos fusionados de la periferia reciben densidad, pero en este caso el C5 o carbono  $\beta$  no se encuentra del todo desprovisto de densidad de carga como en el caso del C2 en MnPn (carbono  $\beta$ ) recibe densidad de carga del centro metálico pese a que no posee un hueco de DC. En la siguiente figura se muestra el plano C5C4Mn y la isosuperficie 3D del del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  correspondiente al conformero Mn5F-P (que es igual a Mn2F).

En la trayectoria **B** se observa el mismo comportamiento anteriormente descrito, solo que la estructura producto del reordenamiento es un enantiómero del conformero inicial, por lo que ambas estructuras presentan el mismo comportamiento.

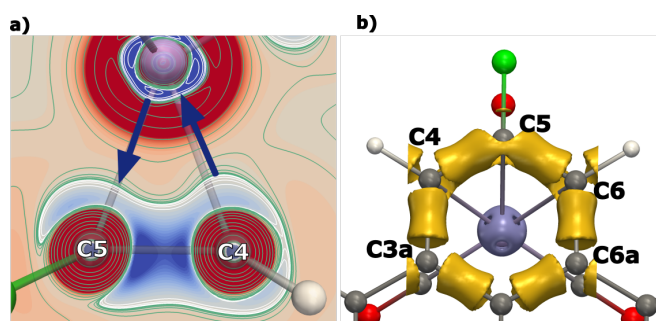


Figura 5.14: Mapa de contornos del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  de los átomos **a)** C5C4Mn, donde las líneas de contorno positivas (verdes) se trazaron a  $0$ ,  $N \times 10^{-4}$ ,  $N \times 10^{-3}$ ,  $N \times 10^{\pm 1}$ ,  $N \times 10^0$  y  $N \times 10^{+2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , mientras que las líneas de contorno negativas (blancas) se trazaron a  $-N \times 10^{-4}$ ,  $-N \times 10^{-3}$ ,  $-N \times 10^1$ ,  $-N \times 10^0$  y  $-N \times 10^{\pm 2}$  e  $\text{bohr}^{-5}$ , con  $N = 2, 4, 8$ . El código de color empleado fue  $\geq 1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (azul),  $0.0$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (blanco) y  $\leq -1$  e  $\text{bohr}^{-5}$  (rojo), y **b)** la isosuperficie 3D del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  para el anillo coordinante del complejo **Mn5F-P** (Mn2F).

Los valores de los parámetros empleados para el análisis de cambio de hapticidad y fuerza de la interacción M-C de las trayectorias A y B del complejo Mn5OH y Mn4CN, se encuentran en las Tablas A.2 y A.3 (respectivamente) ubicadas en el Apéndice A.

En ambas trayectorias del equilibrio de Mn5OH se observa la misma tendencia de retrodonación observada para el equilibrio de Mn5F, el promedio de  $\delta(A,B)$  es mayor para Mn5OH; sin embargo, no hay una diferencia significativa entre los complejos. Los estados de transición encontrados en la trayectoria **B** son un tanto distintos, siendo el TS2 el de menor energía y con una hapticidad de 3.

En los estados de transición los valores de  $\delta(A,B)$  disminuyen ante la presencia del grupo ciano, mientras que aumentan para los intermediarios. La tendencia de hapticidad y la retrodonación observada anteriormente se mantiene, aunque en este caso el complejo Mn4CN puede tener una hapticidad de 6 ó 3, lo que coincide con lo esperado desde un principio, pues los valores de  $\delta(A,B)$  en los átomos C1, C2 y C3 son mayores mientras que en C3a, C9b y C9a disminuyen sugiriendo una interacción fuerte con los átomos de la periferia y una más débil con los carbonos puente, dando lugar a un sistema *cuasi* hapto seis. Las barreras energéticas involucradas en su reordenamiento son mayores que en los casos anteriores y sus constantes de rapidez son menores, lo que denota que estos equilibrios son más lentos.

Respecto a los complejos de Ni(II), en la Tabla 5.8 se presentan las barreras energéticas y la constantes de rapidez correspondientes a los equilibrios de los complejos de este ion metálico. Al igual que en Mn-nR, la trayectoria **B** es la que presenta menores barreras energéticas. En este caso la presencia de los sustituyentes CN y OH dan menores barreras para ambas trayectorias y los intermediarios en esta serie de equilibrios poseen diferencias energéticas muy pequeñas comparadas con el conformero de partida. El hecho de que las barreras energéticas de estos complejos sean mayores a las de Mn-nR, sugiere que el enlace Ni-Pn es más fuerte. En la Figura 5.15 se muestra el perfil energético de los equilibrios.

Tabla 5.8: Energías relativas (kcal/mol) de las estructuras involucradas en la PES de los 3 equilibrios de Ni-nR.

Equilibrio	$\Delta G$					Constantes ( $s^{-1}$ )		
	R	TS1	IM	TS2	P	$k_1$	$k_{-1}$	
Ni5F $\leftrightarrow$ Ni2F	0.00	23.73	2.81	23.48	3.35	$2.446 \times 10^{-5}$	$2.821 \times 10^{-3}$	$4.265 \times 10^{-3}$
Ni5F $\leftrightarrow$ Ni5F'	0.00	23.31	3.51	23.32	0.00	$4.943 \times 10^{-5}$	$1.869 \times 10^{-2}$	$1.853 \times 10^{-2}$
Ni5OH $\leftrightarrow$ Ni2OH	0.00	23.12	1.74	22.07	1.57	$6.808 \times 10^{-5}$	$1.295 \times 10^{-3}$	$7.656 \times 10^{-3}$
Ni5OH $\leftrightarrow$ Ni5OH'	0.00	22.40	3.01	22.88	0.43	$2.313 \times 10^{-4}$	$3.722 \times 10^{-2}$	$1.656 \times 10^{-2}$
Ni4CN $\leftrightarrow$ Ni1CN	0.00	22.30	4.05	23.31	1.52	$2.741 \times 10^{-4}$	$2.583 \times 10^{-1}$	$4.656 \times 10^{-2}$
Ni4CN $\leftrightarrow$ Ni6CN	0.00	22.52	3.05	-	2.02	$1.897 \times 10^{-4}$	$3.263 \times 10^{-2}$	-

Las constantes de estos equilibrios de Ni(II) son menores en comparación con los equilibrios de Mn(I), lo que indica que ocurren de forma más lenta, siendo el paso de la conversión de reactivos a el primer estado de transición ( $k_1$ ) el más lento. Los equilibrios que presentan mayores valores de constantes de rapidez son; las dos trayectorias de Ni4CN y la trayectoria **B** de Ni5OH (Ni5OH  $\leftrightarrow$  Ni5OH'). No fue posible encontrar el segundo estado de transición (TS2) para la trayectoria **B** de Ni4CN (Ni4CN  $\leftrightarrow$  Ni6CN), por lo tanto no se reporta el valor de  $k_2$ .

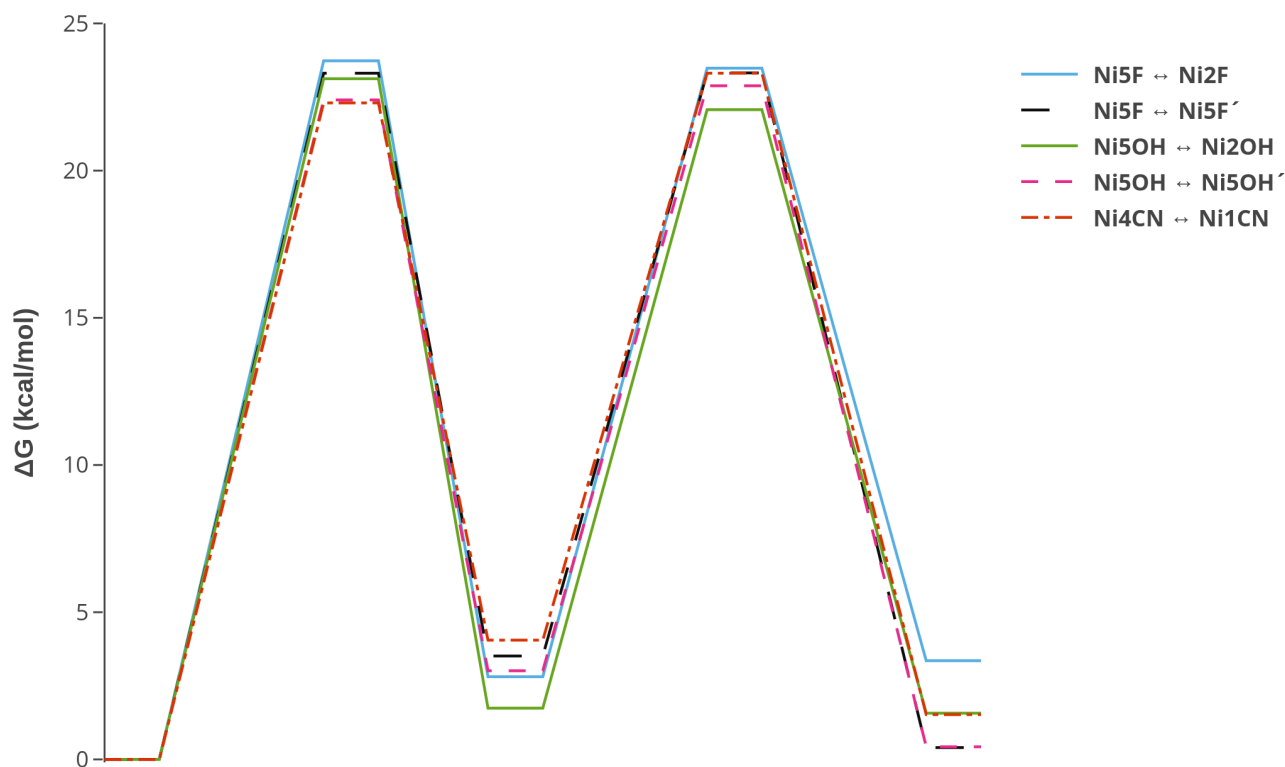


Figura 5.15: Perfil energético de los complejos de NiR, donde R es igual a -F, -OH o -CN.



A diferencia del complejo sin sustituyentes (NiPn), en estos equilibrios no se encontró un tercer estado de transición en el cual el Ni(II) se encontrara en el centroide del ligante. Para las dos trayectorias de Ni5F los TS1 presentan barreras energéticas mayores que los TS2, indicando que la primera barrera es la que establece la rapidez de estos reordenamientos, es decir es la etapa más lenta de la migración. Ambos estados de transición presentan una hapticidad de 3 ó 2. En el caso de la trayectoria **A** de Ni4CN, el TS2 posee un menor valor de  $\Delta G^\circ$  que el TS1. Nuevamente, se esperaría observar estados de transición iso-energéticos en los equilibrios que involucran sistemas enantioméricos, pero la presencia de una ligera rotación en el ligante auxiliar genera pequeñas diferencias.

En la Tabla A.4 que se ubican en la sección de Apéndice, se reportan los parámetros evaluados para las dos trayectorias del equilibrio de Ni5F, los valores del  $\delta(A,B)$ , al igual que las longitudes de enlace y las cargas atómicas indican la misma tendencia de retrodonación y cambio de hapticidad observada en el equilibrio degenerado de NiPn, se parte de un conformero  $\eta^3$ , seguido de un TS1- $\eta^2$  ó  $\eta^1$ , un IM- $\eta^3$  y un TS2- $\eta^3$  ó  $\eta^1$ . En la trayectoria **A** el conformero final (Ni5F-P o Ni2F), muestra una tendencia de retrodonación similar a Mn5F-P (Mn2F), pues los carbonos  $\alpha$  donan densidad de carga y C5 o carbono  $\beta$  recibe densidad. La diferencia entre Mn5F-P y Ni5F-P está en los carbonos comunes a los otros anillos, ya que estos no interaccionan con el metal en Ni5F-P. En la trayectoria **B** se observa el mismo comportamiento anteriormente descrito, solo que la estructura producto del reordenamiento es un enantiómero del conformero inicial, por lo que ambas estructuras presentan el mismo comportamiento.

En el equilibrio de Ni5OH (Tabla A.5, Apéndice A) se observa la misma tendencia de retrodonación observada para el equilibrio de Ni5F para ambas trayectorias, es decir, se sugiere una hapticidad de 3 para el conformero inicial, seguido de un TS1 con hapticidad de 2 ó 1. Después se encuentra con un IM- $\eta^3$  y un segundo TS (TS2) con hapticidad de 2 ó 1, mientras que para la trayectoria **B** los estados de transición presentan una hapticidad de 3 ó 1. El producto de la trayectoria **A** (Ni5OH-P = Ni2OH) también posee una hapticidad de 3 y su análisis topológico indica 2 PCE. La tendencia de retrodonación es la misma que en Ni5F, los dos carbonos  $\alpha$ , en los cuales se deslocaliza la carga del fenalenuro, donan densidad de carga a huecos deficientes de ella ubicados en el centro metálico, mientras que el carbono  $\beta$  (C5) recibe densidad de carga del ion Ni(II). La magnitud de  $\delta(A,B)$  para

estos conformeros es semejante a la observada en los equilibrios de Ni5F y las longitudes de enlace en este caso presentan un ligero aumento.

Como puede observarse en la Tabla A.6 (Apéndice A), la presencia del grupo CN en los complejos de Ni(II) los  $\delta(A,B)$  y las longitudes de enlace poseen valores similares a Ni5F y Ni5OH, en realidad no existe una diferencia notable entre ellos. La trayectoria **A** presenta la misma tendencia de retrodonación que en los casos anteriores, los carbonos  $\alpha$  donan densidad, mientras que los carbonos  $\beta$  y fusionados aceptan densidad de carga del centro metálico. La hapticidad se modifica un poco, teniendo para la trayectoria **A** un conformero inicial  $\eta^3$ , continuamos con un TS1- $\eta^3$  o  $\eta^2$  que da lugar a un IM- $\eta^3$  y después se tiene un TS2- $\eta^3$  o  $\eta^2$  y como producto el conformero Ni4CN-P (Ni1CN), en el cual los tres átomos C4, C5 y C6 que interactúan con el metal donan densidad de carga, siendo el C5 aquel que recibe densidad del centro metálico y los otros donan a los sitios de DC. La isosuperficie 3D del Laplaciano mostrada a continuación ilustra lo descrito a cerca del complejo Ni1CN.

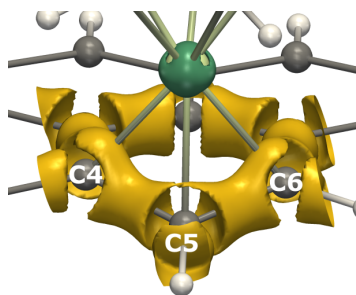


Figura 5.16: Isosuperficie 3D del  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  para el anillo coordinante del complejo Ni4CN-P (Ni1CN).

Por otro lado en la trayectoria **B**, los valores de los parámetros analizados sugieren una hapticidad de 3 ó 1 para TS1 y el producto de este sistema que es el conformero Ni6CN posee una hapticidad de 3. No se logró obtener el intermediario de esta trayectoria.

En todas estas estructuras involucradas en la migración haptotrópica tanto de Mn(I) como de Ni(II) se observa la misma tendencia de retrodonación donde los carbonos  $\alpha$  donan densidad de carga al ion metálico mientras los carbonos  $\beta$  y carbonos puente reciben densidad de carga de los iones. En M5F-P (M2F), M5OH-P (M2OH) y Ni4CN-P (Ni1CN) los carbonos  $\beta$  que reciben densidad no se encuentran del todo desprovistos de carga. Las cargas atómicas también muestran este efecto, pues son más negativas en los C $\alpha$ .

Los valores tanto de los índices de deslocalización ( $\delta(A,B)$ ), como de su promedio y sus valores límites muestran la variación de la hapticidad durante las migraciones en estudio. Dando así una sugerencia para la hapticidad en cada paso de la migración haptotrópica y permitiendo establecer la reactividad del fenalenuro ante su sustitución con diversos grupos funcionales de distinta naturaleza electrónica. Teniendo como caso límite los complejos de  $MnP_n$ , puesto que las hapticidades en los  $Mn5R$  y  $Mn4CN$  poseen valores desde 6 hasta 3. Por otro lado, los valores de hapticidad observados en los complejos de  $Ni(II)$  son similares en todas las estructuras que conforman el mecanismo de la migración haptotrópica. El resultado del presente trabajo permite afirmar que el  $\delta(A,B)$  es un descriptor que nos permite inferir en la interacción con centros metálicos y que en principio es un observable puesto que proviene de la matriz de densidad de segundo orden.

Pese a que los ligantes auxiliares en los complejos de  $Mn(I)$  son distintos a los de  $N(II)$ , es posible observar una tendencia tanto en la retrodonación como en el cambio de hapticidad, pero estos ligantes afectan el valor de  $\delta(A,B)$ , lo que da lugar a sistemas con una interacción más fuerte para  $Ni(II)$  y sistemas con una interacción más débil en  $Mn(I)$ .

Las constantes de rapidez calculadas para los complejos  $M$ -fenalenuro, donde el fenalenuro se encuentra sustituido, son mayores en la primera etapa, que es la conversión de reactivos a el primer estado de transición ( $TS1$ ), siendo indicativo de procesos más lentos; sin embargo, debido a la falta de datos experimentales es necesario llevar a cabo el análisis experimental y cálculos de los equilibrios incluyendo el solvente de forma implícita y así poder hacer una comparación pertinente.

## Capítulo 6

### Conclusiones

- Los parámetros geométricos muestran una tendencia guiada por la naturaleza del sustituyente, encontrando un comportamiento similar al sustituir M-nR con -F y -OH, ambos sustituyentes electroattractores fuertes. El grupo ciano da lugar a un comportamiento inverso a los casos anteriores y otorga más planaridad al fenalenuro, al ser un grupo electro-atractor fuerte propicia el acomodo del exceso de carga electrónica del fenalenuro dando lugar sistemas con menor distorsión. El metilo, un electroatractor  $\sigma$  más fuerte que el CN y más débil que -F y -OH se sale de las tendencias anteriores. En presencia de Ni(II) el ángulo **D 9b,9a,1,2** y la piramidalización de los átomos C1, C2 y C3 es mayor, seguido de los complejos de Ti(II) y por último los de Mn(I).
- Los complejos de Ni(II) presentan menores longitudes de enlace M-C y mayores valores de índices de deslocalización electrónica, denotando una interacción fuerte en ellos. Con base a la magnitud de  $\delta(A,B)$  es posible asignar una interacción M-C de fuerza media para los complejos de Mn(I) y de fuerza débil para los complejos de Ti(II). Es importante resaltar que la diferencia que existe entre número y tipo de ligante auxiliar empleado en cada caso afecta los valores de  $\delta(A,B)$ .
- Para los tres iones metálicos en estudio, el complejo mono-funcionalizado más estable resulta ser aquel donde el metal se coordina al anillo menos sustituido, observación que concuerda con lo reportado anteriormente. [12] Siendo, para los grupos funcionales -F y -OH la sustitución en posición 5 la que otorga mayor estabilidad a los complejos, mientras que en presencia de -CN la posición 4 resulta ser la más estable.

Sin embargo, al introducir el metilo, la sustitución en posición 2 confiere una mayor estabilidad para los centros metálicos Ni(II) y Mn(I), mientras que es la posición 5 la que estabiliza el sistema en TiPn. Los complejos tri-funcionalizados con -F, CH<sub>3</sub> y -OH más estables son aquellos donde el sustituyente ocupa las posiciones 2, 5 y 8 (posiciones  $\beta$ ). El grupo ciano en posiciones 1, 4 y 7 da lugar a conformeros más estables. Encontrando que al variar la naturaleza del sustituyente en el fenalenuro, cambia la estabilidad del conformero.

- Se observa una tendencia de retrodonación, donde los carbonos  $\alpha$  donan densidad electrónica al metal, mientras las posiciones  $\beta$  y los carbono puente reciben densidad de éste. Dicha tendencia permite comprender la influencia que tienen los sustituyentes sobre los sistemas en estudio. Así, los sustituyentes -F y -OH otorgan una mayor estabilidad cuando se encuentran en las posiciones  $\beta$ , pues retiran densidad en estas posiciones favoreciendo la interacción M-C $\beta$ . El grupo ciano es un electroattractor  $\pi$  que estabiliza los conformeros cuando se encuentra sustituido en los carbonos  $\alpha$ , en contraste, cuando se encuentra en C2, no permite la retrodonación con el metal, lo que incrementa su energía y desestabiliza los complejos. El metilo, un sustituyente  $\sigma$  atractor, da lugar a complejos más estables cuando se sitúa en posiciones  $\beta$
- El reordenamiento haptotrópico de los complejos M-Pn ocurre en la periferia del fenalenuro y consiste en un estado de transición (TS1), seguido de un intermediario (IM), de un segundo estado de transición (TS2) y por último de un producto. Se observan menores valores de barreras energéticas en presencia de los sustituyentes F y OH que aquellas con CN. En general, las barreras energéticas de los complejos de Ni(II) son mayores, lo cual concuerda con una mayor fuerza de enlace en comparación con sus análogos de Mn(I). Las constantes de velocidad asociadas a la conversión de reactivos al primer complejo activado (TS1) son mayores que las relacionadas al proceso contrario y al proceso asociado a la segunda barrera energética.
- Tanto el índice de deslocalización electrónica, como el laplaciano de la densidad son herramientas útiles para la determinación de la naturaleza de la interacción M-C, facilitando una sugerencia de hapticidad para las estructuras involucradas en los IRHR. Para los complejos de Mn(I) se observa un conformero inicial con hapticidad de 6, 4 ó 3, seguido de un primer estado de transición de hapticidad de 3 ó 2, un

intermediario  $\eta^3$  y un producto de hapticidad de 5, 4 ó 3. Mientras que los complejos de Ni(I) presentan un conformero inicial  $\eta^3$ , seguido de un primer estado de transición de hapticidad de 3, 2 ó 1, un intermediario  $\eta^3$ , un segundo estado de transición de hapticidad de 3, 2 ó 1 y un producto  $\eta^3$ .

- Al presentar intermediarios de baja energía y una interacción M-C fuerte, los complejos de Ni(II) son buenos candidatos para su síntesis y para el estudio de estos reordenamientos haptotrópicos.

## 6.1. Perspectivas

- Para definir la hapticidad con mayor certeza es necesario encontrar un índice que considere los valores tanto de  $\delta(A,B)$  como de las longitudes de enlace.
- Es necesario realizar el estudio con otros sustituyentes de distinta naturaleza electrónica que la empleada en el presente trabajo y también es necesario modular los ligantes auxiliares para poder ver el efecto que tienen estos en la interacción M-C.
- Con la finalidad de poder comparar las propiedades termodinámicas de estos sistemas con los reportados en la literatura, es necesario incluir el efecto solvente en los cálculos, así como considerar la temperatura en estos, ya que la mayoría de estas migraciones ocurren a temperaturas elevadas.
- Sería interesante analizar la aromaticidad del ligante fenalenuro en presencia de los iones metálicos mediante índices de la aromaticidad como el HOMA, los NICS, el mismo índice de deslocalización electrónica y otros campos como el flujo de corriente de densidad electrónica.

# Bibliografía

- [1] Yurii F. Oprunenko. Inter-ring haptotropic rearrangements in  $\pi$ -complexes of transition metals with polycyclic aromatic ligands. *Russ. Chem. Rev.*, 69:683–704, 2000.
- [2] Nguyen Trong Anh, Mihai Elian, and Roald Hoffmann. Transits across a cyclopentadienyl: organic and organometallic haptotropic shifts. *Journal of the American Chemical Society*, 100(1):110–116, 1978.
- [3] Isaac L. Huidobro-Meezs, Midori Segovia-Poncelis, and José Enrique Barquera-Lozada. The role of Bulkiness in Haptotropic Shifts of Metal–Cumulene Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(26):4226–4233, 2016.
- [4] Karl Heinz Dötz and Holger C. Jahr. Tunable haptotropic metal migration in fused arenes: towards organometallic switches. *The Chemical Record*, 4(2):61–71, 2004.
- [5] Peter Uebelhart, Anthony Linden, Hans-Jürgen Hansen, Yuri A Ustynyuk, Olga A Trifonova, Novruz G Akhmedov, and Vadim I. Mstislavsky. Tetramethylheptalenes and their tricarbonylchromium complexes: Synthesis, structures, and thermal rearrangements. *Helvetica chimica acta*, 82(11):1930–1959, 1999.
- [6] Muneebah Adams, Yiqun Li, Heena Khot, Carmen De Kock, Peter J. Smith, Kirkwood Land, Kelly Chibale, and Gregory S. Smith. The synthesis and antiparasitic activity of aryl- and ferrocenyl-derived thiosemicarbazone ruthenium(II)–arene complexes. *Dalton Trans.*, 42:4677–4685, 2013.
- [7] Holger C. Jahr, Martin Nieger, and Karl Heinz Dötz. Controlled haptotropic rearrangements – towards a stereospecific molecular switch based on chiral arene chromium complexes. *Chem. Commun.*, pages 2866–2867, 2003.

- [8] Hongjun Xiang, Jinlong Yang, J. G. Hou, and Qingshi Zhu. One Dimensional Transition Metal-Benzene Sandwich Polymers: Possible Ideal Conductors for Spin Transport. *Journal of the American Chemical Society*, 128(7):2310–2314, 2006.
- [9] Ben L. Feringa. *Molecular Switches*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [10] Nina P. M. Huck, Wolter F. Jager, Ben de Lange, and Ben L. Feringa. Dynamic Control and Amplification of Molecular Chirality by Circular Polarized Light. *Science*, 273(5282):1686–1688, 1996.
- [11] Ben L. Feringa, Richard A. van Delden, Nagatoshi Koumura, and Edzard M. Geertsema. Chiroptical Molecular Switches. *Chemical Reviews*, 100(5):1789–1816, 2000.
- [12] J. Oscar C. Jiménez-Halla, Juvencio Robles, and Miquel Solà. Intramolecular Haptotropic Rearrangements of the Tricarbonylchromium Complex in Small Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Organometallics*, 27(20):5230–5240, 2008.
- [13] Yu. F. Oprunenko and I. P. Gloriov. Intramolecular inter-ring haptotropic rearrangement in iridium naphthalene complexes: a DFT study. *Russian Chemical Bulletin*, 59(11):2061–2067, 2010.
- [14] Karl Heinz Dötz, Joachim Stendel, Sonja Müller, Martin Nieger, Sombat Ketrat, and Michael Dolg. Haptotropic metal migration in densely substituted hydroquinoid phenanthrene Cr(CO)<sub>3</sub> complexes 1. *Organometallics*, 24(13):3219–3228, 2005.
- [15] N. G. Akhmedov, S. G. Malyugina, V. I. Mstislavsky, Yu. F. Oprunenko, V. A. Roznyatovsky, Yu. A. Ustynyuk, A. S. Batsanov, and N. A. Ustynyuk. (phenalene)chromium Tricarbonyl Complexes. Synthesis, Structure, and Thermal Rearrangements. *Organometallics*, 17(21):4607–4619, 1998.
- [16] Yuri Oprunenko, Igor Gloriov, Konstantine Lyssenko, Svetlana Malyugina, Dmitry Mityuk, Vadim Mstislavsky, Harald Günther, Gero von Firks, and Michael Ebener. Chromium tricarbonyl complexes with biphenylene as  $\eta^6$  ligand: synthesis, structure, dynamic behaviour in solid state and thermal  $\eta^6, \eta^6$ -haptotropic rearrangements. experimental (NMR) and theoretical (DFT) studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, 656(1):27 – 42, 2002.



- [17] Evgenii O. Fetisov, Igor P. Gloriov, Mikhail S. Nechaev, Samia Kahlal, Jean-Yves Saillard, and Yuri F. Oprunenko. Thermally induced inter-ring haptotropic rearrangements in  $\pi$ -complexes of molybdenum with nitrogen containing polyaromatic heterocycles : A DFT study. *Journal of Organometallic Chemistry*, 830:212 – 218, 2017.
- [18] Yuri F. Oprunenko and Igor P. Gloriov. Theoretical DFT studies of chromium tricarbonyl complexes with polycyclic aromatic ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694(7):1195 – 1211, 2009.
- [19] Yuri F. Oprunenko, Novruz G. Akhmedov, Dmitry N. Laikov, Svetlana G. Malyugina, Vadim I. Mstislavsky, Vitaly A. Roznyatovsky, Yuri A. Ustynyuk, and Nikolai A. Ustynyuk. Regioselective synthesis of  $\pi$ -complexes of substituted polycyclic aromatic compounds. experimental (NMR) and theoretical (DFT) studies of  $\eta^6, \eta^6$ -haptotropic rearrangements in naphthalenechromiumtricarbonyl complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 583(1):136 – 145, 1999.
- [20] Reinhard. Benn, Richard. Mynott, Ivana. Topalovic, and Fred. Scott. Fluxionality of  $(\eta^2 - naphthalene)(^iPr_2P(CH_2)_n ^iPr_2P)Ni0$  (n=2,3) in the solid state and solution as studied by CP/MAS and 2D  $^{13}C$  NMR spectroscopy. *Organometallics*, 8(10):2299–2305, 1989.
- [21] Amnon Stanger and K. Peter C. Vollhardt. Synthesis and fluxional behavior of [bis(trialkylphosphine)nickel]anthracene (alkyl = Et, Bu). *Organometallics*, 11(1):317–320, 1992.
- [22] Amnon Stanger and Haim Weismann. Inter- vs. intramolecular rearrangement of a  $(Bu_3)_2 Ni$  moiety in its 9-alkyl and 9,10-dialkyl anthracene complexes. Limiting conditions and isomer stabilities. *Journal of Organometallic Chemistry*, 515(1):183 – 191, 1996.
- [23] Yu. F. Oprunenko and I. P. Gloriov. Intra- and inter-ring haptotropic rearrangements in (naphthalene and anthracene)nickel complexes: a DFT study. *Russian Chemical Bulletin*, 60(2):213, 2011.
- [24] Kenny M. Nicholas, Robert C. Kerber, and Edward I. Stiefel. Metal inter-ring movement in fluorenechromium tricarbonyl and its anion. *Inorganic Chemistry*, 10(7):1519–1521, 1971.

- [25] Yuri F Oprunenko and Igor P Gloriov. Theoretical DFT studies of chromium tricarbonyl complexes with polycyclic aromatic ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694(7-8):1195 – 1211, 2009.
- [26] L. N. Novikova, B. A. Mazurchik, Yu. F. Oprunenko, and N. A. Ustynyuk. Kinetics of  $\eta^6 \rightarrow \eta^5$  isomerization of  $(\eta^6\text{-fluorenyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{iron}$ . *Russian Chemical Bulletin*, 50(1):157–158, Jan 2001.
- [27] Evgueni Kirillov, Samia Kahlal, Thierry Roisnel, Thomas Georgelin, Jean-Yves Saillard, and Jean-François Carpentier. Haptotropic Rearrangements in Sandwich (Fluorenyl)(Cyclopentadienyl) Iron and Ruthenium Complexes. *Organometallics*, 27(3):387–393, 2008.
- [28] Michał K. Cyrański, Remco W. A. Havenith, Michał A. Dobrowolski, Benjamin R. Gray, Tadeusz M. Krygowski, Patrick W. Fowler, and Leonardus W. Jenneskens. The phenalenyl Motif: A Magnetic Chameleon. *Chemistry – A European Journal*, 13(8):2201–2207, 2007.
- [29] Maxime Giardinetti, Jérôme Marrot, Christine Greck, Xavier Moreau, and Vincent Coeffard. Aminocatalyzed Synthesis of Enantioenriched Phenalene Skeletons through a Friedel-Crafts/Cyclization Strategy. *The Journal of Organic Chemistry*, 83(2):1019–1025, 2018.
- [30] Louis F. Fieser and E. B. Hershberg. A New Synthesis of 3,4-Benzpyrene Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 60(7):1658–1665, 1938.
- [31] V. Boekelheide and Clifford E. Larrabee. An Investigation of the Preparation and Some Properties of Perinaphthene1. *Journal of the American Chemical Society*, 72(3):1245–1249, 1950.
- [32] Kosaburo Goto, Takashi Kubo, Kagetoshi Yamamoto, Kazuhiro Nakasuji, Kazunobu Sato, Daisuke Shiomi, Takeji Takui, Mari Kubota, Tunetoshi Kobayashi, Kyuya Yakusi, and Jianyong Ouyang. A stable neutral hydrocarbon radical: Synthesis, crystal structure, and physical properties of 2,5,8-tri-tert-butyl-phenalenyl. *Journal of the American Chemical Society*, 121(7):1619–1620, 1999.

- [33] Uchida Kazuyuki, Hirao Yasukazu, Kurata Hiroyuki, Kubo Takashi, Hatanoto Sayaka, and Inoue Katsuya. Dual Association Modes of the 2,5,8-Tris(pentafluorophenyl)phenalenyl radical. *Chemistry – An Asian Journal*, 9(7):1823–1829, 2014.
- [34] K. Bowden and A. F. Cockerill. The acidity of weak carbon acids. Part I. H-acidity scale based on the ionisation of substituted fluorenes. *J. Chem. Soc. B*, pages 173–179, 1970.
- [35] David J. Berg, Jianlong Sun, and Brendan Twamley. The synthesis, X-ray structure and fluxional behaviour of an ytterbium(II) phenalene complex. *Chem. Commun.*, pages 4019–4021, 2006.
- [36] Alan Keasey, Pamela M. Bailey, and Peter M. Maitlis. Synthesis and X-ray structure of an  $\eta^3$ -phenalenyl–platinum complex. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (3):142–143, 1978.
- [37] James B. Woell and Philip Boudjouk. The organometallic chemistry of phenalene: Neutral and cationic  $\eta^2$ -complexes of phenalene. *Journal of Organometallic Chemistry*, 172(3):C43 – C46, 1979.
- [38] See Lin and Philip Boudjouk. The organometallic chemistry of phenalene. Neutral  $\eta^1$ ,  $\eta^3$  and  $\eta^6$  complexes of phenalene. *Journal of Organometallic Chemistry*, 187(1):C11 – C14, 1980.
- [39] Kazuhiro. Nakasuji, Masakazu. Yamaguchi, Ichiro. Murata, and Hiroshi. Nakanishi. First realization of 3-fold fluxionality in polycyclic conjugated hydrocarbon-metal complexes synthesis and dynamic NMR study of  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-phenalenyl})(\text{TMEDA})]^+\text{PF}_6^-$  and its methyl derivative. *Journal of the American Chemical Society*, 108(2):325–327, 1986.
- [40] W. Koch and M.C. Holthausen. *A chemist’s guide to density functional theory*. Wiley-VCH, 2<sup>da</sup> edition, 2001.
- [41] P. Popelier and P.L.A. Popelier. *Atoms in Molecules: An Introduction*. Pearson Education. Prentice Hall, 2000.
- [42] S. Lundqvist and N.H. March. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Physics of Solids and Liquids. Springer US, 2013.

- [43] D. Sholl and J.A. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. John Wiley & Sons, 2009.
- [44] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [45] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Jianmin Tao, Viktor N. Staroverov, Gustavo E. Scuseria, and Gábor I. Csonka. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of Chemical Physics*, 123(6):062201, 2005.
- [46] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13):6158–6170, 1999.
- [47] Yan Zhao and Donald G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1):215–241, May 2008.
- [48] Richard F. W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford University Press. Clarendon press, Oxford, 1990.
- [49] Carlos Outeiral, Mark A. Vincent, Ángel Martín Pendás, and Paul L. A. Popelier. Revitalizing the concept of bond order through delocalization measures in real space. *Chem. Sci.*, 9:5517–5529, 2018.
- [50] C.F. Matta, R.J. Boyd, and A. Becke. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*. Wiley, 2007.
- [51] Alexey I. Baranov and Miroslav Kohout. Electron localization and delocalization indices for solids. *Journal of Computational Chemistry*, 32(10):2064–2076, 2011.
- [52] 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, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima,

- Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09, Revisión D.01.
- [53] Wojciech P. Ozimiński and Jan C. Dobrowolski.  $\sigma$ - and  $\pi$ -electron contributions to the substituent effect: natural population analysis. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 22(8):769–778, 2009.
- [54] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, and M.T.A. Ortega. *Química inorgánica: principios de estructura y reactividad*. Alfaomega, 1997.
- [55] Ian J. Bruno, Jason C. Cole, Paul R. Edgington, Magnus Kessler, Clare F. Macrae, Patrick McCabe, Jonathan Pearson, and Robin Taylor. New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. *Acta Crystallographica Section B*, 58(3 Part 1):389–397, Jun 2002.
- [56] Yu. F. Oprunenko and I. P. Glorizov. A density functional study of intra- and inter-ring haptotropic  $\eta^2, \eta^2$  rearrangements in rhodium, ruthenium, and osmium naphthalene complexes. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86(6):979–986, Jun 2012.
- [57] Igor P. Glorizov, Rémi Marchal, Jean-Yves Saillard, and Yuri F. Oprunenko. Chromium tricarbonyl and chromium benzene complexes of graphene, their properties, stabilities, and inter-ring haptotropic rearrangements – A DFT investigation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015(2):250–257, 2015.
- [58] Todd A. Keith, TK Gristmill Software. AIMAll, versión 16.10.31.
- [59] Ahrens, James, Geveci, Berk, Law, Charles. Paraview: An End-User Tool for Large Data Visualization, versión 4.2.0.

- 
- [60] Josué Solís-Huitrón, Noé Zúñiga-Villarreal, Diego Martínez-Otero, and José Enrique Barquera-Lozada. Delocalized and localized donating–accepting  $mn$ – $c$  interactions in half-sandwich cyclopentadienyl and pentadienyl complexes. *Dalton Trans.*, 46:6958–6967, 2017.

## Apéndice A

# Índices de deslocalización electrónica ( $\delta(A,B)$ )

En esta sección se muestran los valores de las cargas atómicas ( $q(A)$ ), longitudes de enlace ( $r_{M-C}$ ) e índices de deslocalización electrónica ( $\delta(A,B)$ ) y la hapticidad propuesta para las trayectorias A y B de los complejos de  $Mn\boldsymbol{x}R$  y  $Ni\boldsymbol{x}R$ , donde R es igual a -F, -OH o -CN.















## Apéndice B

# Datos geométricos

### B.0.1. Complejos de Mn(I)

En la Tabla B.1 se reportan los datos geométricos del complejo MnPn (Figura B.1). El ángulo diedro D 9b,9a,1,2 del ligante, junto con la piramidalización de los átomos C1, C2 y C3 indican la pérdida de la planaridad, encontrando que el anillo en el que se coordina el fragmento  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  se dobla  $12.8^\circ$  y  $12.2^\circ$ , con los funcionales M06 y PBE0, respectivamente. Las longitudes de enlace M-C indican una hapticidad cercana a seis. Y los átomos C1 y C3 son los que poseen una mayor piramidalización. Se observa la misma tendencia entre ambos funcionales, pero no hay una diferencia significativa entre los valores.

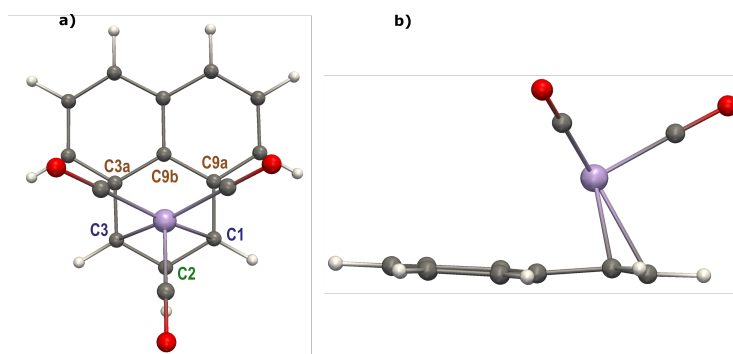


Figura B.1: a) Vista superior y b) vista lateral de la estructura del complejo MnPn.

Tabla B.1: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización del complejo Mn-Pn determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y entre paréntesis PBE0/Def2TZVP.

Datos	MnPn
r M-C1	2.15 (2.15)
r M-C2	2.12 (2.11)
r M-C3	2.15 (2.15)
r M-C3a	2.48 (2.50)
r M-C9b	2.53 (2.58)
r M-C9a	2.48 (2.50)
D 9b,9a,1,2	12.8 (12.2)
a C9b,plano,C1	4.3 (3.1)
a C9b,plano,C2	2.3 (0.7)
a C9b,plano,C3	4.3 (3.1)

Al funcionalizar el ligante con sustituyentes de distinta naturaleza electrónica; el hidroxilo (-OH), fluor (-F), el metilo (-CH<sub>3</sub>) y el grupo nitrilo (-CN), se observó lo siguiente:

En la siguiente Tabla se reportan las longitudes de enlace, el ángulo diedro **D 9b,9a,1,2** y la piramidalización de los átomos C1, C2 y C3 para los complejos Mn $\mathbf{x}$ F.

Tabla B.2: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización de los complejos Mn $\mathbf{x}$ F determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y entre paréntesis PBE0/Def2TZVP.

Datos	Mn1F	Mn2F	Mn4F	Mn5F	Mn6F
r M-C1	2.16 (2.16)	2.15 (2.15)	2.16 (2.15)	2.15 (2.15)	2.15 (2.15)
r M-C2	2.13 (2.12)	2.14 (2.13)	2.11 (2.11)	2.12 (2.11)	2.11 (2.11)
r M-C3	2.12 (2.12)	2.15 (2.15)	2.13 (2.14)	2.15 (2.15)	2.14 (2.14)
r M-C3a	2.43 (2.46)	2.46 (2.48)	2.46 (2.50)	2.48 (2.50)	2.49 (2.50)
r M-C9b	2.51 (2.57)	2.49 (2.54)	2.62 (2.63)	2.49 (2.55)	2.58 (2.61)
r M-C9a	2.53 (2.55)	2.46 (2.48)	2.57 (2.56)	2.45 (2.47)	2.52 (2.53)
D 9b,9a,1,2	15.7 (15.0)	14.0 (13.4)	16.1 (14.1)	11.4 (10.9)	14.1 (13.3)
a C9b,plano,C1	5.3 (3.9)	4.6 (3.3)	4.2 (3.1)	4.3 (3.0)	4.1 (3.1)
a C9b,plano,C2	2.8 (0.8)	2.3 (0.3)	0.5 (0.3)	3.0 (1.1)	1.3 (0.1)
a C9b,plano,C3	4.2 (2.8)	4.6 (3.3)	2.4 (2.1)	5.0 (3.6)	3.4 (2.5)

En general los ángulos diedros **D 9b,9a,1,2** aumentan al funcionalizar con -F, siendo el complejo Mn5F el que presenta un menor valor (Figura B.2). La piramidalización en los átomos C1, C2 y C3 también aumenta, observando una diferencia de 1.2° respecto a C1 entre los confórmeros Mn1F y Mn6F, siendo el complejo Mn4F el que presenta una menor piramidalización. La piramidalización, igual que en el caso anterior, no concuerda con

el ángulo diedro. Las distancias Mn con los carbonos de la periferia son más pequeñas que aquellas con los carbonos puente y no se observa un cambio significativo respecto al complejo sin sustituyentes (MnPn). Es posible plantear una hapticidad cercana a 6 y se observa que estos sistemas no presentan una distorsión relevante. Los funcionales presentan a una misma tendencia; sin embargo, tanto los ángulos diedros, los relacionados con la piramidalización y las longitudes de enlace son menores con PBE0.

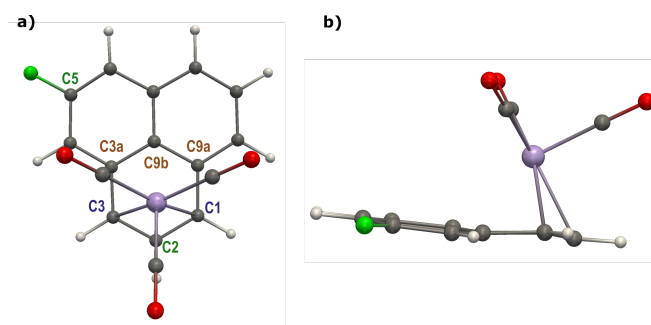


Figura B.2: a) Vista superior y b) vista lateral de la estructura del complejo Mn5F.

La siguiente tabla contiene los datos geométricos de los complejos Mn $x$ OH.

Tabla B.3: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización de los complejos Mn $x$ OH determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y entre paréntesis PBE0/Def2TZVP.

Datos	Mn1OH	Mn2OH	Mn4OH	Mn5OH	Mn6OH
r M-C1	2.21 (2.21)	2.15 (2.15)	2.17 (2.18)	2.14 (2.14)	2.15 (2.15)
r M-C2	2.13 (2.12)	2.19 (2.18)	2.11 (2.10)	2.12 (2.11)	2.11 (2.10)
r M-C3	2.12 (2.11)	2.15 (2.15)	2.11 (2.10)	2.16 (2.15)	2.13 (2.13)
r M-C3a	2.38 (2.46)	2.44 (2.47)	2.42 (2.44)	2.48 (2.51)	2.49 (2.50)
r M-C9b	2.45 (2.55)	2.46 (2.52)	2.65 (2.78)	2.47 (2.54)	2.64 (2.65)
r M-C9a	2.52 (2.54)	2.44 (2.47)	2.64 (2.74)	2.43 (2.46)	2.58 (2.58)
D 9b,9a,1,2	15.2 (11.2)	15.3 (14.7)	20.7 (23.6)	11.3 (10.7)	16.4 (15.4)
a C9b,plano,C1	6.1 (3.2)	4.8 (3.4)	4.9 (3.6)	4.5 (3.1)	4.0 (3.2)
a C9b,plano,C2	4.4 (1.3)	2.1 (0.1)	0.4 (3.8)	3.4 (1.4)	0.0 (0.6)
a C9b,plano,C3	4.7 (3.6)	4.9 (3.4)	0.5 (2.9)	5.4 (3.9)	2.0 (1.7)

Cuando el hidroxilo está presente se observa la misma tendencia de planaridad que en el caso anterior, ya que nuevamente el complejo con el sustituyente en posición 5 es el que presenta un menor ángulo **D 9b,9a,1,2** (Figura B.3), siendo Mn4OH el conformero con un mayor ángulo (20.70°). Las longitudes de enlace, muestran la misma tendencia observada anteriormente, haciendo notorio que cuando los sustituyentes se encuentran en el anillo



coordinante la distancia Mn-C1 o Mn-C2 aumenta.

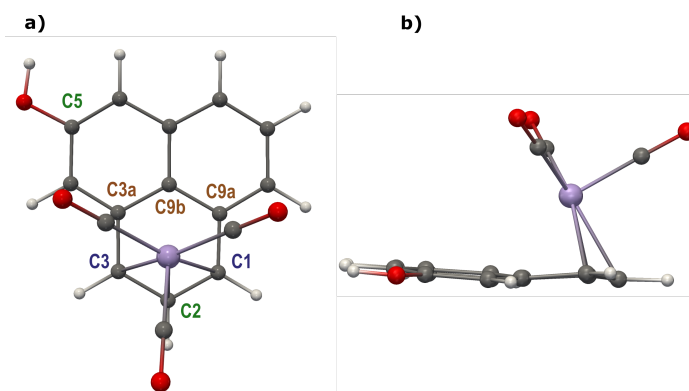


Figura B.3: a) Vista superior y b) vista lateral de la estructura del complejo Mn5OH.

En general, los confómeros  $Mn_xCN$  presentan menores valores de longitud de enlace (Tabla B.4). Los ángulos diedro indican una mayor planaridad que la observada en los casos anteriores. El anillo que interacciona con el metal se dobla hasta  $15.80^\circ$  para Mn1CN, siendo el complejo Mn5CN el que presenta un menor ángulo **D 9b,9a,1,2** ( $10.55^\circ$ ) e inclusive es menor que el del complejo MnPn ( $12.82^\circ$ ). Del mismo modo, la piramidalización es menor en el confómero Mn5CN que en complejo sin sustituyentes. En la siguiente Figura B.4 se muestra la estructura química de Mn4CN.

Tabla B.4: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos ( $^\circ$ ) diedro y piramidalización de los complejos  $Mn_xCN$  determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y entre paréntesis PBE0/Def2TZVP.

Datos	Mn1CN	Mn2CN	Mn4CN	Mn5CN	Mn6CN
r M-C1	2.14 (2.15)	2.14 (2.14)	2.15 (2.15)	2.14 (2.14)	2.15 (2.15)
r M-C2	2.11 (2.11)	2.11 (2.10)	2.13 (2.13)	2.12 (2.11)	2.13 (2.12)
r M-C3	2.15 (2.15)	2.14 (2.14)	2.16 (2.17)	2.16 (2.15)	2.16 (2.16)
r M-C3a	2.46 (2.49)	2.51 (2.53)	2.43 (2.46)	2.50 (2.52)	2.46 (2.48)
r M-C9b	2.54 (2.58)	2.59 (2.62)	2.45 (2.50)	2.53 (2.57)	2.47 (2.52)
r M-C9a	2.52 (2.54)	2.51 (2.53)	2.42 (2.43)	2.45 (2.48)	2.43 (2.45)
D 9b,9a,1,2	15.8 (14.5)	13.5 (13.0)	10.9 (9.7)	10.6 (10.2)	10.7 (10.1)
a C9b,plano,C1	5.2 (3.9)	4.0 (3.0)	4.4 (3.0)	3.6 (2.6)	4.1 (2.9)
a C9b,plano,C2	2.4 (0.9)	1.4 (0.0)	3.2 (1.6)	2.1 (4.2)	2.9 (1.1)
a C9b,plano,C3	3.5 (2.5)	4.0 (3.0)	4.5 (3.5)	4.5 (3.4)	4.6 (3.3)

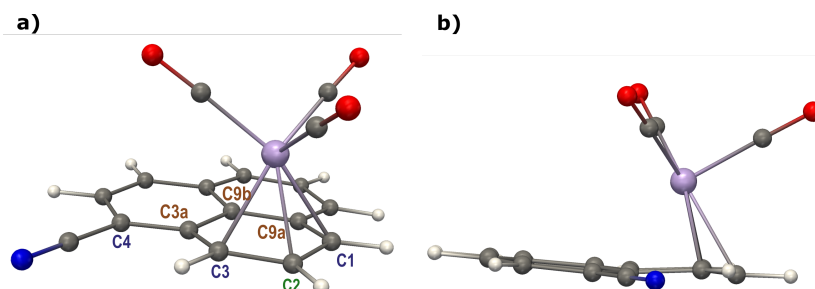


Figura B.4: a) Numeración y b) vista lateral de la estructura del complejo Mn4CN.

Por último, la presencia del metilo en el complejo MnPn no genera cambios drásticos en los datos evaluados, como se muestra en la Tabla B.5. La sustitución en posición cinco da un menor ángulo  $\mathbf{D\ 9b,9a,1,2}$  ( $11.99^\circ$ ). Mientras que la piramidización es menor en Mn6CH<sub>3</sub> y en Mn5CH<sub>3</sub>. Las longitudes de enlace de los conformeros son similares a las observadas en MnPn. Se plantea una hapticidad de 5 ó 6. En la siguiente Figura se presenta la estructura química de Mn5CH<sub>3</sub>.

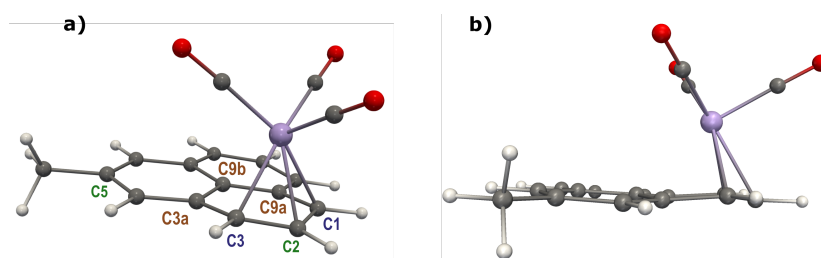

 Figura B.5: a) Numeración y b) vista lateral de la estructura del complejo Mn5CH<sub>3</sub>.

 Tabla B.5: Longitudes de enlace M-C (Å, ángulos ( $^\circ$ ) diedro y piramidización de los complejos Mn $\alpha$ CH<sub>3</sub> determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y entre paréntesis PBE0/Def2TZVP.

Datos	Mn1CH <sub>3</sub>	Mn2CH <sub>3</sub>	Mn4CH <sub>3</sub>	Mn5CH <sub>3</sub>	Mn6CH <sub>3</sub>
r M-C1	2.16 (2.17)	2.14 (2.14)	2.16 (2.16)	2.14 (2.14)	2.15 (2.15)
r M-C2	2.11 (2.11)	2.14 (2.14)	2.12 (2.11)	2.12 (2.11)	2.12 (2.11)
r M-C3	2.14 (2.14)	2.14 (2.14)	2.13 (2.14)	2.15 (2.15)	2.14 (2.14)
r M-C3a	2.45 (2.48)	2.46 (2.49)	2.44 (2.48)	2.49 (2.51)	2.48 (2.50)
r M-C9b	2.50 (2.54)	2.50 (2.56)	2.54 (2.58)	2.51 (2.57)	2.54 (2.59)
r M-C9a	2.49 (2.50)	2.46 (2.49)	2.52 (2.53)	2.46 (2.49)	2.49 (2.51)
D 9b,9a,1,2	14.5 (12.5)	13.5 (12.9)	15.7 (14.2)	12.0 (11.5)	13.1 (12.5)
a C9b,plano,C1	5.1 (3.5)	4.6 (3.2)	5.0 (3.6)	4.3 (3.0)	4.3 (3.1)
a C9b,plano,C2	2.9 (1.2)	2.5 (0.5)	2.1 (0.6)	2.7 (0.8)	2.2 (0.5)
a C9b,plano,C3	4.3 (3.3)	4.6 (3.2)	3.4 (2.5)	4.8 (3.4)	4.2 (2.9)

En la Tabla B.16 se muestran los datos geométricos de los complejos tri-funcionalizados. El complejo Mn258R presenta un menor ángulo **D 9b,9a,1,2** ( $13.92^\circ$  y  $15.26^\circ$ , donde R es -F y -OH, respectivamente). Respecto a la piramidalización, cuando los sustituyentes se encuentran en las posiciones 2, 5 y 8, los átomos C1 y C3 poseen un ángulo de  $\approx 5^\circ$ , mientras que C2  $\approx 3^\circ$ , mientras que en el caso de las posiciones 1, 4 y 7 la piramidalización disminuye en los tres átomos (C1, C2 y C3), situación contradictoria a la observada en los ángulos diedro, pues la piramidalización indica que los sistemas que se encuentran sustituidos en posiciones 1, 4 y 7 son más planos.

Al trifuncionalizar con el grupo -CN, no existe diferencia significativa entre ambos conformeros al comparar los ángulos diedro. La piramidalización es mayor en Mn147CN y las longitudes de enlace no presentan variaciones importantes.

El metilo en posiciones 2, 5 y 8 da lugar a un menor ángulo **D 9b,9a,1,2** ( $13.76^\circ$ ) que en Mn147CH<sub>3</sub> ( $17.41^\circ$ ). Las longitudes de enlace no varían significativamente comparando con el complejo sin sustituyentes. En este caso la piramidalización concuerda con el ángulo **D 9b,9a,1,2**, pues es mayor para el conformero Mn147CH<sub>3</sub>.

En todos los casos anteriores se observa una preferencia de hapticidad de 5 ó 6 y que el funcional PBE0 da lugar a sistemas más planos y con longitudes de enlace que no difieren mucho de M06.

### B.0.2. Complejos de Ni(II)

En la Tabla B.6 se reportan los datos geométricos del complejo NiPn (Figura B.6) obtenidos mediante el funcional M06, no se reportan los valores obtenidos mediante PBE0, puesto que no fue posible eliminar una frecuencia negativa debida al giro del Cp.

Tabla B.6: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización del complejo NiPn determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP.

Datos	NiPn
r M-C1	2.03
r M-C2	1.93
r M-C3	2.04
r M-C3a	2.80
r M-C9b	3.11
r M-C9a	2.79
D 9b,9a,1,2	15.1
a C9b,plano,C1	0.5
a C9b,plano,C2	7.5
a C9b,plano,C3	0.5

El ángulo diedro del ligante es mayor que el correspondiente al complejo MnPn. El anillo en el que se coordina el fragmento NiCp se dobla  $15.13^\circ$ . La piramidalización es menor en los átomos C1 y C3, mientras que aumenta  $\approx 5^\circ$  en C2, ello respecto a MnPn, esto indica que en el complejo de Ni(II) hay una mayor distorsión en C2. Las longitudes de enlace M-C indican una hapticidad de 3. Comparando con el complejo MnPn, las distancias de enlace Ni(II) con los carbonos 1, 2 y 3 son menores, mientras que las distancias Ni(II) con los carbonos puente entre anillos incrementan.

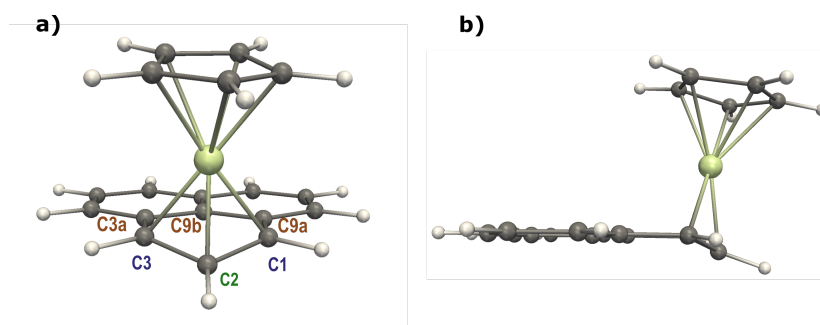


Figura B.6: a) Vista frontal y b) lateral de la estructura del complejo NiPn.

En la Tabla B.7 se reportan los valores de los datos geométricos correspondientes a los conformeros Ni $\alpha$ F. En presencia del flúor, el anillo que interacciona con el Ni(II) se dobla hasta  $17.30^\circ$  para Ni1F, siendo el complejo Ni5F (Figura B.7) el que presenta un menor ángulo **D 9b,9a,1,2** ( $15.15^\circ$ ). La tendencia de la piramidalización es la misma que se mencionó anteriormente, observando una menor piramidalización en Ni5F. Respecto a las longitudes de enlace, no presentan una variación importante. Cabe destacar que PBE0

sigue dando menores valores de longitudes de enlace, pero ahora sobrevalora los ángulos diedro y la piramidalización.

Tabla B.7: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización de los complejos  $Ni_xF$  determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y (PBE0/Def2TZVP.)

Datos	Ni1F	Ni2F	Ni4F	Ni5F	Ni6F
r M-C1	2.03 (2.01)	2.03 (2.03)	2.04 (2.03)	2.04 (2.03)	2.03 (2.03)
r M-C2	1.93 (1.92)	1.93 (1.91)	1.93 (1.91)	1.93 (1.92)	1.93 (1.91)
r M-C3	2.02 (2.01)	2.03 (2.03)	2.03 (2.02)	2.03 (2.03)	2.04 (2.03)
r M-C3a	2.78 (2.80)	2.78 (2.80)	2.77 (2.80)	2.78 (2.80)	2.80 (2.81)
r M-C9b	3.10 (3.13)	3.09 (3.12)	3.11 (3.14)	3.10 (3.13)	3.11 (3.14)
r M-C9a	2.81 (2.83)	2.78 (2.80)	2.8 (2.82)	2.79 (2.81)	2.79 (2.81)
D 9b,9a,1,2	17.3 (18.2)	15.6 (16.0)	15.6 (16.0)	15.2 (15.5)	15.3 (15.7)
a C9b,plano,C1	0.1 (0.3)	0.3 (0.5)	0.3 (0.6)	0.4 (0.7)	0.5 (0.7)
a C9b,plano,C2	7.4 (8.1)	7.4 (7.9)	7.4 (8.0)	7.3 (7.9)	7.5 (7.9)
a C9b,plano,C3	0.4 (0.7)	0.3 (0.5)	0.6 (0.8)	0.4 (0.7)	0.5 (0.7)

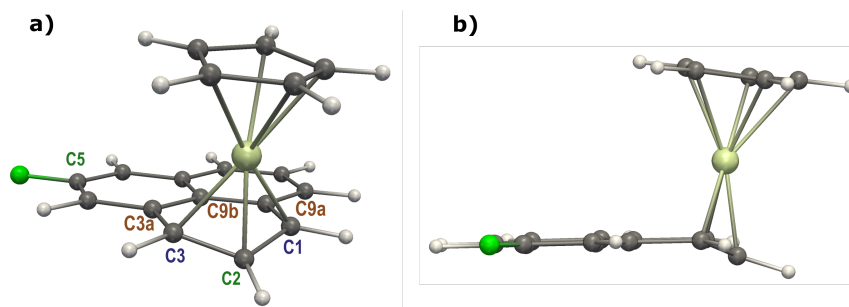


Figura B.7: a) Vista frontal y b) lateral de la estructura del complejo  $Ni5F$ .

En la Tabla B.8 contiene los valores de los datos geométricos correspondientes a los complejos mono-funcionalizados con hidroxilo. Como se puede observar, el complejo  $Ni5OH$  (Figura B.8) presenta un menor ángulo **D 9b,9a,1,2** ( $15.1^\circ$ ), mientras que la posición 1 da lugar a un mayor ángulo ( $16.3^\circ$ ); sin embargo el complejo  $Ni1OH$  presenta una menor piramidalización. Las longitudes de enlace no cambian significativamente respecto al complejo sin sustituyentes. Se propone una hapticidad de 3 y el funcional PBE0 se comporta del mismo modo que en el caso anterior.

Tabla B.8: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización de los complejos Ni $x$ OH determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y (PBE0/Def2TZVP.)

Datos	Ni1OH	Ni2OH	Ni4OH	Ni5OH	Ni6OH
r M-C1	2.06 (2.06)	2.02 (2.01)	2.05 (2.03)	2.04 (2.03)	2.03 (2.02)
r M-C2	1.94 (1.92)	1.96 (1.94)	1.93 (1.91)	1.93 (1.92)	1.93 (1.91)
r M-C3	2.01 (2.00)	2.03 (2.02)	2.02 (2.02)	2.03 (2.03)	2.04 (2.03)
r M-C3a	2.75 (2.77)	2.78 (2.80)	2.78 (2.50)	2.79 (2.80)	2.79 (2.82)
r M-C9b	3.08 (3.11)	3.08 (3.12)	3.13 (3.16)	3.10 (3.13)	3.11 (3.14)
r M-C9a	2.81 (2.83)	2.77 (2.80)	2.82 (2.84)	2.79 (2.81)	2.79 (2.81)
D 9b,9a,1,2	16.3 (17.0)	17.2 (17.7)	16.7 (16.5)	15.1 (15.5)	15.3 (15.8)
a C9b,plano,C1	0.2 (0.0)	0.2 (0.4)	0.4 (0.8)	0.4 (0.7)	0.5 (0.7)
a C9b,plano,C2	6.6 (7.2)	7.8 (8.4)	8.0 (8.5)	7.3 (7.9)	7.4 (7.9)
a C9b,plano,C3	0.1 (0.4)	2.8 (0.5)	1.3 (1.2)	0.4 (0.6)	0.5 (0.7)

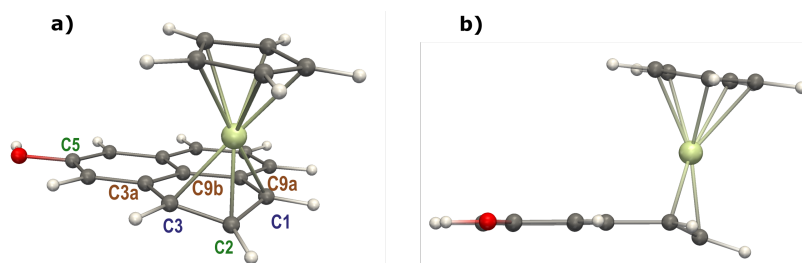


Figura B.8: a) Vista frontal y b) lateral de la estructura del complejo Ni5OH.

Como se muestra en la Tabla B.9, la presencia del grupo funcional -CN tampoco genera cambios importantes en las longitudes de enlace. Por otro lado, las posiciones 5 y 6 otorgan un menor ángulo diedro, observando 1° de diferencia con los demás conformeros. Mientras que la piramidalización es similar para todos los complejos. En general, el anillo que interactúa con el Ni(II) se dobla menos que en los complejos mono-sustituidos con -F y -OH.

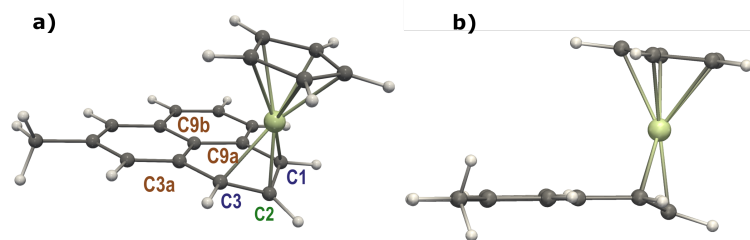
Por otro lado, como se observa en la Tabla B.10, el -CH<sub>3</sub> en posición 1 da lugar a un ángulo **D 9b,9a,1,2** de 14.6°, cercano al observado en NiPn. En general, estos complejos presentan menores valores de ángulo **D 9b,9a,1,2** que en todos los casos anteriores. Nuevamente, las distancias de enlace no muestran ningún cambio relevante. En la Figura B.9 se presenta la estructura química del complejo Ni5CH<sub>3</sub>.

Tabla B.9: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización de los complejos  $Mn_xCN$  determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y (PBE0/Def2TZVP.)

Datos	Ni1CN	Ni2CN	Ni4CN	Ni5CN	Ni6CN
r M-C1	2.02 (2.02)	2.03 (2.02)	2.05 (2.04)	2.04 (2.03)	2.04 (2.03)
r M-C2	1.92 (1.91)	1.91 (1.90)	1.93 (1.92)	1.93 (1.91)	1.93 (1.92)
r M-C3	2.05 (2.04)	2.03 (2.02)	2.03 (2.03)	2.03 (2.03)	2.03 (2.03)
r M-C3a	2.81 (2.82)	2.82 (2.83)	2.75 (2.78)	2.79 (2.81)	2.78 (2.80)
r M-C9b	3.12 (3.15)	3.14 (3.17)	3.08 (3.12)	3.10 (3.13)	3.10 (3.13)
r M-C9a	2.81 (2.84)	2.82 (2.83)	2.79 (2.81)	2.79 (2.81)	2.79 (2.81)
D 9b,9a,1,2	16.7 (17.3)	16.4 (17.1)	16.1 (15.9)	15.2 (15.6)	15.3 (15.6)
a C9b,plano,C1	0.1 (0.2)	0.4 (0.6)	0.1 (0.5)	0.5 (0.7)	0.4 (0.6)
a C9b,plano,C2	7.4 (7.9)	7.8 (8.4)	7.2 (7.7)	7.4 (7.9)	7.3 (7.7)
a C9b,plano,C3	0.9 (1.1)	0.4 (0.6)	0.9 (0.9)	0.5 (0.7)	0.5 (0.7)

Tabla B.10: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización de los complejos  $Ni_xCH_3$  determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y (PBE0/Def2TZVP.)

Datos	Ni1CH <sub>3</sub>	Ni2CH <sub>3</sub>	Ni4CH <sub>3</sub>	Ni5CH <sub>3</sub>	Ni6CH <sub>3</sub>
r M-C1	2.04 (2.05)	2.03 (2.02)	2.04 (2.03)	2.03 (2.03)	2.03 (2.03)
r M-C2	1.93 (1.92)	1.94 (1.92)	1.93 (1.92)	1.93 (1.92)	1.93 (1.92)
r M-C3	2.03 (2.02)	2.03 (2.02)	2.03 (2.03)	2.03 (2.03)	2.04 (2.03)
r M-C3a	2.78 (2.79)	2.79 (2.80)	2.78 (2.81)	2.79 (2.81)	2.79 (2.81)
r M-C9b	3.09 (3.11)	3.10 (3.13)	3.10 (3.14)	3.10 (3.13)	3.10 (3.14)
r M-C9a	2.78 (2.80)	2.79 (2.80)	2.79 (2.81)	2.79 (2.81)	2.79 (2.81)
D 9b,9a,1,2	14.6 (14.7)	15.7 (16.4)	16.0 (15.5)	15.0 (15.5)	15.2 (15.7)
a C9b,plano,C1	0.5 (0.8)	0.4 (0.7)	0.3 (0.6)	0.5 (0.7)	0.4 (0.7)
a C9b,plano,C2	7.3 (7.8)	7.5 (8.1)	7.5 (8.0)	7.4 (7.9)	7.3 (7.9)
a C9b,plano,C3	0.3 (0.6)	0.4 (0.6)	1.0 (0.9)	0.4 (0.6)	0.5 (0.7)

Figura B.9: a) Vista frontal y b) lateral de la estructura del complejo  $Ni_5CH_3$ .

Los complejos tri-funcionalizados  $Ni_{258}F$ ,  $Ni_{147}OH$  y  $Ni_{258}CN$  son aquellos que presentan menores valores de ángulo diedro, mientras que el sustituyente  $-CH_3$  da lugar a ángulos similares en ambos casos. La piramidalización es similar con todos los sustituyentes y las distancias tampoco presentan una variación relevante.

### B.0.3. Complejos de Ti(II)

Los complejos de Ti(II) presentan un modo de coordinación similar a los de Ni(II), es decir, se coordinan  $\eta^3$  (tipo alilo) al fenalenuro. En la Tabla B.11 se reportan los datos geométricos del complejo TiPn (Figura B.10). Podemos apreciar que el anillo en el que se coordina el fragmento  $\text{Ti}(\text{CO})_2\text{Cp}$  se dobla  $12.39^\circ$  y  $11.43^\circ$ , con los funcionales M06 y PBE0, respectivamente. TiPn presenta un valor de ángulo diedro cercano al complejo MnPn y la tendencia de piramidalización es la misma observada en MnPn, es decir, los átomos C1 y C2 se piramidalizan en mayor medida respecto a C2. Nuevamente, PBE0 vuelve a dar menores valores de datos geométricos, igual que en MnPn.

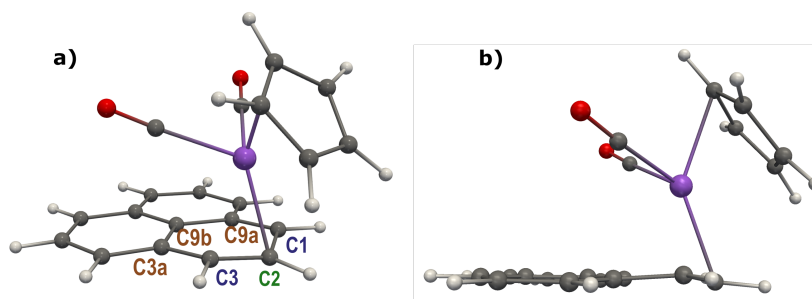


Figura B.10: a) Vista frontal y b) lateral de la estructura del complejo TiPn.

Tabla B.11: Longitudes de enlace M-C ( $\text{\AA}$ ), ángulos ( $^\circ$ ) diedro y piramidalización del complejo Ti-Pn determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP.

Datos	TiPn
r M-C1	2.33 (2.34)
r M-C2	2.33 (2.26)
r M-C3	2.33 (2.34)
r M-C3a	2.79 (2.80)
r M-C9b	2.93 (2.94)
r M-C9a	2.79 (2.80)
D 9b,9a,1,2	12.4 (11.4)
a C9b,plano,C1	2.7 (1.7)
a C9b,plano,C2	0.3 (1.4)
a C9b,plano,C3	2.7 (1.7)

Las longitudes de enlace Ti(II)-C1, C2 y C3 ( $2.33\text{\AA}$ ) son mayores que las observadas en MnPn y NiPn, sin embargo; las distancias de enlace Ti(II) con C3a, C9b y C9a ( $2.79$ ,  $2.93$  y  $2.79$ , respectivamente) son cercanas a las observadas en NiPn y mayores respecto a



MnPn. No se observa gran diferencia en los valores de las longitudes de enlace determinadas mediante ambos funcionales.

En la Tabla B.12 se presentan los datos geométricos de los complejos  $Ti_xF$ , observando que al introducir el -F en el fenalenuro, el anillo que interacciona con el centro metálico se dobla hasta  $14.2^\circ$  para Ti1F, siendo el complejo Ti5F (Figura B.11) el que presenta un menor ángulo **D 9b,9a,1,2** ( $11.6^\circ$ ). La piramidalización es menor para el átomo C2 en Ti5F; sin embargo, al igual que los valores de longitudes de enlace, no varían de forma relevante. Las distancias de enlace obtenidas con PBE0 son muy cercanas que las observadas con M06.

Tabla B.12: Longitudes de enlace M-C (Å, ángulos ( $^\circ$ ) diedro y piramidalización de los complejos  $Ti_xF$  determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y (PBE0/Def2TZVP.)

Datos	Ti1F	Ti2F	Ti4F	Ti5F	Ti6F
r M-C1	2.30 (2.39)	2.35 (2.36)	2.34 (2.35)	2.33 (2.34)	2.33 (2.34)
r M-C2	2.27 (2.28)	2.32 (2.33)	2.25 (2.26)	2.26 (2.27)	2.26 (2.26)
r M-C3	2.38 (2.31)	2.35 (2.36)	2.32 (2.33)	2.34 (2.35)	2.33 (2.34)
r M-C3a	2.86 (2.74)	2.74 (2.74)	2.79 (2.79)	2.79 (2.79)	2.81 (2.81)
r M-C9b	2.94 (2.93)	2.85 (2.84)	2.99 (2.99)	2.91 (2.91)	2.97 (2.98)
r M-C9a	2.75 (2.86)	2.74 (2.74)	2.86 (2.85)	2.78 (2.77)	2.83 (2.83)
D 9b,9a,1,2	14.2 (13.3)	13.5 (12.4)	14.2 (-12.8)	11.56 (10.6)	13.0 (12.1)
a C9b,plano,C1	3.0 (2.2)	2.8 (2.0)	2.6 (1.7)	2.6 (1.7)	2.5 (1.6)
a C9b,plano,C2	0.5 (1.3)	0.8 (1.3)	1.4 (2.2)	0.1 (1.0)	1.0 (2.0)
a C9b,plano,C3	2.3 (1.4)	2.8 (2.0)	1.6 (0.9)	3.0 (2.1)	2.2 (1.2)

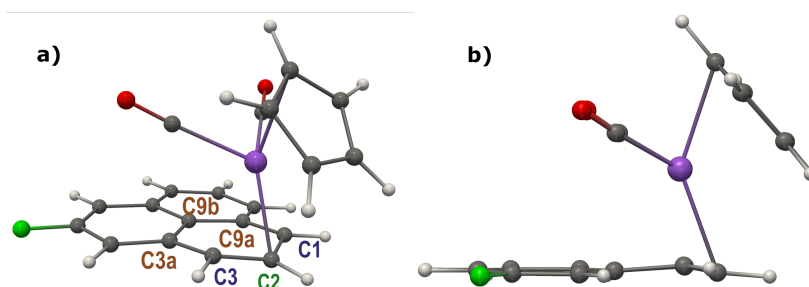
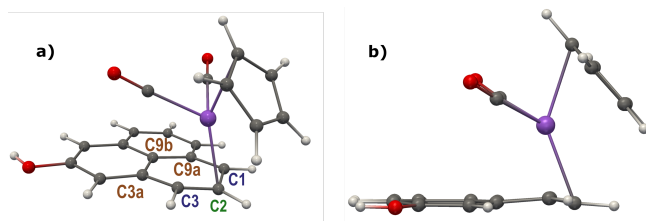


Figura B.11: a) Vista frontal y b) lateral de la estructura del complejo Ti5F.

Respecto a los complejos mono-funcionalizados con hidroxilo, en la Tabla B.13 se observa un menor ángulo **D 9b,9a,1,2** en Ti5OH ( $11.5^\circ$ ) (Figura B.12). En general los datos geométricos de este conjunto de complejos poseen valores cercanos a los observados en  $Ti_xF$ .

Tabla B.13: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización de los complejos  $Ti_xOH$  determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y (PBE0/Def2TZVP.)

Datos	Ti1OH	Ti2OH	Ti4OH	Ti5OH	Ti6OH
r M-C1	2.42 (2.43)	2.37 (2.36)	2.35 (2.36)	2.33 (2.34)	2.34 (2.35)
r M-C2	2.28 (2.29)	2.37 (2.37)	2.25 (2.26)	2.26 (2.27)	2.25 (2.26)
r M-C3	2.30 (2.31)	2.35 (2.36)	2.31 (2.32)	2.34 (2.35)	2.32 (2.33)
r M-C3a	2.70 (2.69)	2.72 (2.71)	2.75 (2.76)	2.79 (2.79)	2.79 (2.78)
r M-C9b	2.87 (2.86)	2.73 (2.81)	2.99 (3.00)	2.90 (2.90)	2.99 (2.99)
r M-C9a	2.84 (2.83)	2.73 (2.73)	2.88 (2.88)	2.77 (2.76)	2.86 (2.86)
D 9b,9a,1,2	13.2 (11.6)	15.1 (14.0)	16.4 (15.3)	11.5 (10.5)	15.1 (14.3)
a C9b,plano,C1	3.5 (2.7)	2.8 (2.1)	3.1 (2.2)	2.7 (1.8)	2.9 (2.0)
a C9b,plano,C2	0.9 (0.3)	1.2 (1.7)	1.6 (2.6)	0.2 (0.7)	1.3 (2.2)
a C9b,plano,C3	2.8 (2.1)	2.7 (2.0)	0.8 (0.0)	3.2 (2.3)	1.4 (0.5)


 Figura B.12: a) Vista frontal y b) lateral de la estructura del complejo  $Ti_5OH$ .

El grupo nitro (Tabla B.14) da lugar a menores valores de ángulo diedro, siendo el complejo  $Ti_6CN$  el que presenta un menor valor ( $11.1^\circ$ ), seguido de  $Ti_4CN$  ( $11.2^\circ$ ),  $Ti_5CN$  ( $11.2^\circ$ ),  $Ti_1CN$  ( $13.6^\circ$ ) y  $Ti_2CN$  ( $14.1^\circ$ ). Las longitudes de enlace no cambian significativamente y tampoco lo hace la piramidalización.

 Tabla B.14: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización de los complejos  $Ti_xCN$  determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y (PBE0/Def2TZVP.)

Datos	Ti1CN	Ti2CN	Ti4CN	Ti5CN	Ti6CN
r M-C1	2.32 (2.34)	2.31 (2.32)	2.35 (2.35)	2.33 (2.34)	2.34 (2.35)
r M-C2	2.25 (2.26)	2.24 (2.25)	2.26 (2.28)	2.26 (2.26)	2.26 (2.27)
r M-C3	2.35 (2.36)	2.31 (2.32)	2.34 (2.36)	2.34 (2.35)	2.34 (2.36)
r M-C3a	2.80 (2.79)	2.83 (2.83)	2.76 (2.75)	2.81 (2.81)	2.77 (2.77)
r M-C9b	2.95 (2.94)	2.99 (3.00)	2.90 (2.86)	2.94 (2.94)	2.90 (2.89)
r M-C9a	2.82 (2.82)	2.83 (2.83)	2.77 (2.74)	2.79 (2.79)	2.77 (2.76)
D 9b,9a,1,2	-13.64 (-12.34)	14.13 (13.14)	-11.22 (-10.04)	-11.24 (-10.19)	-11.14 (-10.10)
a C9b,plano,C1	3.2 (2.2)	2.6 (1.6)	2.5 (1.8)	2.3 (1.4)	2.6 (1.7)
a C9b,plano,C2	0.2 (1.2)	1.4 (2.4)	0.2 (0.6)	0.5 (1.5)	0.0 (0.8)
a C9b,plano,C3	2.2 (1.3)	2.6 (1.6)	2.3 (1.7)	2.7 (1.8)	2.7 (1.8)

En la Tabla B.15 se reportan los datos geométricos correspondientes a los complejos

$Ti\mathbf{x}CH_3$ . La inclusión del metilo no modifica en gran medida las longitudes de enlace. El menor ángulo diedro corresponde al conformero  $Ti1CH_3$ . Por otro lado la piramidalización es nula para C2 en  $Ti1CH_3$  y no cambia considerablemente en los otros conformeros.

Tabla B.15: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización de los complejos  $Ti\mathbf{x}CH_3$  determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y (PBE0/Def2TZVP.)

Datos	Ti1CH <sub>3</sub>	Ti2CH <sub>3</sub>	Ti4CH <sub>3</sub>	Ti5CH <sub>3</sub>	Ti6CH <sub>3</sub>
r M-C1	2.36 (2.38)	2.34 (2.35)	2.34 (2.35)	2.33 (2.34)	2.33 (2.34)
r M-C2	2.26 (2.27)	2.31 (2.32)	2.26 (2.26)	2.26 (2.26)	2.26 (2.26)
r M-C3	2.32 (2.33)	2.34 (2.35)	2.32 (2.33)	2.33 (2.34)	2.33 (2.34)
r M-C3a	2.76 (2.75)	2.77 (2.76)	2.76 (2.77)	2.79 (2.80)	2.80 (2.80)
r M-C9b	2.89 (2.88)	2.90 (2.889)	2.93 (2.93)	2.92 (2.93)	2.95 (2.95)
r M-C9a	2.79 (2.78)	2.77 (2.76)	2.82 (2.81)	2.79 (2.79)	2.80 (2.80)
D 9b,9a,1,2	-12.02 (-10.62)	13.37 (12.38)	-14.24 (-13.09)	-12.29 (-11.11)	-12.58 (-11.59)
a C9b,plano,C1	2.8 (2.0)	2.5 (1.7)	3.1 (2.2)	2.8 (1.7)	2.6 (1.7)
a C9b,plano,C2	0.0 (0.7)	1.0 (1.8)	0.5 (1.5)	0.1 (1.3)	0.5 (1.5)
a C9b,plano,C3	2.8 (2.1)	2.5 (1.7)	1.9 (1.1)	2.9 (1.9)	2.5 (1.6)

La tri-funcionalización del fenalenuro con -F y -OH en  $Ti258R$  da lugar a un aumento en las distancias Ti-C1, C2 y C3 y un acortamiento en las distancias Ti-carbonos puente, mientras que en  $Ti147R$  ocurre lo contrario. El ángulo **D 9b,9a,1,2** es menor para  $Ti258R$  ( $13.34^\circ$  y  $14.84^\circ$  cuando R es F y OH, respectivamente).

Al incluir el grupo -CN en  $Ti258R$ , las distancias Ti-carbonos de la periferia disminuyen y las distancias con C3a, C9b y C9a aumentan. En  $Ti147CN$  se observa lo contrario. El conformero  $Ti147CN$  presenta un menor ángulo **D 9b,9a,1,2** ( $11.99^\circ$ ). En cambio, el metilo no cambia mucho las longitudes de enlace y respecto a la planaridad observamos que  $Ti258CH_3$  posee un menor ángulo **D 9b,9a,1,2** ( $13.4^\circ$ ).

Tabla B.16: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización de los complejos Mn*x*,*l*,*m*R determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y entre paréntesis PBE0/Def2TZVP.

Datos	Mn258F	Mn147F	Mn258OH	Mn147OH	Mn258CN	Mn147CN	Mn258CH <sub>3</sub>	Mn147CH <sub>3</sub>
r M-C1	2.16 (2.16)	2.17 (2.16)	2.16 (2.16)	2.25 (2.24)	2.14 (2.15)	2.16 (2.17)	2.15 (2.14)	2.18 (2.18)
r M-C2	2.14 (2.14)	2.12 (2.11)	2.19 (2.18)	2.12 (2.12)	2.11 (2.11)	2.13 (2.13)	2.15 (2.14)	2.12 (2.11)
r M-C3	2.16 (2.16)	2.10 (2.12)	2.16 (2.16)	2.07 (2.08)	2.14 (2.15)	2.17 (2.16)	2.15 (2.14)	2.13 (2.13)
r M-C3a	2.43 (2.45)	2.43 (2.47)	2.43 (2.45)	2.39 (2.43)	2.51 (2.52)	2.40 (2.43)	2.46 (2.48)	2.41 (2.46)
r M-C9b	2.43 (2.49)	2.64 (2.65)	2.39 (2.45)	2.67 (2.67)	2.60 (2.61)	2.44 (2.48)	2.48 (2.54)	2.51 (2.55)
r M-C9a	2.43 (2.45)	2.64 (2.61)	2.40 (2.43)	2.71 (2.69)	2.51 (2.52)	2.44 (2.45)	2.46 (2.48)	2.53 (2.52)
D 9b,9a,1,2	13.9 (13.2)	19.4 (16.8)	15.3 (14.5)	20.2 (17.3)	12.8 (12.3)	12.5 (10.7)	13.8 (13.2)	17.4 (14.2)
a C9b,plano,C1	5.0 (3.6)	4.7 (3.6)	5.2 (3.8)	5.0 (3.8)	3.4 (2.7)	4.9 (3.4)	4.9 (3.4)	5.8 (3.9)
a C9b,plano,C2	3.1 (1.1)	0.1 (0.5)	3.2 (1.1)	0.0 (0.6)	0.6 (0.2)	3.3 (1.8)	3.0 (0.8)	2.7 (1.1)
a C9b,plano,C3	5.0 (3.6)	1.5 (1.7)	5.6 (4.2)	0.8 (0.9)	3.4 (2.7)	3.8 (2.8)	4.9 (3.4)	3.3 (2.7)

Tabla B.17: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización de los complejos Ni*x*,*l*,*m*R determinados a nivel de teoría M06/Def2TZVP y (PBE0/Def2TZVP.)

Datos	Ni258F	Ni147F	Ni258OH	Ni147OH	Ni258CN	Ni147CN	Ni258CH <sub>3</sub>	Ni147CH <sub>3</sub>
r M-C1	2.03 (2.03)	2.03 (2.02)	2.02 (2.02)	2.08 (2.07)	2.03 (2.02)	2.03 (2.04)	2.03 (2.02)	2.05 (2.05)
r M-C2	1.94 (1.91)	1.93 (1.91)	1.97 (1.95)	1.93 (1.92)	1.91 (1.90)	1.93 (1.91)	1.94 (1.92)	1.93 (1.92)
r M-C3	2.04 (2.03)	2.01 (2.01)	2.03 (2.02)	2.00 (1.99)	2.03 (2.02)	2.05 (2.04)	2.03 (2.02)	2.02 (2.02)
r M-C3a	2.77 (2.80)	2.77 (2.79)	2.77 (2.79)	2.77 (2.79)	2.81 (2.83)	2.77 (2.79)	2.79 (2.80)	2.77 (2.80)
r M-C9b	3.08 (3.12)	3.12 (3.15)	3.07 (3.10)	3.12 (3.15)	3.14 (3.17)	3.11 (3.14)	3.10 (3.13)	3.10 (3.13)
r M-C9a	2.77 (2.80)	2.82 (2.84)	2.77 (2.79)	2.84 (2.86)	2.81 (2.83)	2.81 (2.83)	2.79 (2.80)	2.79 (2.81)
D 9b,9a,1,2	15.5 (15.9)	17.8 (18.6)	17.0 (17.6)	15.8 (16.1)	16.4 (17.1)	17.3 (17.1)	15.6 (16.4)	15.8 (15.0)
a C9b,plano,C1	0.2 (0.4)	0.0 (0.2)	0.1 (0.3)	0.3 (0.6)	0.4 (0.6)	0.2 (0.1)	0.3 (0.6)	0.2 (0.7)
a C9b,plano,C2	7.3 (7.7)	7.5 (8.1)	7.7 (8.3)	7.4 (8.0)	7.8 (8.4)	7.3 (7.6)	7.3 (8.1)	7.5 (7.8)
a C9b,plano,C3	0.3 (0.4)	0.5 (0.7)	0.2 (0.4)	0.4 (0.6)	0.4 (0.5)	1.4 (1.3)	0.3 (0.6)	1.0 (0.8)

Tabla B.18: Longitudes de enlace M-C (Å), ángulos (°) diedro y piramidalización de los complejos  $Ti\mathbf{x},l,mR$  determinados a nivel de teoría M06/DefTZVP y (PBE0/DefTZVP.)

Datos	Ti258F	Ti147F	Ti258OH	Ti147OH	Ti258CN	Ti147CN	Ti258CH <sub>3</sub>	Ti147CH <sub>3</sub>
r M-C1	2.36 (2.37)	2.39 (2.39)	2.35 (2.37)	2.45 (2.46)	2.32 (2.33)	2.34 (2.36)	2.34 (2.35)	2.37 (2.39)
r M-C2	2.33 (2.33)	2.27 (2.27)	2.38 (2.38)	2.28 (2.29)	2.24 (2.25)	2.26 (2.28)	2.31 (2.32)	2.27 (2.27)
r M-C3	2.36 (2.37)	2.29 (2.30)	2.36 (2.37)	2.28 (2.29)	2.32 (2.33)	2.36 (2.37)	2.34 (2.35)	2.31 (2.32)
r M-C3a	2.72 (2.71)	2.76 (2.76)	2.70 (2.69)	2.69 (2.68)	2.84 (2.84)	2.77 (2.75)	2.75 (2.75)	2.73 (2.73)
r M-C9b	2.81 (2.79)	3.02 (3.02)	2.75 (2.73)	2.95 (2.94)	3.02 (3.02)	2.92 (2.87)	2.87 (2.86)	2.90 (2.88)
r M-C9a	2.72 (2.71)	2.93 (2.93)	2.69 (2.68)	2.93 (2.93)	2.84 (2.84)	2.8 (2.76)	2.75 (2.75)	2.81 (2.80)
D 9b,9a,1,2	13.34 (12.22)	-15.86 (-14.86)	14.84 (13.66)	-15.74 (-14.70)	13.69 (12.60)	-11.99 (-9.84)	13.44 (12.57)	-13.74 (-12.08)
a C9b,plano,C1	2.9 (2.3)	2.9 (2.0)	3.1 (2.5)	3.8 (2.9)	2.4 (1.4)	2.9 (2.1)	2.7 (1.9)	3.2 (2.3)
a C9b,plano,C2	0.2 (0.6)	1.6 (2.5)	0.3 (0.7)	0.1 (0.7)	1.6 (2.7)	0.1 (0.2)	0.6 (1.4)	0.1 (0.8)
a C9b,plano,C3	2.9 (2.3)	1.3 (0.5)	3.3 (2.7)	1.5 (0.8)	2.3 (1.4)	1.9 (1.5)	2.7 (1.9)	2.0 (1.4)