



# UNIVERSITAT DE BARCELONA

## Estudio teórico de enlaces no clásicos

Andrés Falceto Palacín

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

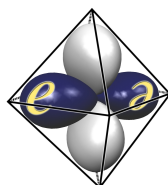
Facultat de Química

Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica

Programa de doctorado de Química Inorgànica Molecular

## Estudio teórico de enlaces no clásicos

Andrés Falceto Palacín



Grupo de Estructura Electrónica

Director: Dr. Santiago Alvarez Reverter (Departament de Química Inorgànica i Orgànica,  
Secció de Química Inorgànica, Facultat de Química)

Barcelona, Octubre de 2016

## CAPÍTULO 3

---

### Distorsiones de arenos $\pi$ coordinados con carácter aniónico

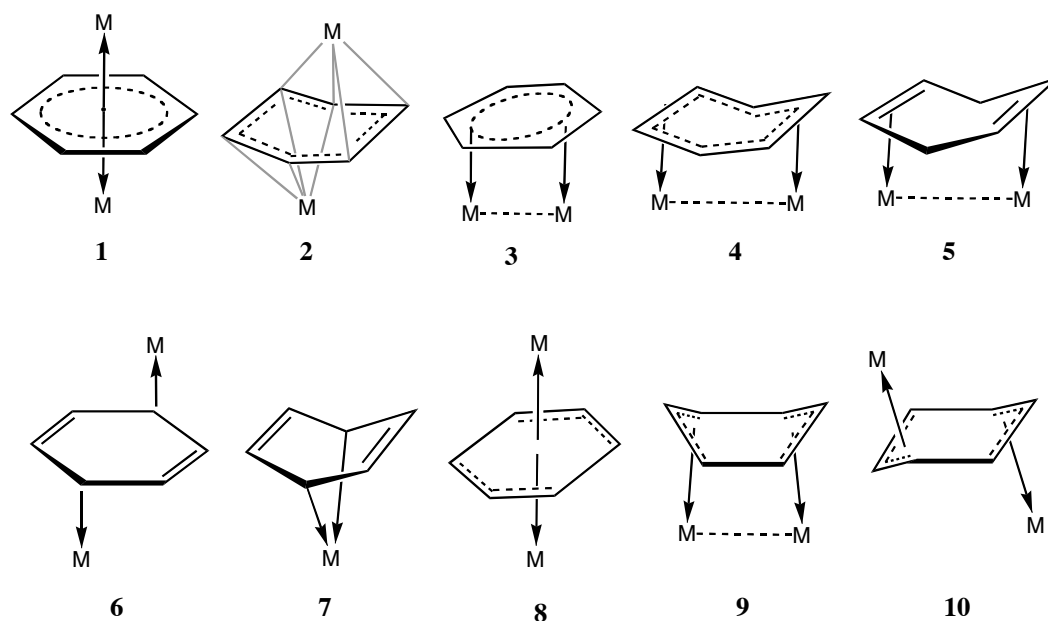




La molécula de benceno y sus derivados han jugado un papel fundamental en la química orgánica. Su carácter simbólico recuerda los pasos cruciales en el desarrollo de los conceptos modernos de estructura molecular y enlace, desde Kekulé<sup>1</sup> hasta Pauling.<sup>2</sup> El grupo fenilo puede experimentar reducciones de uno o dos electrones, y se han caracterizado sales de los correspondientes monoanión<sup>3-5</sup> y dianión<sup>6-8</sup> de benceno. También se ha descrito una forma tetraaniónica de anillos de benceno estabilizada por calcio en un estado de oxidación inusual  $\text{Ca}^{\text{I}}$ .<sup>9</sup> La capacidad de los arenos para coordinarse mediante enlace  $\pi$  a metales de transición fue identificada inicialmente por Fisher en 1955 en el compuesto bis( $\eta^6$ -benceno)-cromo(0),<sup>10</sup> cuya estructura fue resuelta algunos años más tarde.<sup>11</sup> Sin embargo, el compuesto ya había sido obtenido previamente por Hein en 1919,<sup>12</sup> haciendo reaccionar  $\text{CrCl}_3$  con  $\text{PhMgBr}$ . Hein creyó que el producto de esta reacción era un polifenil complejo con enlace  $\sigma$ ; en cambio, la primera estructura de un complejo arílico homoléptico con enlace  $\sigma$  no fue descrita hasta 1972, concretamente una sal del anión  $[\text{CrPh}_5]^{2-}$ .<sup>13</sup>

Además de las sales de litio de los dianiones arílicos ya mencionados, ha habido varios ejemplos de compuestos en los cuales un grupo fenilo coordinado de forma  $\pi$  a átomos metálicos presenta carácter dianiónico,<sup>7-8</sup> mientras que algunos compuestos similares cuyos grupos arilos enlazados de forma  $\pi$  son considerados neutros, presentan características estructurales similares y podría considerarse que tienen carácter dianiónico.<sup>14</sup>

<sup>21</sup> En cuanto a la forma tetraaniónica de los anillos areno, además del derivado de  $\text{Ca}^{\text{I}}$  ya mencionado, también se puede estabilizar mediante la coordinación a metales de transición del grupo 3, como se ha confirmado por espectroscopías de RMN y de absorción de rayos X (XANES).<sup>22</sup> Estos anillos adoptan una variedad de modos de coordinación que se distinguen por: (a) su carácter mono o dinuclear, (b) la naturaleza deslocalizada o localizada de los enlaces carbono-carbono, (c) la pérdida de planaridad del anillo de areno, (d) la hapticidad del areno con respecto a cada átomo de metal, y (e) la disposición *syn* o *anti* de los dos iones metálicos en el caso de complejos dinucleares. La variedad de modos de coordinación en los cuales se encuentran los grupos arenos están representados en la figura 3.1, y sus características se resumen en la tabla 3.1.



**Figura 3.1.** Tipos de estructuras en las cuales se pueden encontrar los diferentes modos de coordinación de los grupos areno.

Topología	e <sup>a</sup>	Enlaces C–C	Conformación del anillo	ML <sub>n</sub>
1	10	deslocalizados	plana	<i>anti</i> -μ-η <sup>6</sup> :η <sup>6</sup>
2	10	deslocalizados	bote	<i>anti</i> -μ-η <sup>4</sup> :η <sup>4</sup>
3	10	deslocalizados	plana	<i>syn</i> -μ-η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup>
4	10	deslocalizados	bote	<i>syn</i> -μ-η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup>
5	8	comprimidos	bote	<i>syn</i> -μ-η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup>
6	8	comprimidos	plana	<i>anti</i> -μ-η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup>
7	8	comprimidos	bote	<i>syn</i> -μ-η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup>
8	8	alargados	plana	<i>anti</i> -μ-η <sup>6</sup> :η <sup>6</sup>
9	8	alargados	bote	<i>syn</i> -μ-η <sup>3</sup> :η <sup>3</sup>
10	8	alargados	silla	<i>anti</i> -μ-η <sup>3</sup> :η <sup>3</sup>

<sup>a</sup>Nota: e es el número de electrones π del areno más el número de electrones del metal implicados en el enlace metal-areno.

**Tabla 3.1.** Características de los arenos puente en complejos metálicos.

La estructura **1**, que se encuentra en complejos de Cr, V, Sc, Y, La, y Lu,<sup>14-15, 20-24</sup> presenta un anillo plano deslocalizado enlazado en un modo η<sup>6</sup> a un átomo metálico en cada lado del anillo. En una sal de litio de un areno dianiónico estabilizada con cuatro

grupos trimetisililo (tms),<sup>8</sup> los cationes litio están localizados encima y debajo del anillo en una conformación *anti*, con una coordinación  $\eta^4$  por el areno dianiónico que tiene enlaces C-C de distancias similares, pero que está algo comprimido con una conformación de bote, como se representa en **2**, el mismo modo de coordinación que se encuentra en algunos complejos de Nb.<sup>25</sup> También aparecen anillos planos deslocalizados coordinados de forma cofacial a dos átomos de molibdeno enlazados como en **3**,<sup>18, 26</sup> y también podemos encontrar un anillo comprimido deslocalizado en una conformación *syn* **4** en un complejo de Ni.<sup>27</sup> En un aducto de litio de un anillo de benceno sustituido con grupos tms,<sup>7</sup> los dos iones litio están dispuestos cofacialmente como en **5**, con dos enlaces C-C cortos y cuatro largos, dando como resultado una conformación de bote. Sin embargo, cuando el impedimento estérico en el benceno hexasustituido se reduce uniendo cada par de grupos tms vecinos por puentes CH<sub>2</sub>, aparece una conformación *anti* más próxima a **1**.<sup>28</sup> Se puede encontrar una topología molecular similar en complejos dinucleares de V y Ni.<sup>15, 29</sup> Como ejemplo de un modo de coordinación *anti* **6** existe un anillo fenilo que pertenece a un ligando bis(bidentado) y está coordinado a dos iones de Pt<sup>IV</sup> vía una coordinación  $\eta^1$  de dos átomos de carbono en *para*, en el cual el anillo fenilo presenta un patrón de distancias de enlace C-C característico de un dianión ciclohexadiendiuro.<sup>30-31</sup> Algunos compuestos mononucleares presentan un anillo de benceno coordinado como un ligando ciclohexadiendiuro a átomos de Ta,<sup>32</sup> La, Ce, o Nd<sup>33</sup> en un modo  $\kappa^2:\eta^1$ ,  $\eta^1$ , **7**. Las topologías **8-10** se encuentran en anillos areno planos o comprimidos con una distribución dialfílica de las distancias de enlace C-C. Se conoce un anillo plano con una coordinación  $\eta^6$  a dos átomos de Y en una conformación *anti* **8**.<sup>34</sup> Por último, los modos de coordinación **9** y **10** con el anillo de areno en las conformaciones de bote y silla, respectivamente, están presentes en complejos dinucleares de Pd,<sup>19</sup> Fe y Co (**9**),<sup>27</sup> Co,<sup>16</sup> Ni,<sup>35</sup> Pt,<sup>36</sup> e Ir<sup>37</sup> (**10**).

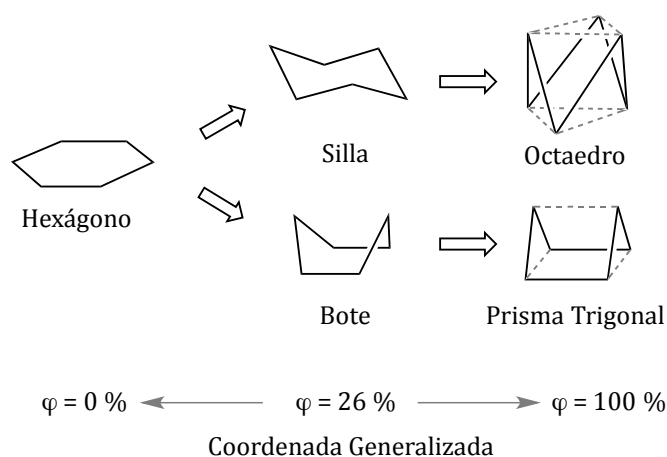
A pesar del papel paradigmático del benceno en química y del gran número de estudios teóricos realizados sobre él, su dianión ha sido poco estudiado. Podlogar et al. llevaron a cabo cálculos a nivel HF con simetría C<sub>2h</sub> impuesta, y llegaron a la conclusión de que el dianión es más estable en una geometría no plana.<sup>38</sup> Nakayama y colaboradores utilizaron los métodos HF restringido y CI con unas bases pequeñas (4-31G y STO-3G) en el dianión y encontraron que el triplete era más estable que el singulete en las geometrías planas comprimida y elongada.<sup>39</sup> Sygula y Rabideau realizaron cálculos MNDO, Hartree-Fock y MP2 para analizar las estabildades relativas de las dos formas del bencendiuro de litio, *syn* y *anti*, y llegaron a la conclusión de que el primero es 13 kcal/mol más estable que

el último.<sup>40</sup> Más recientemente, Setaka y colaboradores mediante razonamientos cualitativos de orbitales moleculares y considerando únicamente el HOMO del dianión de benceno concluyeron que el singlete comprimido es el estado fundamental debido a la interacción con los dos iones litio en la conformación *anti*.<sup>41</sup>

La motivación de este trabajo viene dada por la diversidad de geometrías y modos de coordinación que se pueden asignar a los arenos dianiónicos y a los tetraaniones publicados recientemente. Pretendemos caracterizar y racionalizar sus estructuras electrónica y molecular por medio de cálculos DFT. En primer lugar vamos a introducir una manera sencilla de calibrar las distorsiones por compresión del anillo por medio de las medidas de forma, junto con una referencia a las medidas de pseudosimetría explicadas en el capítulo 1. Después se dará una breve descripción de la naturaleza y la estructura electrónica del dianión de benceno independiente, y se discutirán los efectos de su interacción con dos iones litio en una disposición *anti*. Posteriormente se presentará un análisis del efecto Jahn-Teller responsable de la localización de los enlaces C–C, esperada por la ocupación parcial del conjunto doblemente degenerado de orbitales  $\pi^*(e_{2u})$  del benceno. La optimización del modelo *anti*-Li<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) indica que el anillo de areno pierde su planaridad, y se analizará el efecto Jahn-Teller de segundo orden responsable de la distorsión con ayuda de una descomposición de pseudosimetría de su HOMO. Después procederemos a analizar efectos similares de distorsión en el estado fundamental del aducto del dianión de benceno *syn*-Li<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). A partir de aquí, se explorará el efecto de la sustitución química del anillo en el comportamiento estructural del dianión de benceno puente en los aductos de litio. Por último, compararemos dos complejos de itrio unidos mediante anillos de benceno formalmente aniónicos, y mostraremos cómo sus distorsiones pueden explicarse por las características de los orbitales de los fragmentos metálicos. Como consecuencia de lo anterior, analizaremos las diferentes conformaciones de los grupos areno en las estructuras en las que actúan como ligandos  $\pi$  coordinados a centros metálicos, y estableceremos unas reglas orbitales y de recuento de electrones sencillas para entender la variedad de deformaciones estructurales y modos de coordinación de los anillos areno.

### 3.1. Medidas de pseudosimetría y calibrado de las distorsiones por compresión del anillo

En este capítulo, aplicamos las medidas de pseudosimetría introducidas recientemente<sup>42</sup> (ver capítulo 1) para analizar los orbitales moleculares (OMs) del dianión de benceno.

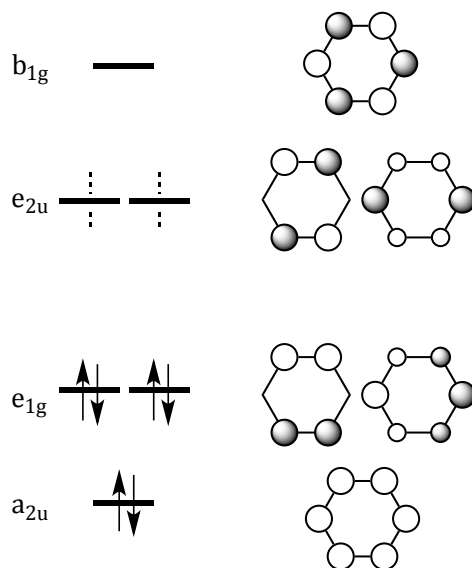


**Figura 3.2.** Coordenadas generalizadas de los caminos de mínima distorsión que convierten un hexágono regular en un octaedro y en un prisma trigonal, y aportan una valoración cuantitativa del grado de plegamiento del anillo en las conformaciones silla y bote, respectivamente.

Las distorsiones por compresión del anillo bencénico que dan lugar a las conformaciones silla o bote se pueden caracterizar por medio de los parámetros de mínima distorsión relativos a los caminos (figura 3.2) que llevan el hexágono plano a un octaedro (conformación silla) o a un prisma trigonal (conformación bote), como ya se ha descrito en la bibliografía.<sup>43</sup> De este modo, para un anillo areno, asignamos el camino de distorsión que genera una función de desviación del camino más pequeña, y el grado de compresión del anillo se calibra con el valor de la coordenada de distorsión generalizada.<sup>44</sup> Pequeñas distorsiones del hexágono, con coordenadas generalizadas menores del 5%, no nos permiten distinguir los caminos hacia las conformaciones silla y bote, y por ello parece razonable considerar este tipo de distorsiones insignificantes. Nótese que la distribución de las estructuras tipo silla de los anillos ciclohexilo está centrada alrededor del 26% a lo largo del camino desde el hexágono hasta el octaedro, el mismo grado de plegamiento que exhibe el ciclohexano en esta conformación. Un valor similar se encuentra para los anillos ciclohexilo en la conformación bote a lo largo del camino del hexágono hacia el prisma trigonal.<sup>43</sup>

### 3.2. El dianión de benceno, la molécula aislada y el aducto *anti*-Li<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

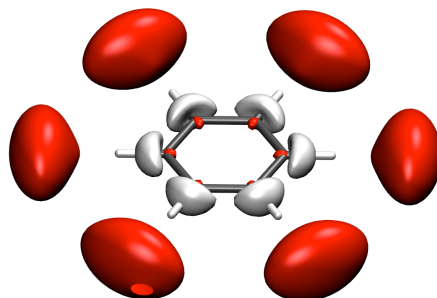
La estructura electrónica de la molécula de benceno se resume por la presencia en la región de valencia de seis orbitales  $\pi$ , tres doblemente ocupados y tres vacíos (figura 3.3). Tras la reducción de dos electrones con una simetría restringida  $D_{6h}$ , se espera que los orbitales doblemente degenerados  $e_{2u}$  pasen a estar ocupados. Estas suposiciones cualitativas no han podido ser confirmadas por nuestros cálculos DFT y CASSCF, que dan como estado más estable un singlete en el que los dos electrones extra no están localizados en un orbital molecular  $\pi^*$ , sino en un orbital difuso de tipo  $\sigma$  que difunde el exceso de carga negativa a través de los alrededores de la molécula, en un estado de Rydberg caracterizado como un mínimo de energía mediante análisis vibracional. El estado triplete más estable es 3.2 kcal mol<sup>-1</sup> más elevado a nivel CASPT2(B3LYP).



**Figura 3.3.** Dibujo esquemático de los orbitales moleculares  $\pi$  del benceno (simetría  $D_{6h}$ ). Las líneas discontinuas indican la ocupación hipotética de los orbitales  $e_{2u}$  en el dianión de benceno.

El estado de Rydberg singlete se caracteriza por presentar cargas negativas en los átomos de hidrógeno ( $-0.08$ ), en comparación con las cargas positivas en la molécula de benceno neutra ( $+0.20$ ), además de distancias de enlace C-C idénticas a las encontradas en la molécula aromática al mismo nivel de cálculo ( $1.395 \text{ \AA}$ ). Estos datos son coherentes con la ocupación del orbital de Rydberg que se muestra en la figura 3.4, localizado en la periferia del anillo y en el cual los electrones extra son atraídos por el polo positivo de los dipolos C-H. A nivel CASSCF, el dianión parece ser inestable al arrancar electrones, ya

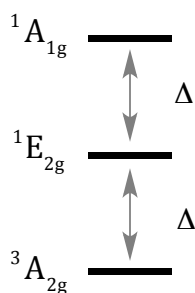
que la primera y la segunda afinidad electrónica del benceno son  $-13.85$  y  $-79.34$  kcal.mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Cálculos del dianión de benceno en fase gas también muestran que es inestable respecto a la disociación de un hidruro ( $-19.6$  kcal mol<sup>-1</sup>). Estos resultados son coherentes con los presentados por Iron et al. para el dianión de benceno en su estudio de las perileno diimidias dianiónicas en agua.<sup>45</sup>



**Figura 3.4.** HOMO del dianión de benceno singlete (simetría  $D_{6h}$ ) de cálculos B3LYP/6-311++G(d,p).

Un efecto análogo ha sido publicado por Sokolov et al. en un estudio del ciclooctatetraeno (COT) dianiónico.<sup>46</sup> Estos autores encontraron que la incorporación de funciones difusas al conjunto de funciones de base favorece estados que describen los electrones extra separados en un pseudocontinuo, en combinación con una molécula COT neutra no aromática y no plana. Los autores mencionados también encontraron que la presencia de dos contraiones sodio coordinados en forma de sándwich al COT dianiónico le permite recuperar la naturaleza aromática de los diez electrones  $\pi$ , que puede compararse con el efecto que describimos en la siguiente sección cuando dos iones litio se colocan en cada lado del dianión de benceno. Mientras que Sokolov et al. eligieron utilizar orbitales difusos sólo en los átomos de hidrógeno y no en los átomos de carbono para el COT dianiónico independiente, nosotros preferimos utilizar aquí una base aumentada con funciones difusas para todos los átomos, dado que estamos más interesados en el enlace del areno a los átomos metálicos que en el dianión aislado y por tanto necesitamos una buena descripción de las regiones ocupadas por los orbitales  $\pi$ . Sin embargo, hemos visto que todas las características de la distorsión de Jahn-Teller del dianión de benceno que vamos a discutir en relación a los aductos de litio neutros se obtienen también utilizando una base sin orbitales difusos necesarios para describir el estado de Rydberg. En este caso, los dos electrones extra están forzados a ocupar los orbitales moleculares  $\pi^*$ , imitando el efecto de los contraiones.

Ni el hecho de considerar los efectos del disolvente o la adición de dos cargas puntuales encima y debajo del plano del dianión de benceno (a distancias entre 2.0 y 3.5 Å) para compensar el exceso de carga negativa son suficientes para reubicar los dos electrones extra en el sistema  $\pi$ . Sin embargo, si el dianión se coloca entre dos iones litio en un modelo *anti*-Li<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) con una simetría D<sub>6h</sub> fija, esto da como resultado una configuración (a<sub>2u</sub>)<sup>2</sup>(e<sub>1g</sub>)<sup>4</sup>(e<sub>2u</sub>)<sup>2</sup>, dado que los orbitales  $\pi$  están más estabilizados que el orbital de Rydberg por los iones litio. Este resultado indica que la estabilización del dianión antiaromático por el litio no se debe únicamente a la presencia de cargas positivas cercanas al sistema  $\pi$ , y debe haber influencia de algún efecto orbital, aun cuando la interacción tiene un carácter iónico elevado y los HOMOs siguen siendo fundamentalmente orbitales  $\pi^*$  del anillo de benceno. Los términos de menor energía que pueden obtenerse de una configuración de este tipo son <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>, <sup>1</sup>E<sub>2g</sub> y <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>. Según la regla de Hund, el orden de energía que se espera de estos tres términos en la geometría de la molécula de benceno neutra es el que se muestra en la figura 3.5. Sin embargo, se espera que el término degenerado <sup>1</sup>E<sub>2g</sub> sufra una distorsión de Jahn-Teller,<sup>47</sup> dando lugar a un estado fundamental singulete. Por lo tanto, a continuación analizaremos los fundamentos a nivel orbital de las distorsiones de Jahn-Teller, y más adelante compararemos los aductos de litio del benceno con los derivados caracterizados experimentalmente de los arenos sustituidos con tms, estabilizados con iones litio coordinados a un ligando dimetoxietano o a dos ligandos tetrahidrofurano (thf).



**Figura 3.5.** Orden esperado de energías de los términos electrónicos resultantes de ocupar con dos electrones los dos orbitales e<sub>2u</sub> del dianión de benceno con simetría D<sub>6h</sub>. La separación de energía entre términos es  $\Delta=2K_{12}$ , donde K<sub>12</sub> es la integral de intercambio correspondiente a los electrones en los orbitales e<sub>2u</sub>.

En el compuesto modelo del aducto *anti* con un grupo benceno plano hexagonal (**A** en la tabla 3.2), el triplete es más estable que el singulete, como predice la regla de Hund, debido a la degeneración del grupo de orbitales moleculares e<sub>2u</sub> semiocupados (figura 3.3).

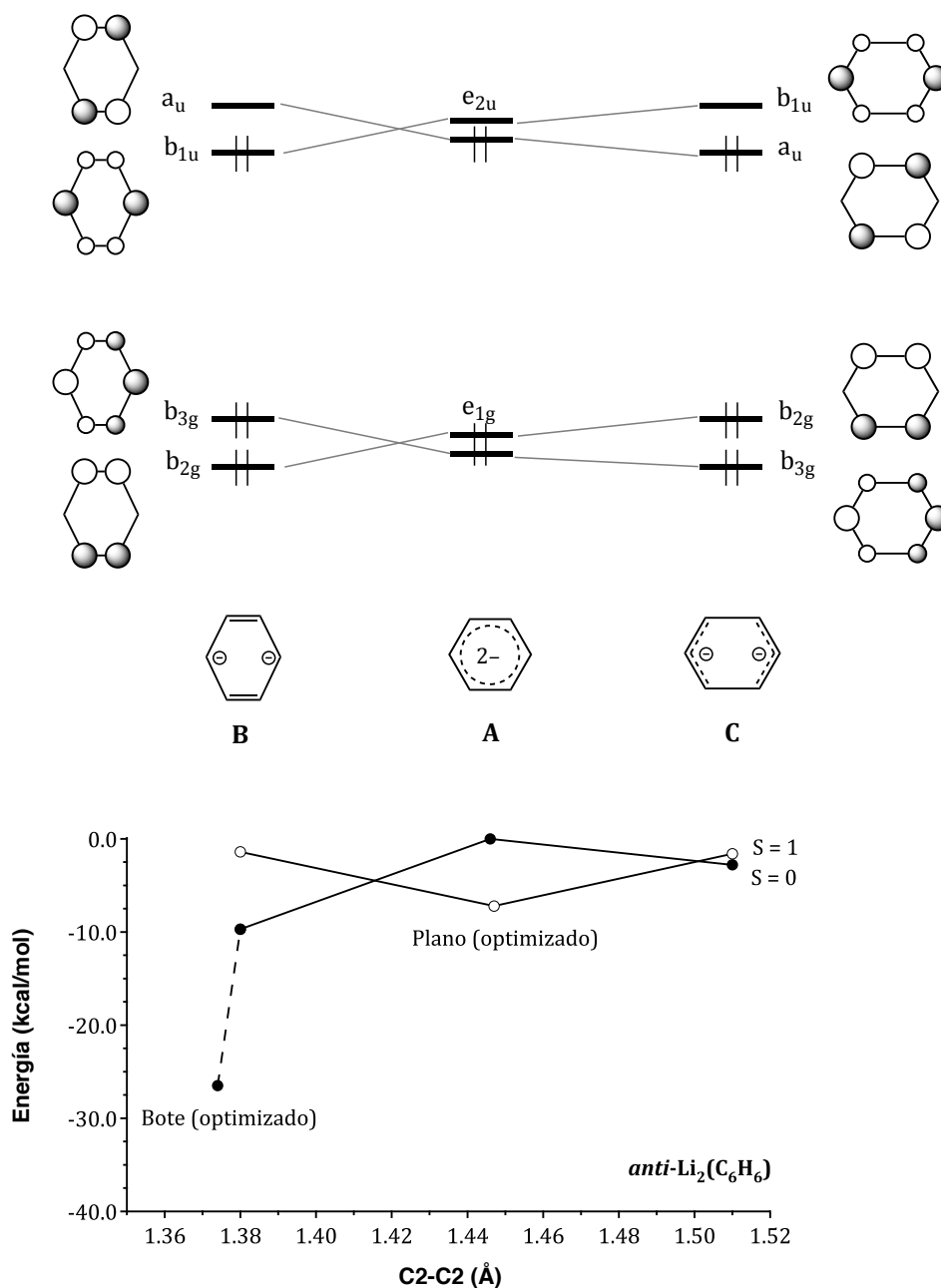


Modelo	S	CASSCF	CASPT2
<b>A</b> ( ${}^1E_{2g}$ )	0	0.0	0.0
<b>A</b> ( ${}^3A_{2g}$ )	1	<b>-16.3</b>	<b>-12.7</b>
<b>B</b>	0	-14.8	-9.7
	1	-5.2	-1.4
<b>C</b>	0	-12.2	-2.8
	1	-5.2	-1.6
<b>D</b> ( $C_{2v}$ )	0	-28.4	-24.3
	1	-11.4	-6.1
<b>D</b> ( $C_2$ )	0	<b>-28.8</b>	<b>-26.5</b>

**Tabla 3.2.** Energías (kcal.mol<sup>-1</sup>) de las estructuras de los modelos (figura 3.8) del aducto *anti*-Li<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), relativas al estado  ${}^1E_{2g}$  del modelo **A** con simetría D<sub>6h</sub>. Los valores en negrita corresponden a las geometrías optimizadas (simetría C<sub>2</sub> para el singulete, D<sub>6h</sub> para el triplete).

Un modo de distorsión de Jahn-Teller que produce un desdoblamiento del término  ${}^1E_{2g}$  y distorsión del anillo de benceno se debe corresponder a una representación contenida en el producto directo de la representación  $E_{2g}$  por sí misma, es decir,  $A_{1g}+A_{2g}+E_{2g}$ . Dado que un modo totalmente simétrico no elimina la degeneración, la distorsión debe corresponder, bien a un modo  $S(E_{2g})$ , bien a un modo  $S(A_{2g})$ . Además, siendo los HOMOs de tipo  $\pi$  y sin participación de los átomos de hidrógeno, el modo de distorsión de Jahn-Teller activo debe implicar los átomos de carbono y hacer variar sus posiciones relativas. Por lo tanto, basta con analizar los doce modos normales del esqueleto C<sub>6</sub> en el grupo puntual de simetría D<sub>6h</sub>.<sup>48</sup> De todos ellos, dos pares degenerados asociados a tensiones de enlace C-C pertenecen a las representaciones  $A_{2g}$  y  $E_{2g}$ . El modo  $A_{2g}$  consiste en una rotación rígida en el plano de los átomos de hidrógeno alrededor del anillo de benceno, que no afecta a las distancias C-C ni a la planaridad del anillo. Por consiguiente, la distorsión de Jahn-Teller estabilizadora del dianión de benceno en la molécula *anti*-Li<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) en su estado  ${}^1E_{2g}$  debe ser de simetría  $E_{2g}$  y daría lugar a una simetría D<sub>2h</sub> ya sea por compresión de dos enlaces C-C paralelos o por elongación de los mismos (estructuras **B** y **C** en la figura 3.6). El desdoblamiento de los orbitales  $e_{2u}$  como resultado de estas dos distorsiones se muestra en la figura 3.6. Las estructuras planas parcialmente optimizadas con simetrías D<sub>2h</sub> fijas (figura 3.6), comprimida y elongada, se pueden describir esquemáticamente como un anión cilohexadiendiuro **B** y una forma dialílica alargada **C**, respectivamente. Parece ser que ambas distorsiones estabilizan la

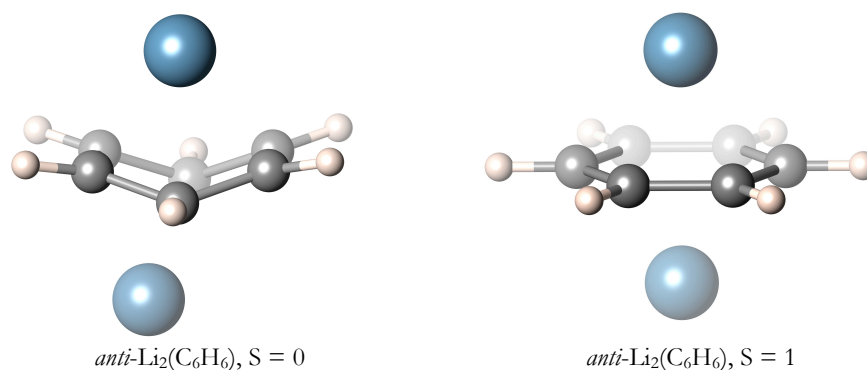
molécula en relación a la geometría que presenta un dianión de benceno hexagonal plano en su estado singlete, pero desestabilizan el estado triplete (figura 3.6 y tabla 3.2).



**Figura 3.6.** Arriba: Desdoblamiento de energía esperado de los dos grupos degenerados de OM  $\pi$  del dianión de benceno tras la distorsión de la estructura hexagonal **A** hacia la plana comprimida **B** y la **C** alargada. Abajo: Energías relativas CASPT2 de los términos  $^1E_{2g}$  (círculos rellenos) y  $^3A_{2g}$  (círculos vacíos) de un modelo  $anti-Li_2(C_6H_6)$  tras la distorsión desde la geometría  $D_{6h}$  (**A**) hacia las formas  $D_{2h}$  planas comprimida (**B**) y alargada (**C**), y para el estado singlete optimizado con estructura **D** (ver figura 3.8).

Una optimización completa del aducto  $anti-Li_2(C_6H_6)$  en el estado singlete confirma la existencia de una distorsión de compresión del anillo, con dos enlaces C-C

cortos y cuatro largos. Sin embargo, el anillo en la estructura optimizada ya no es plano con simetría  $D_{2h}$ , sino que está significativamente plegado, con una conformación bote de simetría aproximada  $C_{2v}$  pero estrictamente  $C_2$  (figura 3.7). Como era de esperar, la estructura optimizada en el término triplete muestra un anillo hexagonal plano con una simetría  $D_{6h}$ .



**Figura 3.7.** Estructuras del aducto  $anti-Li_2(C_6H_6)$  en los términos singlete (izquierda) y triplete (derecha), optimizadas a nivel CASSCF. Los enlaces Li-C no se muestran por claridad.

S	C2-C1-C2 <sup>a</sup>	C2-C2	C1-C2	$\Sigma(C-C)^b$	Cargas				$\varphi(HP-TP)^c$	
					C1	C2	Li1	Li2		
Benceno	120.0	1.396	1.396	8.376	-0.18	-0.18			0	
$anti-Li_2(C_6H_6)$	0	112.0	1.374	1.488	8.700	-0.70	-0.30	0.78	0.71	23
	1	120.0	1.447	1.447	8.682	-0.49	-0.49	0.87	0.87	0

<sup>a</sup>C2-C1-C2 es el promedio de los ángulos de enlace en el átomo C1. <sup>b</sup> $\Sigma(C-C)$  es la suma de las seis distancias de enlace C-C. <sup>c</sup> $\varphi(HP-TP)$  es la coordenada generalizada (%) a lo largo de camino desde el hexágono plano al prisma trigonal. Las cargas han sido obtenidas por análisis NPA. Para el etiquetado de los átomos ver figura 3.8.

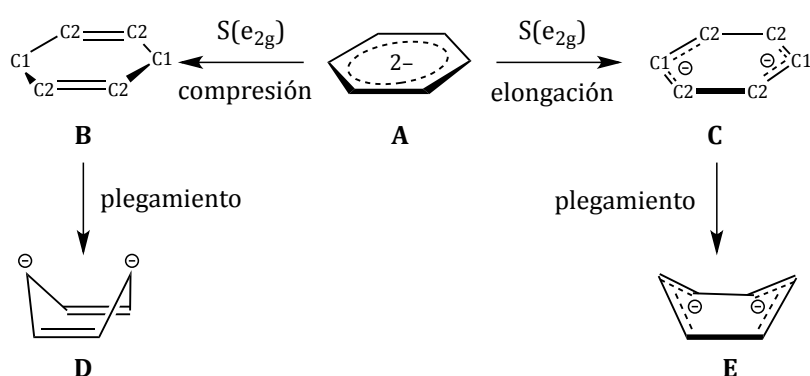
**Tabla 3.3.** Estructuras optimizadas con CASSCF del  $anti-Li_2(C_6H_6)$  en los términos singlete de menor energía y triplete: parámetros geométricos, cargas atómicas NPA, y medidas de forma de la distorsión del anillo  $\varphi(HP-TP)$ .

Un análisis de los resultados de las estructuras modelo y las optimizadas del isómero *anti* (tablas 3.2 y 3.3) muestra lo siguiente:

(a) Aunque en la geometría  $D_{6h}$  de referencia el triplete es más estable que el singlete, como se espera por las reglas de Hund para la configuración  $(a_{2u})^2(e_{1g})^4(e_{2u})^2$ , la distorsión de Jahn-Teller de compresión del anillo de benceno que interviene en el estado singlete hace que pase a ser el término fundamental.

(b) En las estructuras optimizadas para ambos estados de spin, la suma de las distancias de enlace C-C (ca. 8.69 Å) es muy parecida a la encontrada (8.74 Å) en la estructura cristalina de la sal de litio de un dianión de benceno sililado,<sup>8</sup> *anti*-[Li(dme)]<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>tms<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) (dme=1,2-dimetoxietano), y significativamente mayor que en la molécula de benceno neutra (8.38 Å al mismo nivel computacional, 8.32(4) Å en las estructuras experimentales), indicando un orden de enlace C-C decreciente. También hemos observado que el grado de expansión del anillo es significativamente mayor que el encontrado para los anillos areno coordinados en un modo  $\eta^6$  en complejos de Cr<sup>0</sup>, siendo la suma promedio para 1012 fragmentos 8.44(7) Å.

(c) En el estado fundamental singlete, hay una alternancia de los enlaces C-C que corresponde a las estructuras de Lewis del ciclohexadiendiuro comprimido **B** o **D** (figura 3.8). El triplete, sin embargo, exhibe una geometría hexagonal regular.



**Figura 3.8.** Geometrías de las estructuras resultantes de las distorsiones de Jahn-Teller de primer orden  $S(e_{2g})$ , **B** y **C**, del dianión de benceno plano, **A**. Estructuras resultantes del plegamiento del anillo, **D** y **E**, debido a una estabilización adicional.

(d) El plegamiento del anillo de la estructura plana comprimida **B** hacia una conformación bote  $C_{2v}$  **D** da lugar a una estabilización adicional que no puede explicarse por un efecto Jahn-Teller de primer orden.

(e) El anillo C<sub>6</sub> es prácticamente plano en el estado triplete optimizado, de acuerdo a las medidas de forma, mientras que el singlete está significativamente plegado a lo largo del camino desde el hexágono plano hacia el prisma trigonal, con un grado de transformación del 23%, característico de la conformación bote.<sup>43</sup> Esto indica una disminución del orden de enlace C-C, y una simetría C<sub>2</sub> muy cercana en geometría y energía a la forma C<sub>2v</sub>.

(f) En el estado singulete optimizado, los átomos C1 (figura 3.8) están claramente piramidalizados, como indican los ángulos de enlace C2-C1-C2 que presentan un valor de alrededor de  $110^\circ$ , muy cercano al ángulo tetraédrico, mientras que en el triplete este ángulo adopta el valor esperado para un hexágono regular ( $120^\circ$ ). Estas dos geometrías son coherentes con un carácter formal  $sp^3$  de los átomos de carbono C1 en el singulete, pero con una hibridación  $sp^2$  en el triplete.

(g) Las cargas atómicas obtenidas del análisis NPA de este aducto de litio-benceno son coherentes con su formulación como un compuesto iónico formado por dos cationes litio y un dianión de benceno.

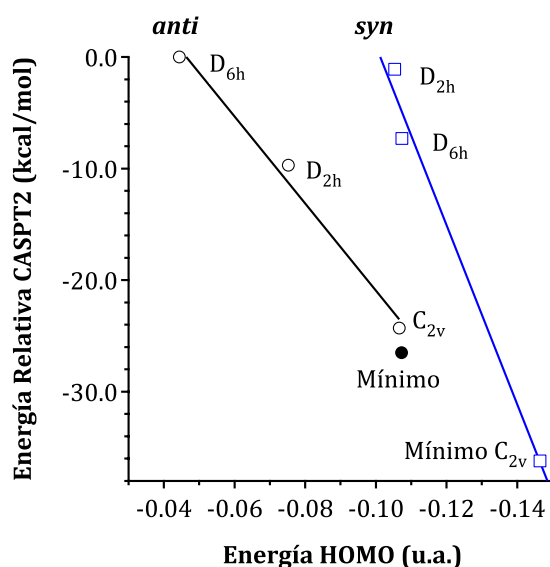
En resumen, la geometría optimizada del *anti*- $Li_2(C_6H_6)$  predice un anillo de benceno comprimido y significativamente plegado, con una conformación bote, representado esquemáticamente por la estructura de Lewis **D** (figura 3.8). Hay que destacar que mientras un análisis sencillo de simetría y OM del efecto Jahn-Teller predice correctamente una distorsión que da lugar a la localización de los enlaces, no puede predecir la pérdida de planaridad. Si comparamos nuestros resultados con la estructura experimentalmente conocida del *anti*- $[Li(dme)]_2-(C_6tms_4H_2)$ , donde  $tms=SiMe_3$ , podemos ver que la geometría es bastante parecida a la estructura elongada **C**, con una ligera pérdida de planaridad.<sup>8</sup> Esto está en contradicción con nuestros cálculos del benceno no sustituido en el modelo *anti*- $Li_2(C_6H_6)$ , que predice un anillo comprimido **D**. Esta aparente discrepancia se discutirá después de presentar los resultados computacionales de los aductos de litio de los dianiones de benceno sustituidos con grupos tms. Primero, sin embargo, vamos a considerar las razones de la pérdida de planaridad del anillo por medio de un análisis de pseudosimetría de los OMs más relevantes.

Cabe destacar que aparecen efectos estructurales y electrónicos análogos cuando se eliminan dos electrones de los orbitales  $\pi$  del benceno. En el dicatión del benceno, el estado singulete presenta una forma alargada con dos cationes dialilo unidos por enlaces sencillos, análoga al dianión dialílico **C** (figura 3.8). Por otra parte, el estado triplete es plano y muestra un patrón simétrico de enlaces deslocalizados.<sup>49</sup>

### 3.3. Análisis de pseudosimetría del plegamiento del anillo en la molécula *anti*- $Li_2(C_6H_6)$

El importante plegamiento de anillo experimentado por el anillo de benceno en el aducto *anti*- $Li_2(C_6H_6)$  no se puede explicar por un efecto Jahn-Teller de primer orden, dado

que los orbitales degenerados parcialmente ocupados solo tienen carácter  $\pi^*(\text{C-C})$  y no se espera que su desdoblamiento afecte a la planaridad de la molécula. Sin embargo, un efecto Jahn-Teller de segundo orden<sup>50-51</sup> (SOJT, en inglés), puede inducir una distorsión que permita el acoplamiento de un estado fundamental no degenerado con un estado excitado del mismo spin, por medio de la mezcla de orbitales moleculares ocupados y vacíos. Se puede observar que los sucesivos cambios de energía provocados por la distorsión del aducto *anti* de Li de un anillo plano  $D_{6h}$  a una forma plana  $D_{2h}$  comprimida, y posteriormente a una geometría bote  $C_{2v}$  (calibrada por las correspondientes energías CASPT2), están bien correlacionados con la energía de los HOMOs de los cálculos B3LYP (figura 3.9). Esto implica que la mezcla del HOMO  $b_{1u}$  del anillo plano  $D_{2h}$  comprimido (figura 3.6) con orbitales vacíos de carácter  $\sigma^*$  es la principal responsable de la distorsión de plegamiento del anillo. Por esta razón, nos centraremos en esta sección en un análisis de la mezcla del HOMO con orbitales virtuales tras la distorsión.



**Figura 3.9.** Gráfico que muestra la correlación entre las energías B3LYP del HOMO del *anti*- $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  con las energías relativas CASPT2 del estado singulete (círculos) en las formas hexagonal (A, simetría  $D_{6h}$ ), plana comprimida (B,  $D_{2h}$ ), plegada (D,  $C_{2v}$ ), y mínimo (simetría  $C_2$ ) del anillo, y de manera similar para el isómero *syn* (cuadrados), para el cual las etiquetas de simetría se refieren a la simetría local de la molécula de benceno, siendo la forma  $C_{2v}$  el mínimo de energía.

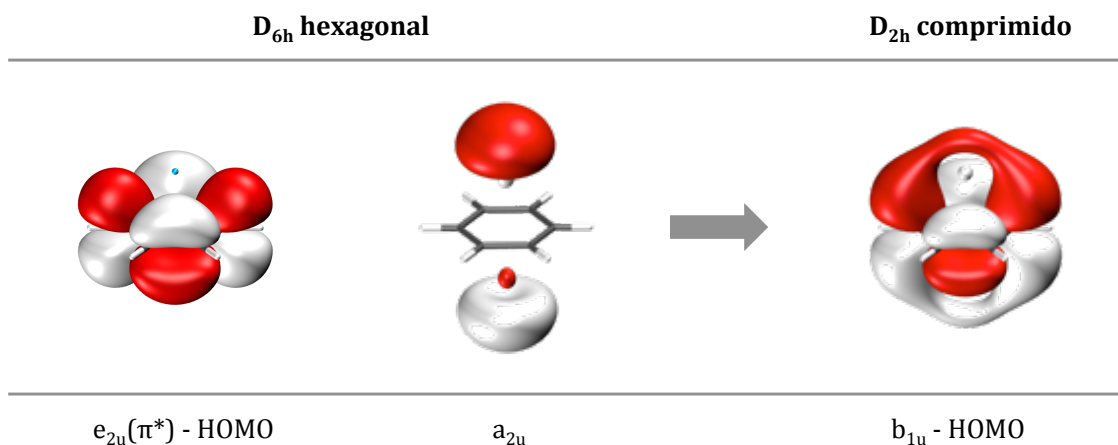
Dada la diversidad de OMs vacíos disponibles para un posible efecto Jahn-Teller de segundo orden, para determinar cuál de ellos participa en el acoplamiento vibrónico hemos realizado un análisis de pseudosimetría<sup>42</sup> siguiendo una serie de pasos. Primero

consideraremos el cambio de composición en el HOMO cuando el aducto se distorsiona de la simetría  $D_{6h}$  a la  $D_{2h}$  por compresión,  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$  (figura 3.8). A continuación buscaremos nuevos cambios en el HOMO mientras el anillo se pliega y la simetría de la molécula disminuye de  $D_{2h}$  a  $C_2$  ( $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{D}$ , figura 3.8). En la tabla 3.4 se muestran los resultados más relevantes de la descomposición de pseudosimetría del HOMO del *anti*- $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ .

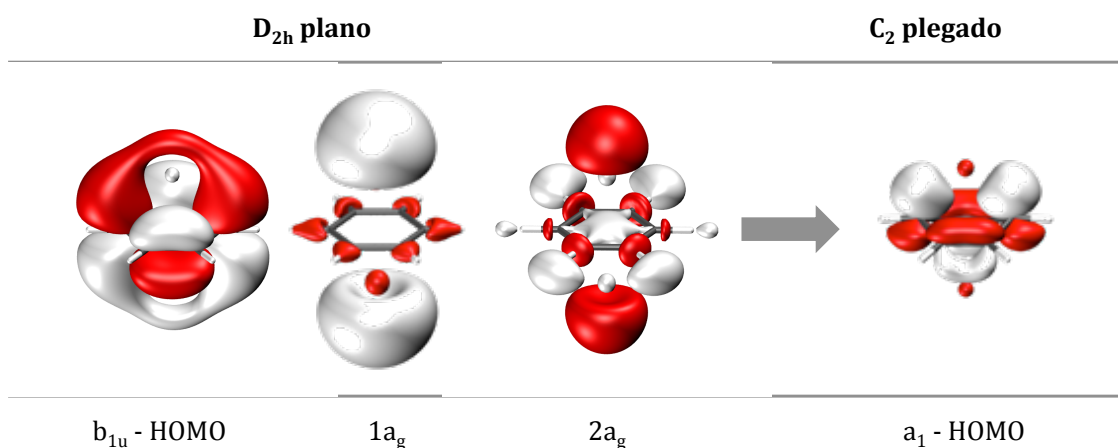
Representaciones $D_{6h}$	$E_{2u}$	$A_{2u}$		
(a) modelo $\mathbf{B}$ ( $D_{2h}$ )	79.9	20.1		
Representaciones $D_{2h}$	$B_{1u}$	$A_g$	otras	
(b) $\mathbf{D}$ optimizada ( $C_2$ )	46.5	52.3	1.2	

**Tabla 3.4.** Descomposición del HOMO (cálculos B3LYP) del *anti*- $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  en (a) la forma  $D_{2h}$   $\mathbf{B}$ , en términos de contribuciones (%) de orbitales que pertenecen a las representaciones irreducibles del grupo de pseudosimetría  $D_{6h}$  (línea superior), y (b) en la geometría  $C_2$  optimizada  $\mathbf{D}$ , en términos de orbitales que pertenecen a representaciones irreducibles del grupo de pseudosimetría  $D_{2h}$ .

Los resultados indican que tras la distorsión  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$ , el HOMO conserva gran parte de su naturaleza  $e_{2u}(D_{6h})$  (80%), pero presenta una mezcla con una contribución significativa de un orbital  $a_{2u}(D_{6h})$  (tabla 3.4a). En principio, uno esperaría que el resultado de un efecto Jahn-Teller fuera simplemente un desdoblamiento del grupo de orbitales  $e_{2u}$  degenerados, siendo más estable el que tiene contribuciones  $\pi$  enlazantes entre los átomos de carbono que se aproximan en  $\mathbf{B}$ , doblemente ocupado en el singulete. En este caso esperaríamos que el HOMO esté compuesto de un 100% de orbital  $e_{2u}(D_{6h})$ . Por lo tanto, la importante contribución  $A_{2u}$  indica que un efecto secundario del descenso de simetría es una mezcla adicional de un OM vacío en el HOMO, que lo estabiliza. Una revisión de la composición del HOMO antes y después de la distorsión en el plano muestra que el orbital  $a_{2u}$  que se mezcla en el HOMO es fundamentalmente una combinación de orbitales híbridos  $sp$  del litio que se transforman como la representación  $A_{2u}$  en el grupo  $D_{2d}$ , dando de este modo algo de estabilidad extra al HOMO (figura 3.10). Es más probable que esta interacción orbital sea la responsable de la estabilización de la configuración antiaromática  $(a_{2u})^2(e_{1g})^4(e_{2u})^2$  por los dos iones litio, al contrario que un estado de Rydberg más favorable cuando estos iones son sustituidos por cargas puntuales o en el dianión de benceno aislado considerando o no el efecto dieléctrico del disolvente.



**Figura 3.10.** Mezcla de los orbitales  $a_{2u}(\text{Li}_2)$  adaptados a la simetría  $D_{6h}$  con el HOMO  $e_{2u}(\pi)$  en el aducto *anti*- $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  con un anillo plano comprimido de simetría  $D_{2h}$  (**B**, figura 3.8).



**Figura 3.11.** Mezcla de los orbitales  $a_{1g}$  adaptados a la simetría  $D_{2h}$  con el HOMO  $b_{1u}(\pi)$  en el *anti*- $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  tras la distorsión de plegamiento del anillo hacia una estructura  $C_{2v}$  (**B**→**D**, figura 3.8) a través de un efecto Jahn-Teller de segundo orden.

La pérdida de planaridad del anillo por medio de la cual el isómero *anti* cambia a una simetría  $C_{2v}$  en la geometría optimizada implica una mezcla drástica del HOMO  $b_{1u}(D_{2h})$  de tipo  $\pi$  con orbitales de simetría  $A_g$  (tabla 3.4b). Para que una distorsión SOJT sea efectiva, los orbitales ocupados y vacíos que se mezclan deben cumplir dos condiciones:<sup>52</sup> (a) su diferencia de energía debe ser pequeña, y (b) ambos orbitales deben tener coeficientes grandes en los átomos cuyas posiciones relativas cambian a través del modo de distorsión. De los orbitales  $a_g$  vacíos del dianión  $D_{2h}$  plano, los dos que se muestran en la figura 3.11 cumplen estos requisitos y parece ser que experimentan una desestabilización significativa tras la distorsión como resultado de la mezcla con el HOMO. Por ejemplo, dos orbitales  $a_g$  son 0.63 y 2.02 eV superiores en energía que el LUMO, una



diferencia que es comparable con las responsables de impulsar la tetraedralización de iones planocuadrados y de moléculas como  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{NH}_4^+$ .<sup>53</sup> El resultado es la incorporación de algo de carácter  $\sigma(\text{C-H})$  en el HOMO de tipo  $\pi$  anterior, como se puede apreciar en la figura 3.11. También hay que señalar que estos dos orbitales difieren en la fase de los orbitales del litio y, por lo tanto, su mezcla cancela parcialmente la contribución de los litios y nos deja con un HOMO centrado en su mayoría en el anillo  $\text{C}_6$ , haciéndolo formalmente un dianión de benceno, tal como confirma el análisis de población (tabla 3.3).

En resumen, en esta sección hemos visto que los cálculos del isómero *anti* del aducto de dilítio del benceno confirman de forma clara la naturaleza dianiónica del anillo, y la distorsión de compresión de Jahn-Teller posterior a la ocupación parcial de los orbitales degenerados  $e_{2u}(\pi)$ . Además, la pérdida significativa de planaridad del anillo se puede explicar por un efecto Jahn-Teller de segundo orden, cuya naturaleza orbital queda demostrada por un análisis de pseudosimetría del HOMO. A continuación vamos a considerar el isómero *syn*, que tiene una simetría mucho menor, incluso si partimos de un modelo ideal con un anillo de benceno perfectamente hexagonal. También se discutirán las diferencias en las estructuras electrónica y molecular de los isómeros *anti* y *syn* asociadas con las diferentes simetrías que presentan, con ayuda del análisis de pseudosimetría.

### 3.4. El dianión de benceno en la molécula *syn*- $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$

Habiendo discutido ampliamente y de forma gradual las distorsiones del dianión de benceno en su aducto de dilítio *anti*, ahora nos vamos a centrar en los resultados principales del isómero *syn*, enfatizando las diferencias más significativas asociadas con esta topología molecular alternativa. Las energías relativas de los modelos moleculares del *syn*- $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , en el cual el dianión de benceno tiene simetrías  $\text{D}_{6h}$ ,  $\text{D}_{2h}$  y  $\text{C}_{2v}$  (modelos **A-C** y estructura optimizada **D**) se presentan en la tabla 3.5, y los datos estructurales relevantes se dan en la tabla 3.6, que pueden compararse con los del isómero *anti* en las tablas 3.2 y 3.3, respectivamente.

Modelo	S	CASSCF	CASPT2
<b>A</b> ( $^1E_{2g}$ )	0	-19.5	-7.3
<b>A</b> ( $^3A_{2g}$ )	1	-21.5	-9.0
<b>B</b>	0	-3.5	-1.1
	1	-5.8	-5.1
<b>C</b>	0	-23.0	-9.3
	1	-24.8	-10.7
<b>D optimizada</b>	0	<b>-42.6</b>	<b>-36.2</b>
	1	<b>-34.2</b>	<b>-16.5</b>

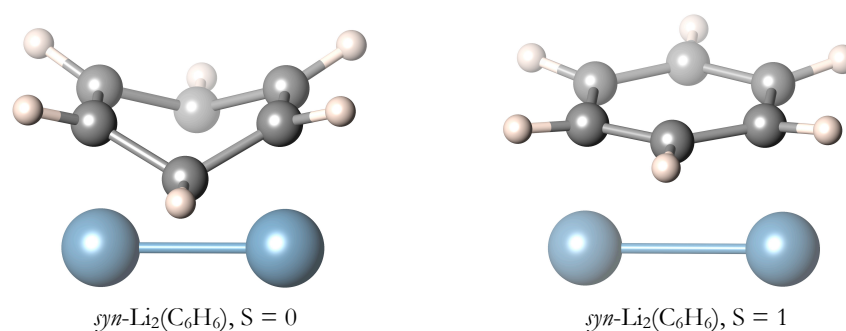
**Tabla 3.5.** Energías (kcal.mol<sup>-1</sup>) de las estructuras optimizadas y modelos con simetrías restringidas para el *syn*-Li<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) (figura 3.8), relativas al término  $^1E_{2g}$  del isómero *anti* (tabla 3.2). Los valores en negrita corresponden a las geometrías optimizadas.

	S	C2-C1-C2	C2-C2	C1-C2	$\Sigma(C-C)$	Cargas				$\varphi(HP-TP)$
						C1	C2	Li1	Li2	
Benceno		120.0	1.396	1.396	8.376	-0.18	-0.18			0
<i>syn</i> -Li <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0	110.0	1.358	1.478	8.628	-0.58	-0.28	0.58	0.57	30
	1	122.7	1.457	1.395	8.495	-0.10	-0.44	0.40	0.40	3

**Tabla 3.6.** Estructuras optimizadas con CASSCF de *syn*-Li<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) en los estados singlete y triplete de menor energía: parámetros geométricos, cargas atómicas NPA, y medidas de forma  $\varphi(HP-TP)$  de la distorsión del anillo C<sub>6</sub>. La definición de los parámetros es la misma que en la tabla 3.3.

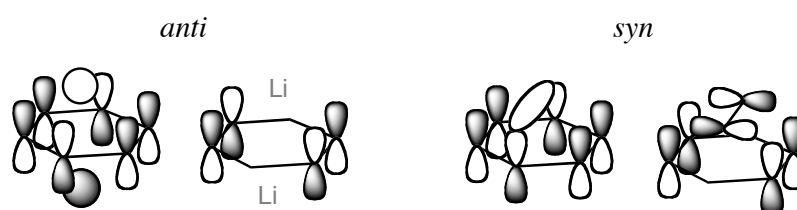
Algunos aspectos relevantes de estos resultados pueden resumirse en los siguientes puntos:

(a) En la geometría de referencia **A** con un anillo de benceno D<sub>6h</sub>, el triplete es más estable que el singlete, pero la diferencia de energía entre los dos estados es mucho menor que para el isómero *anti*. Esto es debido a la pérdida de degeneración del HOMO  $e_{2u}$ , a pesar del anillo perfectamente hexagonal, porque con los dos átomos de litio en el mismo lado, D<sub>6h</sub> es solo la simetría local del anillo de benceno. La simetría está fuertemente alterada por la presencia de los iones de litio, dando como resultado un aducto C<sub>2v</sub>.



**Figura 3.12.** Estructuras del  $\text{syn-Li}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  en los estados singlete (izquierda) y triplete (derecha), optimizadas a nivel CASSCF. Los enlaces Li-C no se muestran por claridad.

(b) El estado singlete se desestabiliza por una distorsión de compresión del anillo de benceno y se estabiliza sólo ligeramente por una elongación. Ambas formas corresponden a una simetría local del benceno  $D_{2h}$ . En ambas geometrías  $D_{6h}$  y  $D_{2h}$  del benceno, el triplete es por lo tanto más estable que el singlete, a diferencia de lo que se ha visto para el isómero *anti*. Este diferente comportamiento se presenta porque en la topología *syn* hay una combinación de orbitales del Li que pueden interactuar con cada uno de los dos orbitales  $\pi^*$  del benceno del grupo  $e_{2u}$  (figura 3.13), mientras que en el isómero *anti* solo uno de ellos puede hacerlo ( $b_{1u}$  en el grupo puntual de simetría  $D_{2h}$ ). Como consecuencia, estos dos orbitales están casi degenerados en el isómero *syn*, pero muestran un desdoblamiento significativo en la forma *anti*, favoreciendo unos estados fundamentales triplete y singlete, respectivamente.



**Figura 3.13.** Combinaciones de orbitales del Li que pueden interactuar con cada uno de los dos orbitales  $\pi^*$  del benceno del grupo  $e_{2u}$ , en las conformaciones *anti* y *syn*.

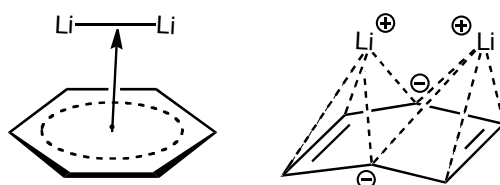
(c) Una optimización completa de la geometría da lugar a una forma ciclohexadiendiuro comprimido del anillo de benceno en el estado fundamental singlete. Las medidas de forma indican que el anillo  $C_6$  está significativamente plegado hacia un prisma trigonal, típico de una conformación bote  $D_{3h}$ ,<sup>43</sup> similar a lo encontrado para el isómero *anti*, pero con un grado de distorsión algo mayor (30% vs. 23%). De este modo la

simetría local  $C_{2v}$  resultante del anillo coincide con la simetría global del aducto (figura 3.12).

(d) El estado excitado triplete presenta una forma dialfílica elongada, a diferencia de la geometría de hexágono regular encontrada para el isómero *anti*. Las medidas de forma indican que el anillo  $C_6$  es de nuevo prácticamente plano en el estado triplete (figura 3.12).

(e) En la geometría optimizada del estado singlete del aducto *syn*, la distancia  $Li \cdots Li$  es 2.40 Å (valores en el intervalo de 2.42-2.65 Å se han encontrado experimentalmente para sistemas análogos), comparable con el doble del radio covalente del Li (2.56 Å)<sup>54</sup> y mucho más corto que la distancia de van der Waals (3.62 Å de acuerdo a Bondi<sup>55-56</sup> o 4.24 Å de acuerdo a Alvarez)<sup>57</sup>, sugiriendo de esta forma la existencia de algún grado de enlace Li-Li.

(f) La estructura experimental del *syn*-[ $\{Li(thf)\}_2(C_6tms_6)$ ] presenta un anillo areno comprimido con una conformación bote  $D_7$ , según lo predicho por nuestros cálculos en el análogo de benceno sin sustituir, *syn*- $Li_2(C_6H_6)$ .



**Figura 3.14.** Estructuras de Lewis alternativas que pueden representar la estructura electrónica del aducto de litio en la conformación *syn*.

(g) La carga positiva en el fragmento  $Li_2$  (+1.15) es indicativa de un carácter fuertemente iónico del aducto. Sin embargo, la comparación con la carga total de los dos átomos de Li en el isómero *anti* (+1.59) no deja ninguna duda de una estructura electrónica diferente, y que para el aducto *syn* puede representarse por las dos estructuras de Lewis que se muestran en la figura 3.14.

Como se muestra en la sección anterior para el isómero *anti*, hay una buena correlación entre la energía del HOMO y la energía total CASPT2 del *syn*- $Li_2(C_6H_6)$  conforme cambiamos la geometría del anillo de benceno de hexagonal a plana comprimida y a  $C_{2v}$  plegada (figura 3.9). Por lo tanto, la hipótesis orbital de la distorsión del anillo puede explicarse por medio de un análisis de pseudosimetría del HOMO. Un análisis de este tipo nos permite explorar en qué medida se puede describir la distorsión del anillo en términos de los OM conocidos del anillo de benceno plano con una simetría ideal  $D_{6h}$ , cuando la disposición cofacial de los dos iones de litio destruye completamente esta simetría en el

aducto. En otras palabras, podemos utilizar un grupo de pseudosimetría que tenga en cuenta solo la simetría local del anillo en lugar la simetría total de la molécula.

La interpretación del análisis de pseudosimetría es en este caso algo problemática, porque aunque en los modelos **A** y **B** el anillo de benceno tiene simetrías  $D_{6h}$  y  $D_{2h}$ , respectivamente, la simetría de la molécula es mucho menor. Como ejemplo, una descomposición del HOMO en términos de las representaciones irreducibles del grupo  $D_{6h}$  indica que solo un 41% proviene del orbital  $\pi^*(e_{2u})$  del benceno hexagonal perfecto en **A**. En la geometría  $C_{2v}$  plegada optimizada **D**, la contribución del orbital  $\pi^*(e_{2u})$  del benceno al HOMO se reduce a sólo un 29%. Por lo tanto, el análisis de pseudosimetría muestra que la estructura electrónica del isómero *syn* es muy diferente a la de la forma *anti*, y es necesario un análisis más preciso del HOMO.

Una mezcla orbital tan amplia de este tipo puede apreciarse mediante una inspección visual del HOMO (figura 3.15), en la cual el orbital  $\sigma(\text{Li-Li})$  enlazante se solapa con el orbital  $\pi^*(e_{2u})$  del anillo de benceno comprimido plano **B** de forma enlazante. La distorsión de plegamiento en la geometría optimizada aumenta el carácter enlazante litio-benceno del HOMO. Los cálculos en el fragmento  $\text{Li}_2$  independiente sitúan el orbital  $\sigma(\text{Li-Li})$  a menor energía que el sistema  $\pi$  del benceno, respaldando claramente una transferencia electrónica formal de  $\pi^*(e_{2u})$  a  $\sigma(\text{Li-Li})$ , coherente con las dos estructuras de Lewis resonantes que se muestran en la figura 3.14. El carácter  $\sigma(\text{Li-Li})$  y  $\pi^*$  del benceno combinado del HOMO se refleja en una distancia Li-Li tan corta y un orden de enlace calculado bastante importante. Así pues, se ha demostrado que el análisis de pseudosimetría es muy útil en este caso, ya que nos ha revelado características interesantes de la estructura electrónica del aducto *syn* de litio del dianión de benceno que no se habían podido prever anteriormente.



**Figura 3.15.** HOMO del *syn*- $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  en el modelo con un anillo comprimido plano  $D_{2h}$  **C** (izquierda) y en la estructura  $C_{2v}$  optimizada (derecha), en los que se puede apreciar la mezcla significativa del orbital  $\pi^*(e_{2u})$  del benceno con un orbital  $\sigma$  del fragmento  $\text{Li}_2$ .

### 3.5. Aductos de litio de arenos dianiónicos sililados

Hasta ahora, nuestro estudio de los aductos sencillos de litio del benceno nos ha permitido entender sus características geométricas y electrónicas. Sin embargo, los compuestos experimentales caracterizados no presentan como ligando puente el dianión de benceno, sino arenos tetra y hexasustituídos con grupos trimetilsililo (tms). La estructura experimental del *syn*-[Li(thf)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>tms<sub>6</sub>)] es similar a la del benceno análogo analizado anteriormente, pero hay una aparente discrepancia entre la estructura comprimida de tipo **D** calculada para el isómero *anti* y la estructura elongada **E** publicada para el derivado *anti*-[Li(dme)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>tms<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)]. Por lo tanto, hemos ampliado nuestros cálculos en los aductos de litio a sistemas que incorporan grupos tms y/o en los cuales los iones litio están coordinados por ligandos, para esclarecer las razones por las que existe esta discrepancia.

Los cálculos B3LYP basados en la teoría del funcional de la densidad en los aductos *syn*-Li<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) y *anti*-Li<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) dan prácticamente los mismos resultados en términos de geometrías y energías relativas que los cálculos CASSCF que se muestran en la sección anterior (tabla 3.7). Por esta razón, hemos elegido continuar nuestra investigación de los efectos de los sustituyentes tms, los iones de litio y sus ligandos (dme o thf) en la conformación del anillo de areno a nivel B3LYP. Las características geométricas principales calculadas de los grupos areno más relevantes se muestran en la tabla 3.7. Nuestros resultados B3LYP para el *anti*-[Li(dme)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>tms<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)] y el *syn*-[Li(thf)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>tms<sub>6</sub>)] están en concordancia con las correspondientes estructuras experimentales. Vale la pena subrayar que para el aducto *anti* se han encontrado dos mínimos de energías similares, uno con los dos grupos Li(dme) en una conformación eclipsada, el otro con una conformación alternada.

Compuesto	Anillo <sup>a</sup>	C2-C1-C2	C2-C2	C1-C2	$\Sigma(\text{C-C})$	$\Delta(\text{C-C})$	C1	C2	Li <sub>2</sub>	$\varphi(\text{HP-TP})$
Benceno		120.0	1.395	1.395	8.370	0.000	-0.20	-0.20		0
<i>anti</i> -Li <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	<b>D</b>	113.2	1.380	1.480	8.678	0.117	-0.61	-0.35	1.35	23
<i>syn</i> -Li <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	<b>D</b>	110.3	1.370	1.480	8.660	0.110	-0.58	-0.32	1.18	30
(C <sub>6</sub> tms <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )		126.0	1.420	1.407	8.468	0.013	-0.20	-0.45		5
<i>anti</i> -[Li(dme)] <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sup>b</sup>	<b>D</b>	112.6	1.374	1.481	8.670	0.125	-0.61	-0.32	1.05	22
<i>anti</i> -[Li(dme)] <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sup>c</sup>	<b>D</b>	112.6	1.373	1.482	8.674	0.123	-0.61	-0.32	1.04	23
<i>anti</i> -Li <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> tms <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )	<b>E</b>	123.4	1.543	1.424	8.779	0.164	-0.26	-0.79	1.52	20
<i>anti</i> -[Li(dme)] <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> tms <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )	<b>E</b>	127.4	1.555	1.461	8.772	0.141	-0.22	-0.78	1.14	
“ Experimental <sup>8</sup>	<b>E</b>	129.8	1.553	1-407	8.735	0.162				11
(C <sub>6</sub> tms <sub>6</sub> )		118.5	1.434	1.428	8.578	0.018	-0.47	-0.43		20
<i>syn</i> -Li <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> tms <sub>6</sub> )	<b>D</b>	109.7	1.402	1.518	8.875	0.128	-0.88	-0.53	1.57	35
<i>syn</i> -[Li(thf)] <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	<b>D</b>	110.3	1.369	1.479	8.655	0.111	-0.55	-0.31	0.96	30
<i>syn</i> -[Li(thf)] <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> tms <sub>6</sub> )	<b>D</b>	108.7	1.405	1.519	8.886	0.132	-0.89	-0.55	1.02	34
“ Experimental <sup>7</sup>	<b>D</b>	107.9	1.392	1.513	8.836	0.141				34

<sup>a</sup>Para el etiquetado de los átomos y el tipo de anillo, ver figura 3.8. <sup>b</sup>Conformación eclipsada de los dos grupos Li(dme). <sup>c</sup>Conformación alternada de los dos grupos Li(dme). C2-C1-C2 es el ángulo de enlace promedio en los átomos C1,  $\Sigma(\text{C-C})$  es la suma de las seis distancias de enlace,  $\Delta(\text{C-C})$  es la diferencia entre la distancia C-C más larga y la más corta,  $\varphi(\text{HP-TP})$  es la coordenada generalizada (%) a lo largo del camino desde el hexágono plano hacia el prisma trigonal; las cargas han sido obtenidas por análisis NPA.

**Tabla 3.7.** Principales parámetros geométricos y cargas para los anillos C<sub>6</sub> en los dianiones de benceno sililados (B3LYP/6-311++G(d,p)) y especies derivadas en los estados singulete de menor energía.

Dentro de los parámetros que se muestran en la tabla 3.7, los patrones de enlace y localización de la carga permiten clasificar estas moléculas en los tipos estructurales con formas de ciclohexadiendiuro (**D**) y dialílica (**E**), respectivamente (figura 3.8). Así pues, los enlaces C-C en el anillo fenilo muestran dos distancias cortas (1.32-1.45 Å) y cuatro largas (1.45-1.56 Å) en la forma comprimida, pero cuatro distancias cortas y dos largas en la forma elongada. Los análisis de población, por otra parte, han revelado una localización de las cargas considerablemente diferente en los dos tipos de átomos de carbono, con una carga mas negativa en los átomos C1 formalmente  $sp^3$  en la forma **D**, pero átomos de carbono C2 mucho más negativos en **E**. Otra característica común de todas las estructuras consideradas aquí es una significativa expansión del anillo relativa al benceno, que se manifiesta por un aumento en la suma de las distancias de enlace C-C de entre 0.13 y 0.51 Å. A través de nuestro análisis de forma del plegamiento del anillo, se ha visto que las estructuras calculadas de todos los aductos de litio de los dianiones de benceno considerados tienen una conformación de bote (tabla 3.7), caracterizada por distorsiones a lo largo del camino desde el hexágono hasta el prisma trigonal de entre 10 y 35%.

Aunque ambas distorsiones de compresión y elongación del areno dianiónico se pueden prever en base a fundamentos de simetría, hemos encontrado que para el dianión de benceno no sustituido la distorsión de elongación están menos favorecida (figura 3.6). Por lo tanto, la estabilización de la forma elongada en el *anti*-[Li(dme)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tms<sub>4</sub>)] debe ser a causa de los sustituyentes tms o los ligandos dme unidos a los iones de litio, o a la combinación de estos dos factores. Un modelo parecido, de la molécula desprovista de los ligandos dme unidos a los átomos de litio, *anti*-Li<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tms<sub>4</sub>), también muestra la estructura elongada **E**, mientras que un modelo análogo con estos ligandos pero con un anillo de benceno sin sustituir, *anti*-[Li(dme)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)], se presenta con una estructura comprimida **D**. Por lo tanto, podemos concluir que el factor que favorece la estructura elongada es la 1,2,4,5-tetrasustitución con grupos trimetilsililo.

En relación con la naturaleza dialílica propuesta para los confórmeros elongados **E**, podemos comparar su geometría y distribución de cargas con la del anión alilo (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>) al mismo nivel de teoría (tabla 3.8). En el anión alilo independiente, las distancias de enlace C-C son 1.394 Å y el ángulo de enlace C-C-C es 132.2°, y la carga negativa está concentrada en su mayoría en los átomos de carbono terminales. En general, en las geometrías calculadas y experimentales para las que hemos asignado estructuras de Lewis **C** o **E**, los ángulos de enlace alílicos son más grandes que en el benceno neutro o en las estructuras dienodiuro de los tipos **B** o **D** (tablas 3.3, 3.6 y 3.7), aunque algo menores que en el anión



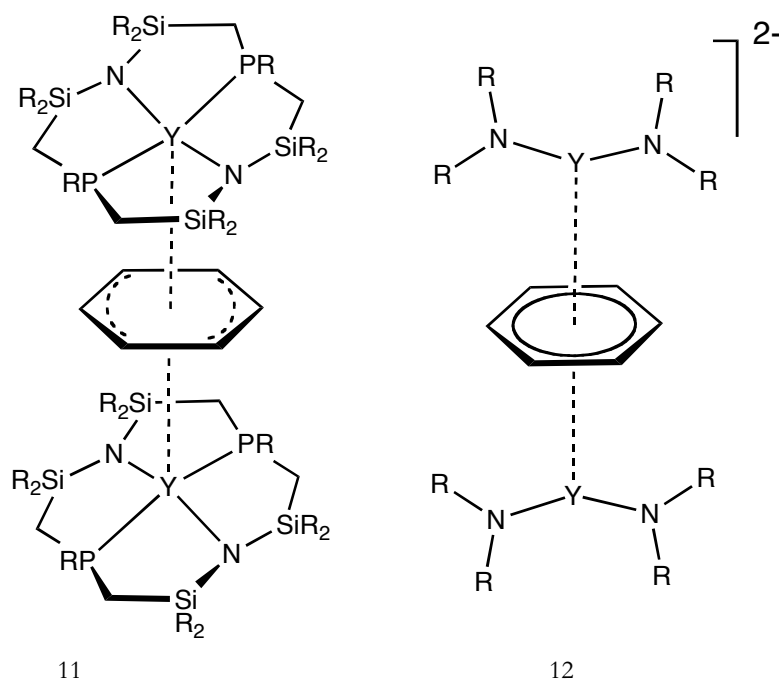
alilo libre debido a las restricciones cíclicas. Las distancias de enlace y las distribuciones de carga en los fragmentos alílicos también son coherentes con las encontradas para el anión alilo independiente.

	C2-C1-C2	C1-C2	Carga	
			C1	C2
Anión alilo	132.2	1.394	-0.21	-0.78
$(C_6tms_4H_2)^{2-}$	126.1	1.408	-0.19	-0.45
<i>anti</i> -Li <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> tms <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )	123.4	1.424	-0.26	-0.79
<i>anti</i> -[Li(dme)] <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> tms <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )	126.9	1.418	-0.25	-0.82
“ Experimental	127.4	1.416	-0.22	-0.78

**Tabla 3.8.** Parámetros geométricos de la parte alílica del dianión de benceno optimizado con una estructura elongada **E**, comparados con los del anión alilo (nivel B3LYP, cargas NPA).

### 3.6. Complejos de metales de transición: dos ejemplos de itrio

Aunque un estudio computacional detallado del enlace de dianiones areno a metales de transición y de tierras raras está más allá del alcance de este estudio, vamos a presentar un estudio cualitativo de las tendencias estructurales generales que exhibe esta familia de complejos, con el objetivo de dar una perspectiva más amplia de la variedad de efectos que puede tener en la estructura de los arenos la coordinación a diferentes metales. En las últimas décadas ha surgido un gran interés en relación a los compuestos de tipo sándwich triple, alguno de los cuales presentan un anillo areno puente.<sup>58-59</sup> Aquí, deseamos ampliar la discusión a la familia de complejos dinucleares con puentes areno que incluyen los sándwiches triples como caso particular. Nuestro estudio los tiene en cuenta desde un punto de vista algo diferente, considerando las contribuciones de las fórmulas de Lewis que incluyen arenos puente di o tetraaniónicos a su estructura electrónica. Por último, vamos a mostrar que este tipo de contribución ha sido pasada por alto en su gran mayoría porque a primera vista el puente aparece no distorsionado en los sándwiches triples y, de esta forma, la formulación de los arenos puente como anillos aromáticos neutros parece incuestionable.



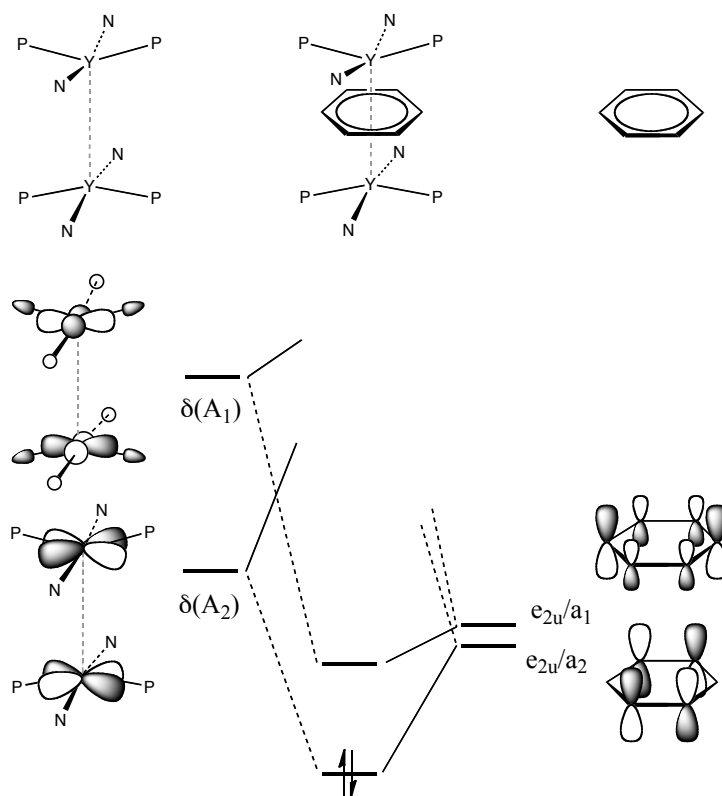
**Figura 3.16.** Izquierda: Complejo **11** de itrio con un ligando macrocíclico donador  $N_2P_2$  y un areno puente plano significativamente elongado. Derecha: modelo **12** de un complejo de itrio con un areno puente y dos ligandos amido terminales.

Entre la gran variedad de complejos de metales de transición con arenos puente que existe, hemos encontrado ilustrativo centrarnos en dos ejemplos de itrio, que sirven para resaltar las diferencias electrónicas con los aductos de litio así como el efecto de los grupos de ligandos terminales y el número de electrones en el tipo y el grado de distorsión del anillo areno. En el primer ejemplo, un complejo de itrio contiene un ligando macrocíclico donador  $N_2P_2$  en el cual el areno puente es plano pero significativamente elongado, como en la forma dialílica **C**, y coordinado en un modo  $\eta^6$  a los dos átomos de Y de manera *anti* **11** (figura 3.16, izquierda).<sup>34</sup> En el segundo caso, existen varios complejos de Y con arenos puente que contienen dos ligandos amido terminales con un esqueleto como en **12** (figura 3.16, derecha).<sup>22</sup> En estas moléculas, los anillos areno permanecen prácticamente planos y fundamentalmente deslocalizados (con diferencias entre las distancias largas y cortas de como máximo 0.064 Å). Por lo tanto hemos llevado a cabo cálculos en dos modelos análogos de estos compuestos de Y con estructuras **11** (R=H) y **12** (R=CH<sub>3</sub>). Se debe notar que, aunque el anillo de benceno en estos complejos se considera neutro, los estados de oxidación resultantes para el itrio en las moléculas **11** y **12** son +2 y +1, respectivamente, y se espera que cada átomo de itrio sea paramagnético. Sin embargo, los espectros de RMN son compatibles con moléculas diamagnéticas y los espectros

XANES corresponden con el estado de oxidación  $Y^{III}$  en ambos casos, implicando un anillo areno dianiónico<sup>22</sup> en **11** y tetraaniónico<sup>34</sup> en **12**.

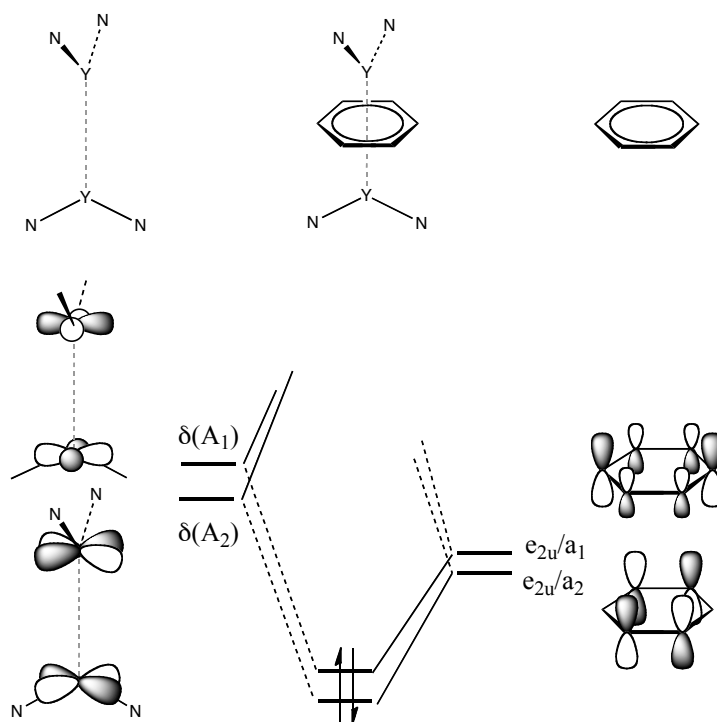
Las estructuras optimizadas de los dos complejos modelo de Y exhiben claras diferencias estructurales, y representan bien a las estructuras experimentales (tabla 3.9). El anillo areno en el modelo **11** es prácticamente plano, está considerablemente expandido (0.31 Å) en relación al benceno, los enlaces C-C están significativamente localizados (la distancia más larga es 0.11 Å mayor que la más corta correspondiente), y la carga total calculada del anillo es -0.6. Todos estos datos son coherentes con la estructura de Lewis **8**, en la cual el benceno aparece con una forma de ciclohexadiendiuro **C**. Por el contrario, en la geometría optimizada de **12**, la molécula de benceno puente aparece algo plegada en una conformación de bote, y está sometida a una expansión mayor en relación al benceno (0.51 Å) que en **11**, los enlaces C-C están prácticamente deslocalizados (los enlaces más largos y más cortos difieren en 0.01 Å), y la carga total calculada en el anillo es mucho mayor (-1.8), coherente con la forma tetraaniónica aromática **1** propuesta por Huang y colaboradores.<sup>22</sup>

De acuerdo con la discusión anterior de los aductos de litio, el dianión de benceno aquí se estabiliza por la interacción entre uno de los orbitales  $\pi^*(e_{2u})$  del benceno y los dos átomos de itrio. En el compuesto **11**, estos orbitales tienen la simetría necesaria para solaparse con las dos combinaciones de orbitales de tipo  $\delta$  del metal que se muestran en la figura 3.17. Sin embargo, el orbital  $\delta(A_1)$  es fuertemente  $\sigma$  antienlazante respecto al grupo  $N_2P_2$  donador del macrociclo con una coordinación aproximadamente planocuadrada e interacciona pobremente con el orbital  $\pi$  del benceno  $e_{2u}/a_1$ . El orbital  $\delta(A_2)$ , por el contrario, es no enlazante respecto a los átomos donadores y estabiliza fuertemente el orbital del benceno  $e_{2u}/a_2$ . Como resultado, se favorece la ocupación de este orbital por dos electrones, en lo que formalmente sería un dianión de benceno, y da lugar a una separación HOMO-LUMO considerable (625  $cm^{-1}$ ). Un vistazo a la topología del HOMO nos dice claramente que además puede estabilizarse mediante una distorsión de elongación del benceno puente, acompañada de una pérdida de aromaticidad, como se puede ver en nuestro modelo calculado y en su análogo experimental. La menor energía del HOMO hace que un efecto Jahn-Teller de segundo orden sea poco probable, lo que en este caso explica la ausencia de un plegamiento significativo del anillo.



**Figura 3.17.** Diagrama de interacción para los orbitales de tipo  $\delta$  de dos fragmentos  $YN_2P_2$  y una molécula de benceno puente en **11**. La ocupación orbital representada corresponde a la formulación  $Y^{II}$ /benceno o  $Y^{III}$ /benceno $^{2-}$ . Las etiquetas de simetría para los orbitales del benceno corresponden a las simetrías  $D_{6h}/D_{2h}$ .

En el compuesto **12**, el orbital  $\delta(A_1)$  es fundamentalmente no enlazante respecto a los dos átomos dadores de N (figura 3.18), y el grupo  $N_2$  está fuertemente involucrado en la interacción con el orbital  $e_{2u}/a_1$  del benceno, dando como resultado una *quasi* degeneración de los dos orbitales  $\pi^*$  del grupo  $e_{2u}$  (un desdoblamiento de  $88\text{ cm}^{-1}$  en los cálculos B3LYP). Si estos dos orbitales están ocupados, como en el tetraanión de benceno, la interacción con los orbitales  $\delta$  del metal aporta una estabilización significativa, y no puede haber una distorsión Jahn-Teller de primer orden. Esto resulta en un esquema deslocalizado de los enlaces C-C (un sistema aromático de diez electrones). Sin embargo, la ocupación de estos OMs con contribuciones importantes de los orbitales  $\pi^*(e_{2u})$  del benceno, produce una mayor expansión del anillo de benceno que en **10**, y también se hace más negativo. Todos estos datos están en buena concordancia con una asignación formal de estado de oxidación +3 a los átomos de itrio y un carácter tetraaniónico del anillo de benceno puente.



**Figura 3.18.** Diagrama de interacción para los orbitales de tipo  $\delta$  de dos fragmentos  $YN_2$  y una molécula de benceno puente en **12**. La ocupación orbital representada corresponde a la formulación  $Y^I/\text{benceno}^0$  o  $Y^{III}/\text{benceno}^{4-}$ .

Por último, hay que destacar que, a pesar del carácter aromático del tetraanión de benceno, está ligeramente plegado en **12**, indicando de nuevo cómo los efectos Jahn-Teller de primer y segundo orden puede aparecer de forma conjunta, como en el caso de aducto de litio *anti* discutido arriba, o de forma independiente, como en este caso. Un vistazo a estos dos OMs de tipo  $e_{2u}$  muestra que la mezcla con orbitales de otras representaciones de simetría en el benceno  $D_{6h}$  da lugar a diferente localización de los lóbulos  $\pi$  en ambos lados del anillo, así como algo de mezcla con orbitales de tipo  $\sigma$  responsable del plegamiento del anillo. A pesar de la drástica disminución de simetría al pasar del benceno libre al **12** (de  $D_{6h}$  a  $C_2$ ) y la consiguiente mezcla de orbitales de cuatro representaciones de simetría diferentes del grupo  $D_{6h}$ , un análisis de pseudosimetría de los dos HOMOs con contribuciones significativas  $\pi^*$  del benceno muestra que están constituidos por aproximadamente un 80% de orbitales  $e_{2u}(D_{6h})$ . Una comparación con los resultados mostrados anteriormente para el aducto de litio *anti* con una topología análoga revela que la diferente disponibilidad de orbitales de valencia en los átomos metálicos hace que estos sistemas se comporten de manera muy diferente. Mientras que en el compuesto de litio se estabiliza únicamente uno de los orbitales  $\pi$   $e_{2u}(D_{6h})$  del areno y se puede describir

formalmente como un areno dianiónico antiaromático, la interacción con dos fragmentos  $ML_2$  de metales de transición hace que se establezcan ambos orbitales  $\pi$ , dando lugar a un areno tetraaniónico aromático de diez electrones.

### 3.7. Análisis estructural de arenos dianiónicos coordinados

Ya hemos dicho en la introducción de este capítulo que los arenos puente  $\pi$  coordinados que pueden interpretarse como dianiónicos o tetraaniónicos difieren entre ellos (tabla 3.1) en su nuclearidad, la hapticidad del anillo bencénico con respecto a cada átomo metálico, y la disposición *syn* o *anti* de los dos iones metálicos. También hemos visto mediante cálculos en aductos de benceno con litio e itrio que la principal diferencia entre un dianión y un tetraanión radica en la existencia de una distorsión de Jahn-Teller de primer orden de compresión o elongación en el primer caso. Por lo tanto, cuando se analizan las estructuras de complejos con puentes areno podemos clasificarlas inicialmente en tres grandes categorías: (a) arenos formalmente neutros, con distancias casi iguales en un anillo plano, caracterizados por la disponibilidad de un total de seis electrones para los sistemas  $\pi$  del benceno y  $\delta$  del metal; (b) arenos formalmente dianiónicos, con un anillo comprimido o elongado, caracterizados por ocho electrones  $\pi+\delta$ , y (c) arenos de diez electrones formalmente tetraaniónicos con un anillo regular y simétricamente expandido. Teniendo en cuenta la existencia de un plegamiento del anillo, la conformación silla o bote de las formas elongada o comprimida, y el modo de coordinación de los átomos metálicos, se pueden establecer más subclases, resumidas en la tabla 3.1.

Topología	Refcode	M	ML <sub>n</sub>	e	corto	largo	Σ(C-C)	Δ(C-C)	φ(HP-P)
	benceno <sup>60-68</sup>			6	1.38(2)	1.40(1)	8.32(5)	0.02(3)	0
	[Cr(C <sub>6</sub> R <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ]			6			8.46(5)	0.03(2)	
<b>1</b>	camxap	V <sup>III</sup> (S=2)	MCp	10	1.440	1.449	8.658	0.009	0
<b>1</b>	camxap01	V <sup>III</sup>	MCp	10	1.449	1.452	8.706	0.003	0
<b>1</b>	cilgek	Cr <sup>III</sup> (S=3)	ML <sub>2</sub>	10	1.419	1.449	8.620	0.030	2
<b>1</b>	cilgag	Cr <sup>III</sup>	ML <sub>2</sub>	10	1.436	1.445	8.640	0.009	2
<b>1</b>	hizlux	La	MCp <sub>2</sub>	9	1.418	1.455	8.646	0.037	2
<b>1</b>	adonud	Cr <sup>III</sup>	ML <sub>2</sub>	10	1.427	1.443	8.591	0.016	3
<b>1</b>	yemvuk	Y <sup>III</sup>	ML <sub>2</sub>	10	1.420	1.484	8.760	0.064	6
<b>1</b>	yemwoe	Y <sup>III</sup>	ML <sub>2</sub>	10	1.422	1.486	8.770	0.064	7
<b>1</b>	yemxul	Y <sup>III</sup>	ML <sub>2</sub>	10	1.441	1.496	8.854	0.055	8
<b>1</b>	qismah	V <sup>III</sup> (S=2)	ML <sub>2</sub>	10	1.412	1.442	8.572	0.030	8
<b>1</b>	yemxar	Lu <sup>III</sup>	ML <sub>2</sub>	10	1.413	1.498	8.785	0.085	11
<b>1</b>	yemyia	Sc <sup>III</sup>	ML <sub>2</sub>	10	1.433	1.485	8.786	0.052	12
<b>1</b>	yemxev	Lu <sup>III</sup>	ML <sub>2</sub>	10	1.426	1.493	8.822	0.067	12
<b>3</b>	mexmaf	Nb	ML <sub>3</sub>	10	1.443	1.465	8.721	0.022	14
<b>3</b>	mexmej	Nb	ML <sub>3</sub>	10	1.425	1.475	8.686	0.050	13

**Tabla 3.9.** Parámetros geométricos y medidas de forma para los anillos areno puente en complejos de metales de transición y lantánidos [L<sub>n</sub>M-(μ-C<sub>6</sub>R<sub>6</sub>)-ML<sub>n</sub>] con diferentes modos de coordinación, (parte 1).

Topología	Refcode	M	ML <sub>n</sub>	e	corto	largo	Σ(C-C)	Δ(C-C)	φ(HP-P)
<b>3</b>	mexmot	Nb	ML <sub>3</sub>	10	1.447	1.473	8.725	0.026	13
<b>3</b>	mexmin	Nb	ML <sub>3</sub>	10	1.422	1.477	8.733	0.055	14
<b>3</b>	yobbog	Co	MCp	10	1.433	1.470	8.661	0.037	25
<b>2</b>	yuhbin	Mo <sup>IV</sup>	ML <sub>2</sub>	10	1.365	1.463	8.543	0.098	8
<b>2</b>	fetdal	Mo <sup>III</sup>	ML <sub>2</sub>	10	1.404	1.460	8.567	0.056	3
<b>2</b>	udiqij	Mo <sup>III</sup>	ML <sub>2</sub>	10	1.392	1.454	8.545	0.062	5
<b>4</b>	ref. [27]	Ni <sup>0</sup>	ML <sub>3</sub>	10	1.372	1.441	8.512	0.069	2
<b>5</b>	caigoj	V <sup>IV</sup>	(CpM) <sub>2</sub> (μ-H) <sub>2</sub>	10	1.419	1.440	8.558	0.021	12
<b>5</b>	pabgik	Ni <sup>I</sup>	ML <sub>3</sub>	10	1.406	1.454	8.561	0.048	16
<b>6</b>	lopqox	Pt <sup>IV</sup>	ML <sub>5</sub>	8	1.337	1.496	8.654	0.159	7
<b>6</b>	lopqud	Pt <sup>IV</sup>	ML <sub>5</sub>	8	1.330	1.501	8.608	0.171	6
<b>6</b>	loprak	Pt <sup>IV</sup>	ML <sub>5</sub>	8	1.318	1.506	8.628	0.188	8
<b>6</b>	qungem	Pt <sup>IV</sup>	ML <sub>5</sub>	8	1.353	1.487	8.642	0.134	6
<b>6</b>	qungow	Pt <sup>IV</sup>	ML <sub>5</sub>	8	1.343	1.494	8.650	0.151	6
<b>8</b>	nivnip	Y <sup>III</sup>	ML <sub>4</sub>	8	1.394	1.509	8.636	0.115	5
<b>9</b>	cahquz	Pd <sup>II</sup>	ML <sub>2</sub>	8	1.404	1.525	8.719	0.121	23
<b>9</b>	cahquz	Pd <sup>II</sup>	ML <sub>2</sub>	8	1.412	1.504	8.689	0.092	23

**Tabla 3.9.** Parámetros geométricos y medidas de forma para los anillos areno puente en complejos de metales de transición y lantánidos [L<sub>n</sub>M-(μ-C<sub>6</sub>R<sub>6</sub>)-ML<sub>n</sub>] con diferentes modos de coordinación, (parte 2).



Topología	Refcode	M	ML <sub>n</sub>	e	corto	largo	Σ(C-C)	Δ(C-C)	φ(HP-P)
<b>9</b>	ref. [27]	Fe <sup>I</sup>	ML <sub>3</sub>	8	1.416	1.470	8.625	0.054	19
<b>9</b>	ref. [27]	Co <sup>I</sup>	ML <sub>3</sub>	8	1.418	1.475	8.630	0.057	17
<b>1</b>	cacsuu	Co <sup>I</sup>	ML <sub>2</sub>	8	1.436	1.461	8.670	0.025	12
<b>1</b>	ekowik	Pt <sup>II</sup>	ML <sub>2</sub>	8	1.377	1.486	8.571	0.109	12
<b>1</b>	inuyia	Ni <sup>II</sup>	ML <sub>2</sub>	8	1.411	1.458	8.568	0.047	10
<b>1</b>	qihdao	Ir <sup>III</sup>	MLCp	8	1.431	1.476	8.678	0.045	16
<b>1</b>	qihcuh	Ir <sup>III</sup>	MLCp	8	1.526	1.490	8.688	0.064	16

Σ(C-C) es la suma de las seis distancias de enlace C-C, Δ(C-C) es la diferencia entre las distancias C-C más corta y más larga, y φ(HP-P) es la coordenada generalizada (%) a lo largo del camino desde el hexágono plano hasta el prisma trigonal (en letra normal) o hasta el octaedro (en cursiva); e es el número de electrones π del fenilo y d del metal (descontando los electrones no enlazantes: 6 para los fragmentos ML<sub>n</sub> octaédricos y 8 para los fragmentos ML<sub>n</sub> planocuadrados).

**Tabla 3.9.** Parámetros geométricos y medidas de forma para los anillos areno puente en complejos de metales de transición y lantánidos [L<sub>n</sub>M-(μ-C<sub>6</sub>R<sub>6</sub>)-ML<sub>n</sub>] con diferentes modos de coordinación, (parte 3).

Hemos llevado a cabo un análisis de los parámetros estructurales de una variedad de complejos con puentes areno (tabla 3.9), teniendo en consideración: (i) el patrón de deslocalización del enlace C-C, es decir, si los seis enlaces tienen distancias similares (estructuras **1-4**) o están distribuidas en dos cortas y cuatro largas (estructuras **5-7**) o viceversa (estructuras **8-10**), calibrado por la diferencia entre los enlaces C-C más largos y más cortos ( $\Delta(\text{C-C})$  en la tabla 3.9); (ii) la desviación del anillo de la estructura hexagonal, basándonos en la coordenada generalizada  $\varphi(\text{HP-TP})$  que nos da una medida del grado de distorsión hacia un prisma trigonal (para la conformación de bote) o  $\varphi(\text{HP-OC})$  que refleja la distorsión hacia el octaedro (para la conformación de silla); (iii) la conformación *syn* o *anti*, y (iv) la hapticidad del puente areno hacia cada átomo metálico. Sin embargo, debe notarse que la asignación de una topología molecular no es siempre inequívoca y puede haber alguna ambigüedad en la adscripción de una estructura molecular particular a una de las topologías consideradas, especialmente para estructuras de los tipos **4** y **9**.

Los diferentes complejos también han sido clasificados de acuerdo al número total de electrones  $\pi+\delta$ , asumiendo que los átomos metálicos pentacoordinados o hexacoordinados tienen seis electrones d no enlazantes mientras que un átomo metálico planocuadrado tiene ocho, por lo tanto se han asignado los electrones  $\pi$  del benceno y los electrones de valencia del metal al conjunto  $\pi+\delta$ , descartando el electrón implicado en el enlace metal-metal y los electrones d no enlazantes. Para metales de transición de la izquierda de la tabla periódica, hemos considerado un estado de oxidación del metal que es coherente con el spin observado. Por ejemplo, para complejos de Cr,<sup>20, 24</sup> hemos asignado los electrones desapareados a los orbitales no enlazantes del átomo metálico, que de este modo se convierte en Cr<sup>III</sup>, y entonces hemos asignado una carga formal de -4 a los puentes areno. Este procedimiento particular de contar electrones es equivalente a asignar los cuatro electrones en los OMs  $e_{2u}$  al sistema  $\pi$  del areno, mientras que de manera alternativa se podría asignar estos electrones a los orbitales  $\delta$  del metal y mantener el areno puente como neutro, o incluso considerar situaciones intermedias. Nótese, por ejemplo, que para un complejo de vanadio,<sup>21</sup> nuestro esquema de contar electrones asigna un estado de oxidación V<sup>III</sup>, mientras que en el artículo original de este compuesto se le ha asignado un estado de oxidación V<sup>I</sup> basado en el espectro XANES. Aún sabiendo que el espectro ha sido calibrado por comparación con óxidos altamente iónicos,<sup>21</sup> el mensaje de estos resultados es que los estados de oxidación del metal y las cargas negativas del areno asignados aquí (tabla 3.9) son útiles en el sentido de que nos permiten entender de manera

sencilla las características estructurales del anillo, pero no necesariamente nos dan en todos los casos una representación adecuada de una estructura electrónica más complicada.

En complejos con la topología **1**, el anillo areno presenta una geometría casi plana, como indican las coordenadas generalizadas de plegamiento del 12% o menores, y un patrón de enlaces C-C deslocalizados con pequeñas diferencias entre las distancias de enlace C-C más largas y más cortas ( $\Delta(\text{C-C}) \leq 0.04 \text{ \AA}$ ). Para los compuestos de Cr con esta topología (estructuras *cilgag* y *cilgek* en la tabla 3.9), Theopold y colaboradores<sup>24</sup> han explicado el comportamiento magnético debido a una fuerte interacción ferromagnética entre los dos iones  $\text{Cr}^{\text{II}}$  mediada por un anillo de benceno neutro. Los presentes resultados sugieren una descripción alternativa de dos iones  $\text{Cr}^{\text{III}}$  acoplados ferromagnéticamente a través de un tetraanión de benceno. En otro caso, se ha demostrado mediante espectroscopía fotoelectrónica<sup>69</sup> y medidas magnéticas<sup>70</sup> que un sándwich triple de vanadio (*camxap*) presenta un estado fundamental  $S=2$ . Aunque los cuatro electrones desapareados se han atribuido en el estudio magnético a una configuración electrónica de  $\text{V}^{\text{I}}$  de spin bajo, nosotros creemos que la formulación como un compuesto de  $\text{V}^{\text{III}}/\text{benceno}^{4-}$  es una alternativa razonable que es coherente con la expansión del anillo de benceno observada. Los resultados computacionales de Chesky y Hall<sup>71</sup> indican que hay una transferencia de un 27% de los cuatro electrones  $\delta$  a los orbitales  $\pi e_{2u}$  del anillo de benceno, que corresponde con una situación intermedia entre las formulaciones de los extremos  $\text{V}^{\text{I}}$  y  $\text{V}^{\text{III}}$ . Las estructuras del tipo **2** difieren de las del tipo **1** en un grado ligeramente mayor de plegamiento del anillo y en la presencia de dos distancias M-C(areno) más largas por átomo metálico, que da lugar a un modo de coordinación formal  $\eta^4:\eta^4$ .

La estructura **3** muestra un anillo areno casi plano deslocalizado, como en **1**, de la que difiere principalmente en la disposición *syn* de los dos átomos metálicos. Del mismo modo, la estructura **4**, que hemos identificado sólo en un complejo de metal de transición, representa el homólogo *syn* de las estructuras *anti* **2**, con un anillo deslocalizado pero plegado. Mientras que el modo de coordinación con areno puente **5** visto en un aducto *syn* de litio no se ha encontrado con metales de transición, una estructura *anti* **6** alternativa, con diferencias en las distancias de enlace mayores que  $0.13 \text{ \AA}$ , aparece en una familia de complejos de  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , y también se diferencia de **5** en la hapticidad. Todas estas estructuras son coherentes con la formulación de ciclohexadienodiuro.

El último grupo de estructuras se compone de aquellas en las cuales el anillo areno está elongado, en una forma dialílica. Una de ellas, la **8**, identificada hasta ahora únicamente en un complejo de Y tal y como se ha discutido anteriormente con la ayuda de

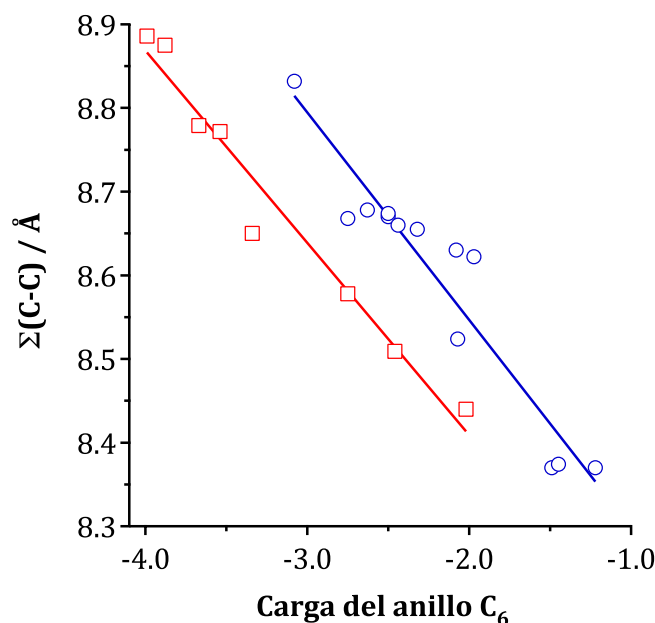
cálculos en el compuesto modelo de la figura 3.14, muestra un modo de coordinación  $\eta^6:\eta^6$  y un anillo fundamentalmente plano. La conformación de silla dialílica del anillo areno solo se ha encontrado en estructuras *anti* con la topología **10** y en la disposición *syn* con topología **9**. La conclusión más relevante del análisis de todos estos complejos metálicos es que en sistemas con diez electrones  $\pi+\delta$  el anillo areno se expande y deslocaliza, mientras que en aquellas con ocho electrones aparece expandido y localizado en una de las formas de ciclohexadiendiuro comprimido o dialílica alargada.

### 3.8. Conclusiones

El dianión de benceno parece estar en un estado de Rydberg en fase gas, que es inestable con respecto a la disociación de un hidruro así como respecto a la pérdida de electrones. La interacción del areno con dos átomos metálicos del bloque p o d estabiliza uno o dos de los orbitales  $\pi^*(e_{2u})$ , favoreciendo su ocupación que da lugar a un areno formalmente dianiónico o tetraaniónico, respectivamente, con la posterior expansión del anillo en alrededor de 0.3 Å. Se ha visto por análisis de población que estos sistemas son altamente iónicos, y las características estructurales de los anillos areno puente se pueden atribuir esencialmente a la ocupación de sus orbitales moleculares  $\pi^*(e_{2u})$ . Como consecuencia de la ocupación parcial de estos orbitales degenerados en el estado singulete del dianión de benceno, un efecto Jahn-Teller induce la localización de enlaces C-C en forma de un anillo elongado o comprimido. Además, el anillo plano está distorsionado por un efecto Jahn-Teller de segundo orden que permite la mezcla de orbitales  $\pi$  y  $\sigma$  del areno y puede conducir a conformaciones de bote o silla. Se ha visto que las energías CASPT2 de las diferentes geometrías de los aductos analizados correlacionan con la energía del HOMO obtenida de cálculos DFT, y el análisis de pseudosimetría de este orbital nos ha proporcionado información clara de la mezcla de orbitales vacíos en el HOMO que es responsable de los dos tipos de distorsión observados para los anillos areno, la localización de los enlaces y el plegamiento del anillo.

El carácter aniónico de los ligandos areno puente está claramente respaldado por las cargas atómicas calculadas. Si nos centramos en el esqueleto  $C_6$ , vemos que contiene una carga negativa de -1.2 en el benceno neutro, y disminuye a -2.5 debido a los seis sustituyentes tms. Por el contrario, en los aductos de litio estudiados, los anillos areno contienen una carga de entre -2.0 y -2.8, y en el complejo de itrio **12** alcanza un valor de -4.0. Dado que el exceso de carga corresponde a la ocupación electrónica de los OMs de

tipo  $\pi^*$ , uno debe esperar que cuanto más negativa sea la carga, mayor será la expansión del anillo, calibrada por la suma de las distancias de los enlaces C-C,  $\Sigma(\text{C-C})$ . La figura 3.19 muestra claramente la correlación entre la carga y el tamaño del anillo para las series de moléculas, aniones y complejos con benceno o con bencenos sililados.



**Figura 3.19.** Tamaño de los anillos areno,  $\Sigma(\text{C-C})$ , representada en función de las cargas netas de los anillos  $\text{C}_6$  calculadas en las familias de moléculas, dianiones y complejos de benceno (círculos) y bencenos sustituidos con grupos trimetilsililo (cuadrados).

Las optimizaciones de las geometrías de los derivados del dianión de benceno sustituidos con cuatro o seis grupos tms, en los isómeros *syn* y *anti* de los aductos de dilitio del benceno, y en los aductos de litio de los aniones sustituidos con grupos tms muestran que el dianión 1,2,4,5-trimetilsililbenceno adopta la estructura dialílica elongada debido al impedimento estérico más elevado de dos de los enlaces carbono-carbono, y no por la interacción con los iones de litio. También hay que destacar que un patrón de sustitución de este tipo estabiliza intrínsecamente la estructura de Lewis dialílica en fase gas. La disposición *syn* de los dos iones litio da lugar a una distancia  $\text{Li}\cdots\text{Li}$  corta (calculada: 2.48-2.53 Å; experimental: 2.65 Å), dentro del intervalo de distancias encontradas para los enlaces Li-Li, debido a un considerable grado de transferencia electrónica del dianión benceno a los cationes litio porque algunos de los OM  $\pi$  incorporan carácter enlazante Li-Li.

A diferencia de los aductos de litio, los complejos *anti* con metales de transición implican orbitales d de tipo  $\delta$  que pueden estabilizar uno o dos de los orbitales  $\pi^*(e_{2u})$  del areno, dependiendo del conjunto de ligandos que rodean al átomo de metal. Esto puede favorecer una naturaleza dianiónica o tetraaniónica del areno y distorsiones de los anillos areno que pueden dar lugar a la localización de enlaces carbono-carbono asociadas con un efecto Jahn-Teller de primer orden y/o al plegamiento del anillo debido a un efecto Jahn-Teller de segundo orden. Es interesante comprobar que los diferentes sistemas analizados pueden exhibir una de las dos distorsiones Jahn-Teller de primer y segundo orden, o ambas a la vez. Por ejemplo, la fuerte estabilización del grupo de HOMO  $\pi^*(e_{2u})$  por la interacción con los orbitales d del metal en el complejo de itrio **12** elimina la distorsión de plegamiento del anillo de segundo orden.

Por último, el análisis estructural de algunos complejos con arenos  $\pi$  coordinados ha mostrado que los anillos areno puente tienen estructuras que pueden atribuirse a anillos areno dianiónicos o tetraaniónicos estabilizados por la interacción con fragmentos de metales de transición. A pesar de algunos estudios computacionales anteriores y la amplia perspectiva que se ha ofrecido en este trabajo, el estudio de las formas formalmente aniónicas de anillos areno coordinados a metales requiere todavía más investigación. Por ejemplo, la comparación de los aductos de dilutio mostrados aquí con los aductos de dicalcio<sup>9</sup> y dibario<sup>72</sup> no es sencilla. Hay también algunos derivados de uranio que no se han discutido aquí pero que son dignos de mención.<sup>73-80</sup>

### 3.9. Apéndice

Las geometrías moleculares optimizadas para los estados singulete y triplete estudiadas han sido obtenidas a dos niveles computacionales: (i) teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando el funcional de intercambio y correlación B3LYP, y (ii) espacio activo completo en un campo autoconcoherente (CASSCF) con ocho electrones y ocho orbitales de valencia en el espacio activo, abarcando los seis orbitales  $\pi$  y los dos orbitales  $\sigma^*(C-H)$  de menor energía para el dianión de benceno en fase gas, y los seis orbitales de tipo  $\pi$  en los aductos de litio. Las geometrías optimizadas y sus energías relativas a nivel B3LYP son muy similares a las obtenidas mediante CASSCF. Además, los cálculos CASSCF indican un carácter monoconfiguracional elevado de las funciones de onda (96% o más). Se ha llevado a cabo un análisis de las frecuencias vibracionales posterior en las geometrías B3LYP dentro de la aproximación armónica. Las energías CASSCF se

corrigieron a nivel de teoría multiconfiguracional de perturbaciones a segundo orden (CASPT2). Todos los cálculos se han llevado a cabo con el conjunto de funciones de base 6-311++G(d,p) para todos los átomos excepto para el itrio para el que se ha utilizado un conjunto de funciones de base triple  $\zeta$ , TZVPalls2.<sup>81</sup> Las energías de los estados  ${}^1E_{2g}$  degenerados y  ${}^1A_{1g}$  de la estructura  $D_{6h}$  plana fueron calculadas a nivel CASSCF utilizando una mezcla de los tres estados, con pesos iguales de cada uno de ellos. Los cálculos de estructura electrónica a nivel B3LYP se han llevado a cabo con los programas Gaussian 09<sup>82</sup> y Q-Chem,<sup>83</sup> mientras que los resultados CASSCF y CASPT2 se han obtenido con el programa MOLCAS.<sup>84</sup> Se han llevado a cabo unos cálculos de prueba en el dianión de benceno con dos cargas puntuales encima y debajo del anillo a diferentes distancias entre 2.0 y 3.5 Å, y en todos los casos los orbitales  $\pi^*$  del benceno permanecen vacíos. Se realizó un análisis de pseudosimetría en los OMs obtenidos de los cálculos B3LYP con una versión en desarrollo del programa Wave-Sym escrito por David Casanova. Todas las cargas atómicas especificadas fueron calculadas mediante análisis de población natural (NPA).

Las búsquedas de la CSD se realizaron en la versión 5.34 con dos actualizaciones (Mayo 2013), y se restringieron a estructuras no poliméricas y sin desorden. Para la comparación de las distancias de enlace y los ángulos, se tomaron como referencia los promedios de dos estructuras de benceno y dos de perdeuterobenceno con un valor de  $R < 6\%$ .

### 3.10. Referencias

1. A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1865**, *3*, 98.
2. L. Pauling, G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1* (6), 362-374.
3. R. A. Bartlett, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (6), 1966-1968.
4. H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (16), 5320-5324.
5. J.-M. Lü, S. V. Rosokha, S. V. Lindeman, I. S. Neretin, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (6), 1797-1809.
6. H. Bock, Z. Havlas, K. Gharagozloo-Hubmann, S. Holl, M. Sievert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (36), 4385-4389.
7. A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (4), 1464-1465.
8. A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (18), 7081-7082.
9. S. Krieck, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (8), 2977-2985.
10. E. O. Fisher, W. Hafner, *Z. Naturforsch* **1955**, *10b*, 665.
11. F. Jellinek, *Nature* **1960**, *187* (4740), 871-872.
12. F. Hein, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1919**, *52* (1), 195-196.
13. E. Müller, J. Krause, K. Schmiedeknecht, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44* (1), 127-140.
14. K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24* (4), 237-247.
15. A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H. J. Kraus, C. Krueger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (16), 5479-5480.
16. K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22* (8), 620-621.
17. K. Jonas, V. Wiskamp, Y. H. Tsay, C. Krueger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (16), 5480-5481.
18. Y. Kajita, T. Ogawa, J. Matsumoto, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (19), 9069-9071.
19. T. Murahashi, K. Takase, M.-a. Oka, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (38), 14908-14911.
20. Y.-C. Tsai, P.-Y. Wang, S.-A. Chen, J.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (26), 8066-8067.



21. Y.-C. Tsai, P.-Y. Wang, K.-M. Lin, S.-A. Chen, J.-M. Chen, *Chem. Commun.* **2008**, (2), 205-207.
22. W. Huang, F. Dulong, T. Wu, S. I. Khan, J. T. Miller, T. Cantat, P. L. Diaconescu, *Nature Commun.* **2013**, *4*, 1448.
23. M. C. Cassani, D. J. Duncalf, M. F. Lappert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (49), 12958-12959.
24. W. H. Monillas, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (35), 6692-6694.
25. T. L. Gianetti, G. Nocton, S. G. Minasian, N. C. Tomson, A. L. D. Kilcoyne, S. A. Kozimor, D. K. Shuh, T. Tyliczszak, R. G. Bergman, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (8), 3224-3236.
26. M. Carrasco, N. Curado, C. Maya, R. Peloso, A. Rodríguez, E. Ruiz, S. Alvarez, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (11), 3227-3231.
27. K. T. Horak, A. Velian, M. W. Day, T. Agapie, *Chem. Commun.* **2014**, *50* (34), 4427-4429.
28. K. Ebata, W. Setaka, T. Inoue, C. Kabuto, M. Kira, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (6), 1335-1336.
29. A. Velian, S. Lin, A. J. M. Miller, M. W. Day, T. Agapie, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (18), 6296-6297.
30. R. Tan, D. Song, *Dalton Trans.* **2009**, (44), 9892-9897.
31. R. Tan, P. Jia, Y. Rao, W. Jia, A. Hadzovic, Q. Yu, X. Li, D. Song, *Organometallics* **2008**, *27* (24), 6614-6622.
32. A. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (4), 2355-2366.
33. M. C. Cassani, Y. K. Gun'ko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, F. Laschi, *Organometallics* **1999**, *18* (26), 5539-5547.
34. M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (38), 9071-9072.
35. C. Jones, C. Schulten, L. Fohlmeister, A. Stasch, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. Kohl, M. Z. Ertem, L. Gagliardi, C. J. Cramer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (4), 1294-1303.
36. J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (29), 8870-8888.
37. J. M. Meredith, K. I. Goldberg, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2012**, *31* (23), 8459-8462.
38. B. L. Podlogar, W. A. Glauser, W. R. Rodriguez, D. J. Raber, *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (9), 2127-2129.

39. M. Nakayama, H. Ishikawa, T. Nakano, O. Kikuchi, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1989**, *184* (3), 369-372.
40. A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (20), 7797-7799.
41. W. Setaka, K. Ebata, H. Sakurai, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (32), 7781-7786.
42. D. Casanova, P. Alemany, A. Falceto, A. Carreras, S. Alvarez, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (15), 1321-1331.
43. S. Alvarez, J. Echeverría, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23* (11), 1080-1087.
44. D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (6), 1755-1763.
45. M. A. Iron, R. Cohen, B. Rybtchinski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (10), 2047-2056.
46. A. Y. Sokolov, D. B. Magers, J. I. Wu, W. D. Allen, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* (10), 4436-4443.
47. L. S. Bartell, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45* (12), 754.
48. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1945**.
49. M. Palusiak, M. Domagala, J. Dominikowska, F. M. Bickelhaupt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (10), 4752-4763.
50. J. K. B. T. A. Albright, M.- H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2013**.
51. I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **2013**, *113* (3), 1351-1390.
52. S. Alvarez, M. Julve, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (22), 4500-4507.
53. I. B. Bersuker, N. B. Balabanov, D. Pekker, J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (23), 10478-10486.
54. B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, (21), 2832-2838.
55. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (3), 441-451.
56. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70* (9), 3006-3007.
57. S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42* (24), 8617-8636.
58. J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (11), 3219-3224.
59. V. Beck, A. R. Cowley, D. O'Hare, *Organometallics* **2004**, *23* (18), 4265-4270.
60. A. Budzianowski, A. Katrusiak, *Acta Cryst. B.* **2006**, *62* (1), 94-101.
61. R. Fourme, D. Andre, M. Renaud, *Acta Cryst. B.* **1971**, *27* (6), 1275-1276.

62. A. Katrusiak, M. Podsiadło, A. Budzianowski, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (8), 3461-3465.
63. S. K. Nayak, R. Sathishkumar, T. N. G. Row, *CrystEngComm* **2010**, *12* (10), 3112-3118.
64. W. I. F. David, R. M. Ibberson, G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, *Phys. B: Cond. Matter* **1992**, *180*, 597-600.
65. G. E. Bacon, N. A. Curry, S. A. Wilson, *Proc. R. Soc. London A: Math., Phys. Eng. Sci.* **1964**, *279* (1376), 98-110.
66. E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, *Proc. R. Soc. London A: Math., Phys. Eng. Sci.* **1958**, *247* (1248), 1-21.
67. G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, R. K. McMullan, J. A. Pople, *Proc. R. Soc. London A: Math., Phys. Eng. Sci.* **1987**, *414* (1846), 47-57.
68. G. J. Piermarini, A. D. Mighell, C. E. Weir, S. Block, *Science* **1969**, *165* (3899), 1250-1255.
69. H. Liu, Q.-s. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (31), 8156-8164.
70. V. Beck, D. O'Hare, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689* (24), 3920-3938.
71. P. T. Chesky, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (18), 5186-5188.
72. M. Diefenbach, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11* (10), 3058-3063.
73. D. Patel, F. Moro, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (44), 10388-10392.
74. M. J. Monreal, S. I. Khan, J. L. Kiplinger, P. L. Diaconescu, *Chem. Commun.* **2011**, *47* (32), 9119-9121.
75. P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (5), 2902-2916.
76. P. L. Diaconescu, P. L. Arnold, T. A. Baker, D. J. Mindiola, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (25), 6108-6109.
77. P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (26), 7660-7661.
78. W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, N. Kaltsoyannis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (44), 14533-14547.
79. W. J. Evans, C. A. Traina, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (47), 17473-17481.
80. P. L. Arnold, S. M. Mansell, L. Maron, D. McKay, *Nature Chem.* **2012**, *4* (8), 668-674.
81. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (8), 5829-5835.

82. 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, 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, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01. Wallingford CT, 2009.
83. Y. Shao, L. F. Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S. T. Brown, A. T. B. Gilbert, L. V. Slipchenko, S. V. Levchenko, D. P. O'Neill, R. A. DiStasio Jr, R. C. Lochan, T. Wang, G. J. O. Beran, N. A. Besley, J. M. Herbert, C. Yeh Lin, T. Van Voorhis, S. Hung Chien, A. Sodt, R. P. Steele, V. A. Rassolov, P. E. Maslen, P. P. Korambath, R. D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E. F. C. Byrd, H. Dachsel, R. J. Doerksen, A. Dreuw, B. D. Dunietz, A. D. Dutoi, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C.-P. Hsu, G. Kedziora, R. Z. Khalliulin, P. Klunzinger, A. M. Lee, M. S. Lee, W. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E. I. Proynov, P. A. Pieniazek, Y. Min Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C. David Sherrill, A. C. Simmonett, J. E. Subotnik, H. Lee Woodcock Iii, W. Zhang, A. T. Bell, A. K. Chakraborty, D. M. Chipman, F. J. Keil, A. Warshel, W. J. Hehre, H. F. Schaefer Iii, J. Kong, A. I. Krylov, P. M. W. Gill, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8 (27), 3172-3191.
84. F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-å. Malmqvist, P. Neogrady, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, *J. Comput. Chem.* **2010**, 31 (1), 224-247.