



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) i a través del Dipòsit Digital de la UB (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) y a través del Repositorio Digital de la UB (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) service and by the UB Digital Repository (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

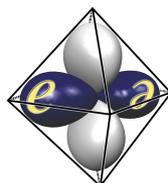
Facultat de Química

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 4

**Efectos electrónicos y estructurales de la coordinación de baja
hapticidad de anillos areno a metales de transición**

En los últimos años se han caracterizado una amplia variedad de compuestos en los cuales uno o dos átomos de carbono de un anillo areno están en contacto muy cercano con un metal de transición, lejos de la coordinación η^6 que se encuentra en los bien conocidos complejos de tipo sándwich o banqueta de piano. A pesar de la gran cantidad de datos estructurales existentes, no hay un estudio sistemático sobre las tendencias estructurales y electrónicas comunes a los compuestos de baja hapticidad. Muchos de estos compuestos, por ejemplo, se describen en la bibliografía y en la CSD (Cambridge Structural Database)¹ formando un enlace σ entre el areno y el metal de transición, otros aparecen como no enlazados y sólo una fracción de ellos están representados como complejos con arenos π enlazados. Un problema adicional reside en atribuir un número de hapticidad, dado que en muchos casos las diferencias en las distancias M-C no permiten diferenciar qué átomos de carbono están enlazados realmente y cuáles no; por lo tanto, las situaciones intermedias entre η^1 y η^2 o entre η^1 y η^3 son bastante comunes. Por último, existe un gran número de complejos en los cuales un anillo fenilo que pende de un grupo coordinado (p. ej., alquilo, arilo, fosfina o amina) puede estar cerca del átomo metálico, lo que plantea dudas en cuanto a si está enlazado o no.

Aunque no pretendemos ser exhaustivos, queremos ofrecer una serie de ejemplos representativos de casos en los que aparece una coordinación de baja hapticidad de un areno, empezando por los anillos independientes y mirando después los anillos areno que están anclados. Entre los numerosos ejemplos de coordinación de arenos a Ag^{I} , por ejemplo, no se ha encontrado ninguna preferencia clara por una u otra hapticidad.² Dos buenos ejemplos de coordinación de baja hapticidad de anillos de benceno independientes a metales de transición corresponden a sales del complejo catiónico homoléptico $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$. En uno de ellos³ los tres anillos de benceno presentan un modo de coordinación η^1 , en una segunda sal⁴ encontramos dos anillos coordinados η^1 y uno η^2 y en un tercer caso⁵ los tres anillos presentan un modo η^2 . En una serie de polímeros de coordinación basados en polioxometalatos, los cationes plata están coordinados por anillos areno en unos modos de coordinación η^1 , η^2 y η^3 .⁶ También se pueden encontrar arenos independientes coordinados a Au^{I} ,⁷ Zn^{II} ,⁸ e incluso a cationes sililio.⁹ En algunos casos, se puede encontrar también un grupo arilo de un contraión BA_4^- coordinado con una baja hapticidad a Sc^{III} , Zr^{IV} o Cu^{I} .¹⁰⁻¹²

Buchwald y colaboradores han observado que el anillo areno distal de fosfinas biarílicas coordinadas a menudo actúa como un donador adicional a centros de paladio en

los modos η^1 o η^2 , acompañados a veces de una desaromatización de ese anillo.¹³⁻¹⁴ Se han encontrado interacciones η^1 similares con centros de Au^I,¹⁵⁻¹⁷ Rh^I,¹⁸ V^V,¹⁹ y Pd⁰.²⁰ También se han descrito arenos colgantes coordinados en un modo η^2 a Rh^I,²¹ Ir^I,²² y Ru^{II}.²³ Por último, es común la coordinación de baja hapticidad de grupos biarilo en complejos con enlace quintuple Ar'CrCrAr' descritos por Power y colaboradores (Ar' = ligando terfenilo).²⁴⁻²⁵ En compuestos de molibdeno con enlace cuádruple que han sido obtenidos por el grupo de Carmona, uno de los átomos de Mo presentan una interacción Mo...C_{areno} a una distancia ligeramente más larga que las típicas distancias de enlace en complejos con arenos π coordinados.²⁶⁻²⁷ También se ha publicado una coordinación η^1 análoga de ligandos triaril amido en complejos de Co^{II} y Ni^{II} de baja coordinación,²⁸ y el anillo arilo del grupo neofilo (fenildimetiletilo) también puede encontrarse coordinado η^1 a un Pd^{II}.²⁹ Aun cuando el enlace coordinativo de estos anillos areno puede cuestionarse dado que están muy próximos al centro metálico por los átomos coordinadores P, N o C, en algunos de los casos descritos anteriormente los anillos bencénicos independientes están coordinados en un modo η^1 .

En este capítulo presentamos un estudio computacional y de análisis estructural de la coordinación π de anillos bencénicos a metales de transición a través de uno o dos átomos de carbono, i.e., con modos de coordinación η^1 o η^2 . Primero mostraremos cómo un grupo areno puede actuar como un ligando $\pi:\eta^1$ coordinado mirando sus interacciones con el ácido de Lewis más simple, el protón. Después presentaremos un mapa de hapticidad que permite discriminar en cierto grado las hapticidades bajas (η^1 , η^2 y η^3) que será útil para la posterior discusión y a continuación presentaremos nuestros resultados computacionales en la coordinación de baja hapticidad de un anillo de benceno a un fragmento d⁸-PtL₃ y los compararemos con la llamada coordinación secundaria de anillos fenilo laterales en grupos bi y terfenilo σ enlazados.

4.1. Un modelo simple para la coordinación monohapto de arenos

La coordinación π de un anillo areno a un metal a través de un único átomo de carbono puede representarse como una interacción ácido de Lewis-base de Lewis (figura 4.1, izquierda). Su expresión más sencilla consiste en la protonación de un anillo de benceno para obtener un catión benzonio C₆R₆H⁺ (figura 4.1, derecha), también llamado intermedio de Wheland.

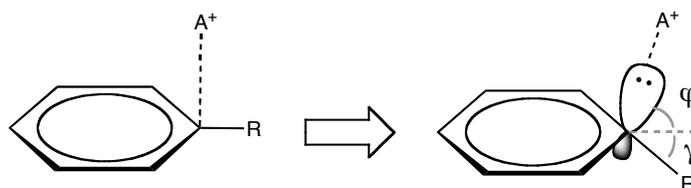


Figura 4.1. Izquierda: Interacción ácido de Lewis-base de Lewis representada mediante la protonación de un anillo de benceno que da lugar al catión benzenio $C_6R_6H^+$. Derecha: Par solitario formado mediante la localización de dos electrones π en el átomo de carbono que interacciona. En el dibujo se muestran los parámetros geométricos que describen dicha interacción.

Esta interacción se hace más eficiente localizando en el átomo de carbono responsable de la interacción dos de los seis electrones π del benceno, formando un par solitario que está disponible para formar el enlace con el protón. Para ello, se podría esperar una reorganización de los orbitales π tal y como se muestra en la figura 4.2, dando lugar a un OM localizado en su mayoría en el átomo de carbono que interacciona. Una localización de este tipo es posible gracias a la pérdida de simetría desde D_{6h} hasta C_s , con lo cual el OM a_{2u} y uno de los e_{1g} acaban teniendo la misma simetría (A'). El solapamiento entre el orbital del par solitario y el ácido de Lewis se puede mejorar todavía más mediante una hibridación sp^3 , que da lugar a un desplazamiento fuera del plano del grupo R, calibrado por el ángulo γ definido en la figura 4.1, derecha. El ángulo formado por el ácido de Lewis entrante (φ en la figura 4.1, derecha) nos permitirá calibrar la coordinación π ($\varphi \approx 90^\circ$) o σ ($\varphi \approx 55^\circ$) en el modo η^1 . La localización orbital está muy bien ilustrada si miramos los cambios graduales del OM $1a'$ del benceno conforme el protón se aproxima a un átomo de carbono del areno (figura 4.3).

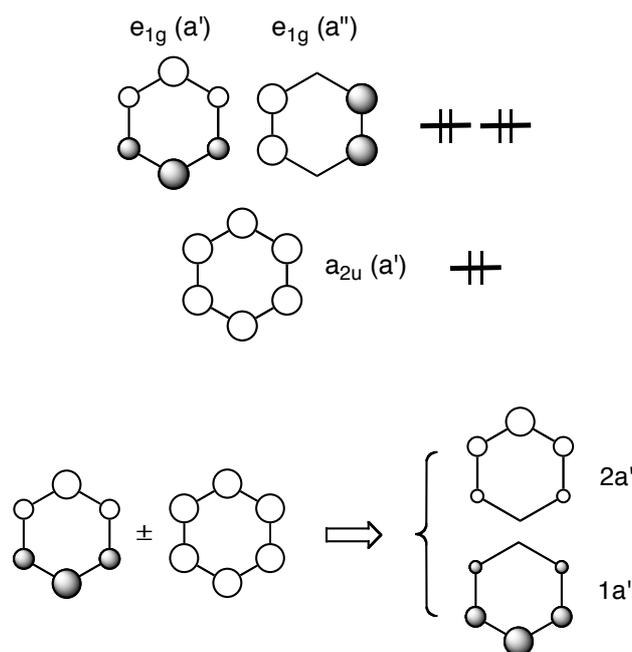


Figura 4.2. Orbitales moleculares π ocupados del benceno (arriba) y mezcla tras el descenso de simetría (abajo) que localiza uno de ellos en el átomo de carbono que interactúa con el ácido de Lewis en un modo η^1 .

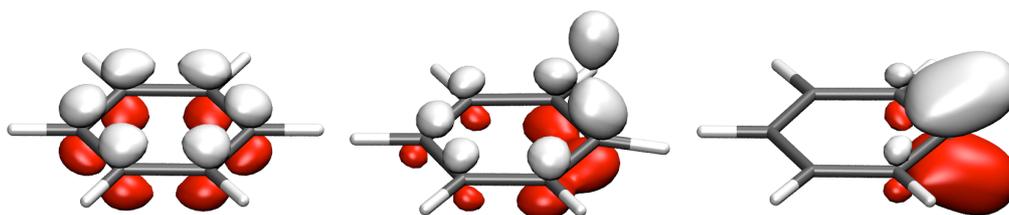


Figura 4.3. OM a_{2u} de tipo π del benceno (izquierda) y su progresiva localización conforme se aproxima un protón a 2.09 Å y $\varphi = 90^\circ$ (centro), alcanzando finalmente la estructura optimizada del catión benzonio $C_6H_7^+$ (derecha).

La localización de los orbitales π puede describirse en términos de una estructura de Lewis como la de la figura 4.4, en la que dos de los electrones π están involucrados en el enlace Ph-A mientras que los cuatro electrones π restantes y la carga positiva están deslocalizados en el resto del anillo. Este tipo de anillo desaromatizado presenta una distribución de distancias de enlace C-C característica, $a > c > b$. Los datos estructurales para los cationes benzonio disponibles en la CSD (R = H, Me; A = H, Me, Ph, CH_2Cl ; 19 grupos de datos estructurales de 17 estructuras con enlaces acíclicos C-R) respaldan esta descripción, con distancias promedio de anillo de 1.46(3), 1.38(5) y 1.40(2) Å para a , b y c , respectivamente. Los cálculos DFT del catión $C_6H_7^+$ dan como resultado una distribución

de distancias de enlace similar (1.469, 1.369 y 1.410 Å para a , b y c , respectivamente). Por otra parte, un análisis de población revela una carga negativa en el C_{ipso} de -0.20 cuando un protón se sitúa a 2.09 Å, en comparación con -0.02 en el átomo de carbono *para* y -0.10 en el benceno neutro. Aunque en el catión benzonio $C_6H_7^+$, en el que los grupos A y R son equivalentes, uno espera una hibridación sp^3 , con ángulos φ y γ idénticos (figura 4.1, derecha) cuando A y R presentan características electrónicas diferentes, pueden darse situaciones más cercanas a un enlace perpendicular del ácido de Lewis entrante. De hecho, los cationes benzonio caracterizados estructuralmente con diferentes combinaciones de sustituyentes A y R presentan una asimetría promedio en los dos ángulos φ y γ de 15° .

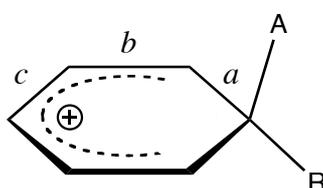


Figura 4.4. Estructura de Lewis que describe la localización de los orbitales π que tiene lugar en el catión benzonio.

4.2. Bajas hapticidades en complejos de metales de transición

En los compuestos de interés para este trabajo la coordinación de un grupo arilo a un metal no es siempre fácil de clasificar como η^1 , η^2 o η^3 , por lo que es conveniente tratar de encontrar una manera de distinguir en menor o mayor medida esas bajas hapticidades de otras. Por tanto, proponemos calibrar la hapticidad mediante la comparación de las tres distancias M-C más cortas, $d_1 < d_2 < d_3$ (figura 4.5a), a través de las relaciones de distancias ρ_1 y ρ_2 (ecuaciones 1 y 2) para poner los complejos con átomos metálicos de diferente tamaño en la misma escala.

$$\rho_1 = d_2/d_1 \quad (4.1)$$

$$\rho_2 = d_3/d_1 \quad (4.2)$$

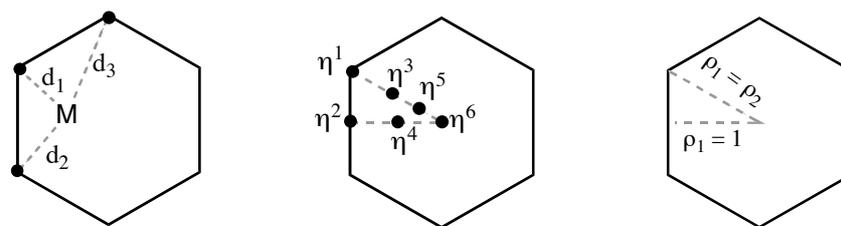


Figura 4.5. (a) Proyección en el anillo areno de las tres distancias M-C más cortas en una coordinación metal-areno de baja hapticidad. (b) Proyección de las posiciones del átomo metálico correspondiente a hapticidades ideales. (c) Líneas de referencia para los mapas de hapticidad.

En la figura 4.5b se muestra una proyección de la posición ideal del átomo metálico en el anillo areno para las diferentes hapticidades, y en la figura 4.5c se han representado algunos valores especiales. Así, para una coordinación η^3 , esperamos que las tres distancias de enlace M-C sean aproximadamente equivalentes y por lo tanto $\rho_1 \approx \rho_2 \approx 1$. Para una coordinación η^2 , para la que $d_1 \approx d_2 < d_3$, esperamos $\rho_2 > \rho_1 \approx 1$. Por último, para una coordinación η^1 se espera la siguiente relación: $\rho_1 \approx \rho_2 \gg 1$. Una representación de las dos relaciones debe presentar, por lo tanto, diferentes regiones para las tres hapticidades, delimitadas por los polígonos que se muestran en la figura 4.6, cuyos límites han sido establecidos arbitrariamente. También se muestran las proporciones para las estructuras experimentales clasificadas en la CSD como mono, di o trihapto (anexos 4.1-4.3). Se puede ver que el criterio de clasificación propuesto funciona razonablemente bien para un gran número de estructuras, a pesar de no haber unas fronteras bien definidas. Se ha encontrado que la dispersión de los puntos con la misma hapticidad a lo largo de la diagonal correlaciona con el ángulo φ (figura 4.1, derecha). Este gráfico sugiere que la hapticidad propuesta en algunos casos no es coherente con los parámetros geométricos. En particular, ya que la discusión posterior se centrará mayoritariamente en los complejos del grupo 10, en la figura 4.6 hemos destacado los supuestos compuestos η^3 de esos metales y podemos observar que aquellos que caen en la región η^1 del mapa de hapticidad³⁰⁻³⁴ obedecen la regla de los 16 electrones si se les considera como donadores de dos electrones, mientras que aquellos que aparecen en la región η^3 ,³⁵⁻³⁷ pueden considerarse como donadores alílicos de cuatro electrones de acuerdo a la regla de conteo de electrones. Este ejemplo muestra que los parámetros de hapticidad están en concordancia con las consideraciones de enlace.

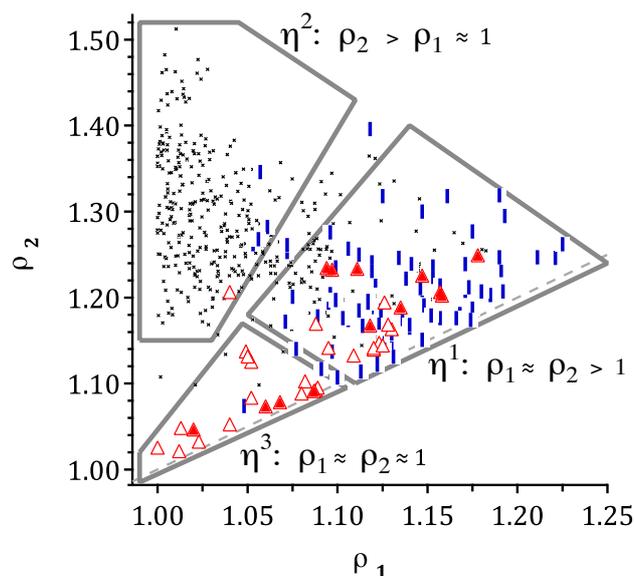


Figura 4.6. Mapa de hapticidad que representa las relaciones de las tres distancias M-C más cortas definidas en las ecuaciones 4.1 y 4.2 para complejos de arenos clasificados en la CSD con coordinaciones η^1 (barras), η^2 (cruces pequeñas) y η^3 (triángulos; triángulos repletos para complejos metálicos del grupo 10). Los límites de las regiones asignadas a cada hapticidad han sido establecidas arbitrariamente. Para los datos y las referencias ver anexos 4.1-4.3.

Hay que señalar que un índice de hapticidad propuesto por Kochi,^{3, 38} definido asumiendo que el átomo de metal está situado directamente sobre un enlace C-C, permite discriminar la coordinación η^1 de la η^2 , dando en todos los casos valores comprendidos entre 1.0 y 2.0. Sin embargo, dicho índice de hapticidad no es aplicable para hapticidades mayores. Por ejemplo, los modos de coordinación η^3 , η^4 y η^6 le dan a Kochi índices de hapticidad de 2. Del mismo modo, el mapa de hapticidad utilizado aquí pretende discriminar hapticidades bajas (η^1 - η^3), pero no es aplicable a hapticidades mayores, ya que las relaciones para las coordinaciones η^3 , η^5 y η^6 caen todas a lo largo de la línea $\rho_1 = \rho_2$, con $\rho_1 = \rho_2 = 1$ para el modo ideal η^6 (figura 4.5).

4.3. Estudio computacional de la coordinación η^1 del benceno a un fragmento d^8 -PtL₃

En las estructuras experimentales de los compuestos considerados aquí las distancias metal-carbono de los grupos areno con interacción η^1 están generalmente dentro del intervalo encontrado para los complejos metal-olefina con enlace π . Además, en

algunos casos las desviaciones de los valores típicos de los ángulos de enlace en el ligando pueden interpretarse como una consecuencia de la tendencia del anillo a enlazarse al metal, como ha discutido Carmona y colaboradores²⁹ para dos complejos de paladio descritos por ellos con una coordinación $\pi:\eta^1$. En esos compuestos el anillo fenilo se enlaza a un fragmento $d^8\text{-ML}_3$, completando así una esfera de coordinación planocuadrada, con distancias M-C de 2.29-2.44 Å,^{29, 39-41} ligeramente más largas que la suma de los radios covalentes (2.09 Å)⁴² y significativamente más cortas que la suma de los radios de van der Waals (3.06 Å).⁴³

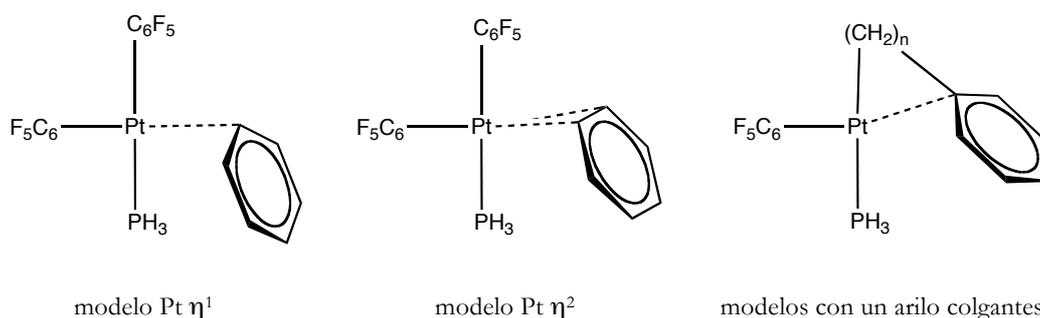


Figura 4.7. Modelos computacionales utilizados para investigar las coordinaciones η^1 y η^2 de un anillo fenilo a un solo átomo metálico ($n = 1-3$).

Para investigar la naturaleza del enlace en las interacciones η^1 y η^2 del benceno hacia centros metálicos mononucleares, hemos llevado a cabo cálculos DFT en unos complejos de platino modelo con grupos areno libres y con un grupo arilo anclado mediante una cadena $(\text{CH}_2)_n$ al metal, construidos como versiones simplificadas de los compuestos bien caracterizados de Pd²⁹ y Pt⁴⁰ (figura 4.7). Los dos primeros modelos nos permitirán explorar las preferencias del Pt por las interacciones η^1 y η^2 con una molécula de benceno libre, que puede actuar en ambos casos como un donador de dos electrones para cumplir el recuento de 16 electrones requeridos por un ion de platino(II) planocuadrado. En un segundo grupo de modelos, el anillo fenilo se sitúa cerca del átomo de Pt por la coordinación de un brazo alquilo de diferentes longitudes. Esos modelos podrán permitirnos analizar la relación entre la longitud de la cadena $(\text{CH}_2)_n$ σ coordinada y la capacidad coordinativa del grupo arilo colgante.

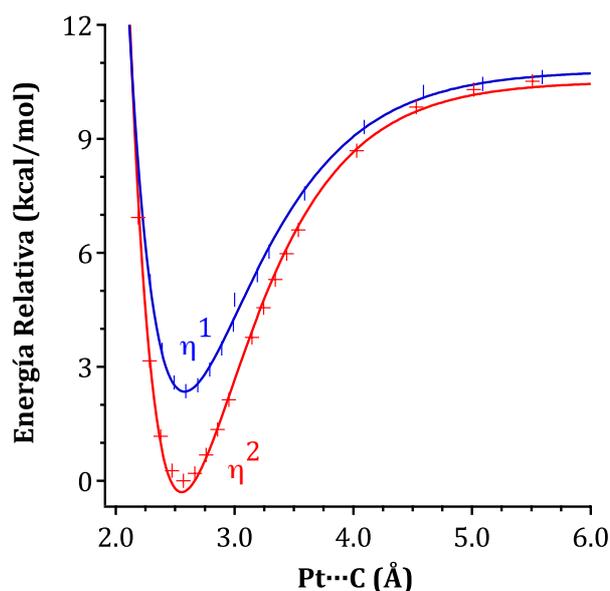


Figura 4.8. Energía del *cis*-[(F₅C₆)₂(PH₃)Pt(C₆H₆)] en función de la distancia Pt-C(benceno) más corta para los modos de coordinación η^1 y η^2 del benceno, relativa a la geometría η^2 optimizada, con la orientación de la molécula de benceno relativa al fragmento (C₆F₅)₂(PH₃)Pt congelada como en el mínimo de energía.

En la figura 4.8 se muestran las curvas de energía potencial (ver Apéndice) para la coordinación de un benceno al fragmento de Pt modelo en ambos modos η^1 y η^2 , generados mediante cálculos puntuales de energía a distancias Pt-C fijas con el resto de la geometría optimizada. Un ajuste de las energías calculadas a un potencial de Morse da lugar a mínimos de energía a distancias Pt-C de 2.580 (η^1) y 2.556 (η^2). Tras una optimización completa y un análisis vibracional, hemos encontrado que la forma con coordinación η^2 es un mínimo de energía a una distancia Pt-C = 2.568 Å y la forma con coordinación η^1 es un estado de transición entre dos formas dihapto, estableciéndose una pequeña barrera para un desplazamiento haptotrópico fluxional. La energía de disociación calculada del benceno del [Pt(C₆F₅)₂(PH₃)(η^2 -C₆H₆)] (ver Apéndice) es 9.5 kcal/mol, significativamente más pequeña que, pero comparable con, la energía de disociación del etileno del complejo análogo [Pt(C₆F₅)₂(PH₃)(η^2 -C₂H₄)] al mismo nivel computacional (14.6 kcal/mol). De estos resultados podemos concluir que la molécula de benceno está enlazada de forma eficaz al átomo metálico; es decir, que actúa como un donador de dos electrones hacia el fragmento metálico a través de un modo de coordinación η^2 . Cuando no aparecen otras limitaciones, este modo de coordinación está ligeramente favorecido, pero uno puede esperar que el impedimento estérico o geométrico que obstaculizan un modo de coordinación de este tipo podrían inducir la coordinación η^1 alternativa con solo

una pequeña pérdida de energía de enlace. La energía de disociación calculada del benceno del $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PH}_3)(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)]$ es 8.5 kcal/mol, sólo 1.0 kcal/mol menor que la de la forma con coordinación η^2 . Nótese que la situación se invierte para el catión benzonio C_6H_7^+ , para el cual la estructura η^1 es un mínimo de energía global y la η^2 es un estado de transición.⁴⁴

La distribución de las distancias de enlace C-C en el mínimo de energía η^2 y en el estado de transición η^1 siguen las tendencias esperadas para las estructuras de Lewis de la figura 4.9, respectivamente, aunque la localización del enlace en el anillo de benceno es menos pronunciada que en el catión benzonio. Otros parámetros geométricos que dan testimonio de la menor perturbación del anillo areno por la coordinación al Pt, en comparación con la coordinación de un protón, son los ángulos φ y γ (figura 4.1). El desplazamiento del plano del anillo del hidrógeno en el átomo de carbono coordinado es más bien pequeño en ambas hapticidades ($\gamma = 6\text{-}8^\circ$), y el anillo está coordinado en una orientación casi perpendicular, aunque con una diferencia significativa entre las formas η^1 y η^2 ($\varphi = 77^\circ$ y 97° , respectivamente).

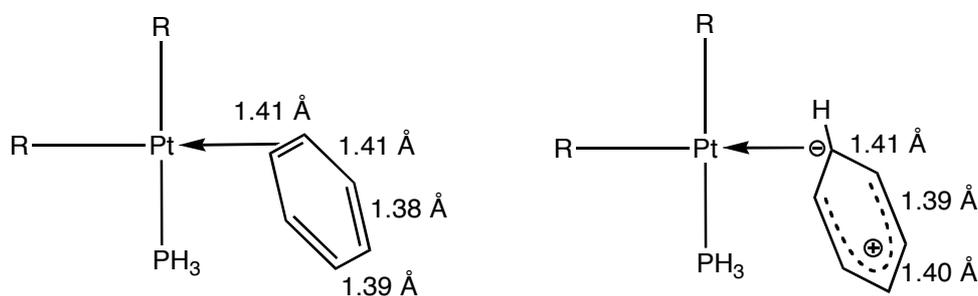


Figura 4.9. Estructuras de Lewis que muestran las distribuciones de las distancias de enlace C-C en el mínimo de energía η^2 y en el estado de transición η^1 .

A continuación vamos a introducir los complejos modelo $[(\text{F}_5\text{C}_6)_2(\text{PH}_3)\text{Pt}(\{\text{CH}_2\}_n\text{Ph})]$, en los que un anillo fenilo está unido a una cadena alquílica $\text{Pt}(\text{CH}_2)_n$, con $n = 1, 2$ o 3 (figura 4.7, derecha). Sus geometrías optimizadas tiene todas distancias $\text{Pt-C}_{\text{anillo}}$ cortas (2.31, 2.49 y 2.55 Å para $n = 1, 2$ y 3 , respectivamente). Es interesante observar que las distancias más cortas coexisten con ángulos φ más pequeños (figura 4.1, derecha), indicando la diferente afinidad del átomo de carbono *ipso* y el resto del anillo hacia el átomo metálico. En el caso de un brazo $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, ese ángulo es prácticamente idéntico al

encontrado para nuestro modelo con una molécula de benceno libre, sin embargo, la distancia Pt-C es algo más corta para el grupo fenilo anclado.

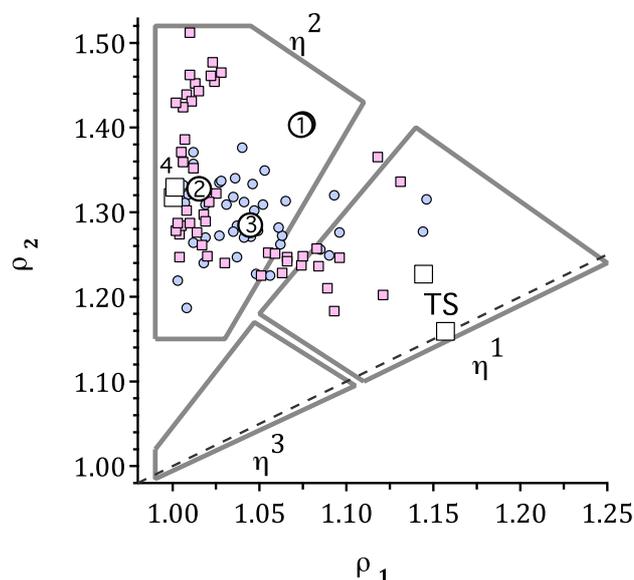


Figura 4.10. Mapa de hapticidad para los anillos fenilo de baja hapticidad en las estructuras calculadas de Pt y experimentales de Ni, Pd y Pt (ver figura 4.3 y ecuaciones 4.1 y 4.2 para las definiciones). Las estructuras calculadas para el $[(F_5C_6)_2(PH_3)Pt(C_6H_6)]$ y el $[(H)_3Pt(C_6H_6)]^-$ están representadas por cuadrados vacíos, y las del $[(F_5C_6)_2(PH_3)Pt(\{CH_2\}_nPh)]$ por círculos llenos, con el valor de n indicado dentro del círculo. Las correspondientes estructuras experimentales de los complejos de Ni, Pd y Pt están representadas por pequeños cuadrados llenos (arenos libres) y círculos (arenos anclados). Para los datos y las referencias ver anexos 4.4 y 4.5.

Si comparamos nuestros modelos computacionales con las estructuras experimentales análogas con respecto a su posición en un mapa de hapticidad, encontramos que los aductos de benceno optimizados del tipo de la figura 4.9, izquierda aparecen en la parte de la izquierda de la zona η^2 (figura 4.10: $\rho_1 = 1.00$, $\rho_2 \approx 1.32$), en la misma zona ocupada por una serie de estructuras experimentales, algunas de las cuales están muy cerca de las moléculas calculadas.⁴⁵⁻⁴⁸ Por otra parte, los estados de transición (TS) aparecen claramente dentro de la región η^1 (figura 4.10), cercanos a varias estructuras experimentales de complejos de metales de transición del grupo 10 independientes o anclados.^{30, 32, 34, 49} Por último, los complejos modelo en los que un grupo fenilo está unido a grupos $(CH_2)_n$ con enlace σ aparecen en diferentes posiciones dependiendo de la longitud del grupo alquilo puente, pero todos dentro de la región η^2 , rodeados por muchas estructuras experimentales de grupos arilo anclados, algunas de ellas muy cercanas a

nuestras estructuras calculadas, ya sean mononucleares^{29, 50-53} o como grupos puente en complejos con enlace metal-metal.^{50, 54-59} Se puede observar que se han encontrado dos conformaciones que son mínimos de energía para el $[(F_5C_6)_2(PH_3)Pt(CH_2Ph)]$, que corresponden a dos coordinaciones alternativas η^1 y η^2 del anillo bencénico.

4.4. Localización de orbitales moleculares en los complejos η^1 y η^2 de platino(II)

Como se ha mostrado anteriormente para el ácido de Lewis más simple, el protón (figuras 4.2 y 4.3), la coordinación del benceno en un modo de baja hapticidad a un metal de transición puede dar lugar a una localización significativa de sus orbitales π . Una localización de este tipo es el resultado de la mezcla del OM a_{2u} y uno de los orbitales e_{1g} degenerados del benceno, mediante la cual este último alcanza un grado significativo de localización en uno (η^1) o dos átomos de carbono vecinos (η^2), como se puede ver en la figura 4.11. Hay que señalar que, a diferencia del protón, los metales de transición tienen orbitales d ocupados que también pueden interactuar con el sistema π , desfavoreciendo un grado de localización del par solitario tan elevado como el que se ha encontrado para el catión benzonio.

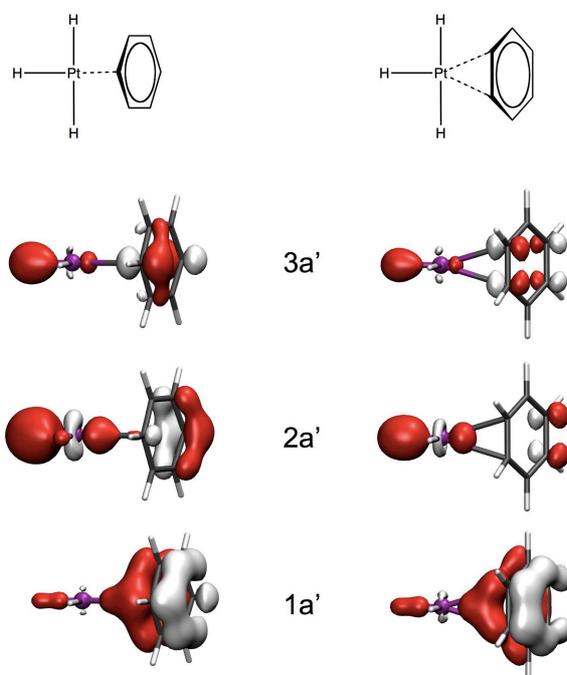


Figura 4.11. Localización de los OMs ocupados de simetría A' de $[(H)_3Pt(C_6H_6)]^-$ formados por los orbitales π a_{2u} y e_{1g} del benceno (figura 4.2) y un híbrido pd del metal en los modos de coordinación η^1 (izquierda) y η^2 (derecha).

La localización orbital tras el descenso de simetría desde D_{6h} hasta C_s en $[(H)_3Pt(C_6H_6)]^-$ puede relacionarse con las contribuciones de los OMs de la molécula de benceno libre por medio de un análisis de pseudosimetría.⁶⁰⁻⁶¹ A través de un análisis de este tipo podemos descomponer cada OM como una suma de contribuciones de funciones que pertenecen a las representaciones irreducibles del grupo de pseudosimetría D_{6h} , que es un grupo de simetría local para el anillo de benceno. Los resultados (tabla 4.1) nos dicen que el OM 1a' más bajo en energía en ambos modos de coordinación es mayoritariamente el orbital a_{2u} del benceno, mientras que los orbitales ocupados 2a' y 3a' son mayoritariamente mezclas de un orbital e_{1g} del benceno, el híbrido pd del metal y el par solitario del hidruro *trans*, como se puede ver en la figura 4.11. Deseamos hacer hincapié en cómo un pequeño grado de mezcla de los orbitales a_{2u} y e_{1g} induce un grado significativo de localización. También vale la pena destacar que el átomo metálico polariza fuertemente el OM 1a' más bajo en energía, aunque el efecto geométrico resultante en el anillo de benceno es pequeño. Se obtiene una imagen cualitativa similar de un análisis de pseudosimetría del modelo más realista *cis*- $[(F_5C_6)_2(PH_3)Pt(C_6H_6)]$, aun cuando la descripción cuantitativa está invertida (ver anexo 4.6), con el metal (y los ligandos C_6F_5) que participa principalmente en los OMs 1a' y 2a' y el orbital 3a' compuesto de una mayor proporción del orbital e_{1g} del benceno.

	OM	Representaciones del D_{6h}			
		E_{1g}	A_{2u}	E_{2u}	otras
$[H_3Pt(\eta^1-C_6H_6)]^-$	1a'	1	91	1	7
	2a'	38	14	8	40
	3a'	62	6	6	26
	1a''	94	0		6
$[H_3Pt(\eta^2-C_6H_6)]^-$	1a'	2	85	1	12
	2a'	38	13	9	40
	3a'	63	5	7	25
	1a''	90	0	3	7
	2a''	36	0	35	29

Tabla 4.1. Contribuciones orbitales (en porcentajes) de los tres OMs de tipo π ocupados del benceno y el orbital de tipo xz en $[H_3Pt(\eta^1-C_6H_6)]^-$ y $[H_3Pt(\eta^2-C_6H_6)]^-$, en términos de las representaciones irreducibles del grupo de pseudosimetría D_{6h} .

La mayor estabilidad del modo de coordinación η^2 en un complejo de Pt se explica por la presencia de la retrodonación permitida por simetría del par de electrones d_{xz} a uno de los orbitales π antienlazantes e_{2u} del benceno (figura 4.12). De hecho, la simetría del complejo es tan baja que este OM ($2a''$) se mezcla con tres orbitales π del benceno en una combinación enlazante que pertenece a la representación de simetría A'' del grupo puntual C_S : b_{1g} (10%, incluido en la columna “otras” de la tabla 4.1) y un orbital de cada uno de los grupos e_{2u} y e_{1g} .

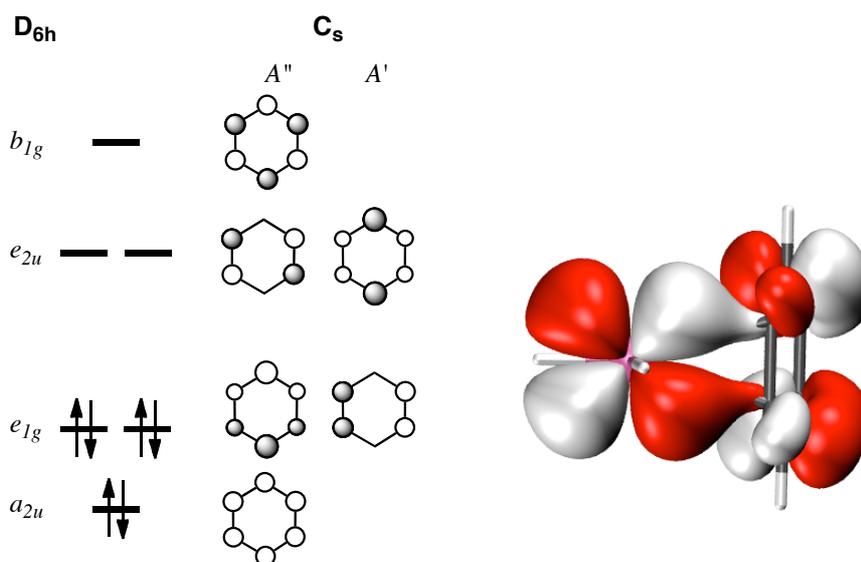


Figura 4.12. Izquierda: Representaciones de simetría de los orbitales π del benceno tras el descenso de simetría al grupo puntual C_S debido a su coordinación η^2 al Pt. Derecha: Orbital molecular $2a''$ ocupado en $[H_3Pt(\eta^2-C_6H_6)]^-$ que muestra la interacción de retrodonación.

4.5. Existencia de enlace de coordinación entre el areno y el metal

A diferencia de los cationes benzeno, los complejos de Pt calculados muestran una preferencia del areno por la coordinación η^2 , mientras que el modo η^1 corresponde con un estado de transición con presencia de enlace para un desplazamiento haptotrópico entre dos enlaces C-C vecinos. En ambos modos de coordinación hay una energía de enlace moderada coherente con la existencia de un enlace coordinativo entre el areno y el metal.

Un análisis topológico de la densidad electrónica muestra en la mayor parte de nuestros complejos calculados un punto crítico de enlace entre el átomo metálico y el carbono con coordinación η^1 del anillo de benceno, y dos puntos críticos de enlace M-C

para las especies con coordinación η^2 . Las excepciones son los complejos $[(F_5C_6)_2(PH_3)Pt-(\{CH_2\}_nPh)]$ con $n = 1, 2$, para los que no se ha encontrado ningún punto crítico de enlace Pt-C. Sin embargo, el compuesto análogo con un espacio mayor entre el grupo alquilo y el fenilo ($n = 3$) también presenta un punto crítico de enlace Pt-C con el anillo de benceno, aun con distancias Pt-C mayores. Las densidades electrónicas en el punto crítico de enlace presentan valores dentro del intervalo 0.03-0.05.

Los índices de enlace de Wiberg del orden de 0.1-0.2 para los contactos M-C en las especies con coordinación η^1 son coherentes con la existencia de enlace. Además, los ordenes de enlace de alrededor de 0.05-0.10 con los dos átomos de carbono vecinos indican que el par electrónico que participa en la donación hacia el átomo metálico no está totalmente localizado y electrónicamente la coordinación tiene un pequeño carácter de η^3 , a pesar de la hapticidad geométrica discutida anteriormente. Para las especies con enlace η^2 los índices de enlace de Wiberg también presentan valores similares para los dos enlaces M-C (entre 0.1 y 0.2), excepto para $[(F_5C_6)_2(PH_3)Pt(CH_2Ph)]$, que presenta dos índices de enlace diferentes de 0.20 y 0.13, coherentes con su hapticidad intermedia entre uno y dos, o lo que es lo mismo, con dos distancias de enlace Pt-C significativamente diferentes.

La preferencia por la coordinación η^2 de una molécula de benceno libre a un centro de platino(II) es coherente con los datos estructurales experimentales. Hemos llevado a cabo una búsqueda estructural en la base de datos para complejos metálicos del grupo 10 con coordinación η^2 o η^1 por anillos de benceno libres o anclados. Cuando el areno está en contacto con un fragmento d^8-ML_3 ($M = Pd, Pt$), la distancia M-C está dentro de los intervalos 2.22-2.45 y 2.11-2.52 Å para los arenos con coordinación η^1 y η^2 , respectivamente, solo ligeramente más larga en promedio que las distancias encontradas en los complejos análogos con etileno (2.05-2.29 Å). Por el contrario, en algunos casos en que un areno anclado se encuentra en el extremo de una posición axial de un complejo d^8-ML_4 ($M = Pd^{62-67}$ o Pt^{68-69}), parece estar coordinado débilmente con distancias M-C de 2.82 Å o mayores.

También se encuentran arenos libres coordinados en un modo η^1 a iones metálicos de las primeras series de transición como Sc^{III} , Ti^{IV} , o Zr^{IV} , todos ellos iones d^0 que no pueden retrodonar densidad electrónica al areno, que hemos visto es el factor que favorece la coordinación η^2 . Por último, hay muchos ejemplos de coordinación de arenos a cationes Ag^I y Cu^I , con mono o dihapticidad. Es probable que la naturaleza *quasi* interna de los electrones d en el catión de plata minimice la interacción de retrodonación que favorece la

coordinación η^2 . Para comprobar las preferencias coordinativas de un areno a la plata, hemos optimizado la estructura del catión $[\text{Ag}(\text{CNMe})_3(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ y hemos encontrado un mínimo para la coordinación η^1 . Se ha encontrado que la forma con coordinación η^2 es un estado de transición entre dos mínimos η^1 equivalentes con una energía relativa de 2.4 kcal.mol⁻¹. Una superficie de energía potencial plana de este tipo para el desplazamiento haptotrópico es coherente con la existencia de aductos plata-areno en ambos modo de coordinación η^1 y η^2 .

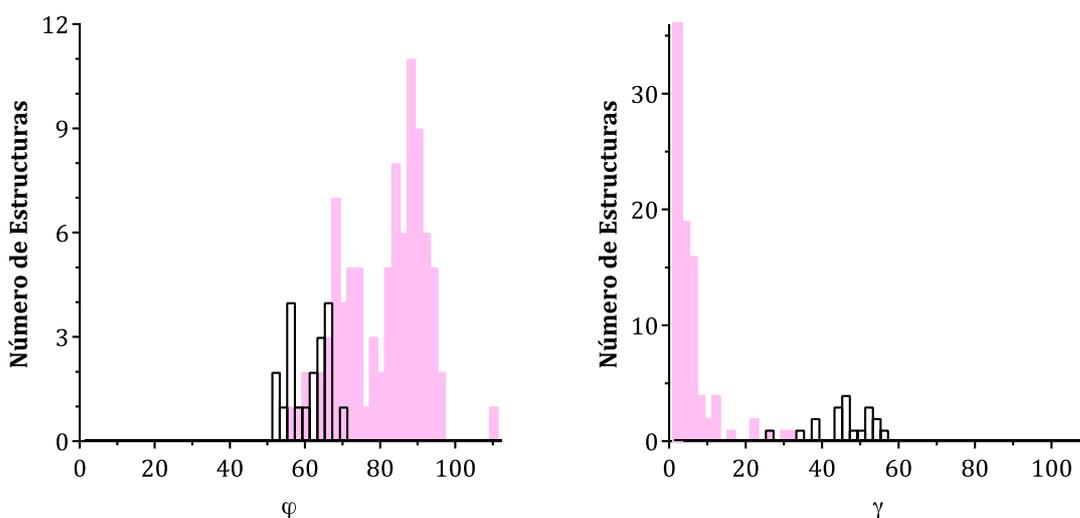


Figura 4.13. Distribución γ y φ en las estructuras experimentales de los cationes benzonio (barras blancas) y en las estructuras experimentales de complejos con arenos η^1 .

Hay dos aspectos relevantes de la coordinación η^1 y η^2 de arenos a metales de transición que merecen una discusión más detallada. Uno es la naturaleza sp^3 o p del orbital del carbono implicado en la interacción anillo-metal; el otro, la pérdida de la naturaleza deslocalizada del anillo de benceno. Hemos visto que cuando tomamos un protón como ácido de Lewis, el enlace a un areno da como resultado un enlace σ C-H. Por lo tanto, el átomo de carbono adopta una hibridación sp^3 , dando lugar a ángulos φ y γ (figura 4.1, derecha) de valores similares. Este resultado aparece no sólo en nuestros cálculos sino en las estructuras experimentales de los cationes benzonio, como se puede ver en la figura 4.13. Por el contrario, los arenos η^1 se enlazan a metales de transición en una dirección prácticamente perpendicular al anillo, con ángulos φ agrupados en torno a 90°. Al mismo tiempo, el sustituyente en el átomo de carbono coordinado se desvía muy poco del plano del anillo, con ángulos γ más pequeños. Estos datos indican claramente que la

coordinación η^1 de los arenos ocurre a través del sistema π , a diferencia de los bien conocidos complejos η^1 -Cp que forman enlaces σ M-C.

Distancias C-C	benzonio	arenos η^1	arenos η^2
<i>a</i>	1.46(3)	1.39(2)	
<i>b</i>	1.38(5)	1.39(1)	
<i>c</i>	1.40(2)	1.38(1)	
<i>r</i>			1.40(3)
<i>s</i>			1.41(3)
<i>t</i>			1.38(2)
<i>u</i>			1.40(4)

Tabla 4.2. Promedio de las distancias C-C experimentales (en Å) de los anillos bencénicos en cationes benzonio (ver figura 4.14) y en arenos con coordinación η^1 y η^2 a metales de transición.

En cuanto a la pérdida de la deslocalización del anillo de benceno, la coordinación a un metal de transición tiene en general un efecto mucho menor que la formación del catión benzonio, especialmente en el modo de coordinación η^1 (tabla 4.2). Sin embargo, en casos específicos valores pequeños del ángulo φ y diferencias en las distancias de enlace C-C del orden de 0.04 Å parecen indicar un modo de coordinación intermedio entre σ puro y π puro, como en algunos complejos bencílicos,⁷⁰⁻⁷¹ que se pueden representar esquemáticamente por la estructura de Lewis de la figura 4.14, izquierda. Los arenos con coordinación η^2 muestran en general una localización más clara de sus enlaces C-C de acuerdo a la estructura de Lewis de la figura 4.14, derecha: el enlace de coordinación *r* es más largo que el esperado para un doble enlace debido a su coordinación como esperamos del modelo de Dewar-Chat-Duncanson, pero los otros dos dobles enlaces, *t*, son claramente más cortos que los enlaces sencillos formales *s* y *u*.

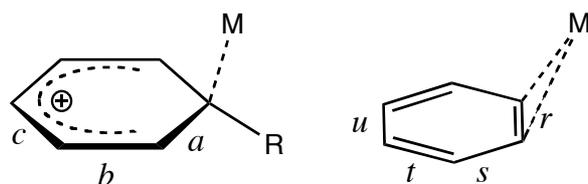


Figura 4.14. Estructuras de Lewis que representan la pérdida de la deslocalización electrónica del anillo de benceno por la coordinación a un metal de transición en los modos de coordinación η^1 (izquierda) y η^2 (derecha).

4.6. Conclusiones

La interacción de un anillo bencénico en un modo η^1 a un ácido de Lewis da como resultado una localización orbital de un par de electrones π en el átomo de carbono que interacciona y altera la deslocalización del enlace C-C. Cuando el ácido de Lewis es un metal de transición, las reglas de recuento de electrones son coherentes con la donación de dos electrones de un areno con coordinación η^1 a un fragmento d^8 - ML_3 o a uno d^6 - ML_5 . Aunque los arenos actúan como donadores de dos electrones en ambos modos de coordinación η^1 y η^2 , el último es preferible en complejos electrón-precisos, de acuerdo con nuestros cálculos en un complejo de Pt modelo, debido a la interacción de retrodonación de un orbital d ocupado. La coordinación η^1 puede aparecer en complejos de Rh, Ir, Ni, Pd y Pt debido a las restricciones geométricas impuestas por un areno anclado.

La coordinación de arenos de baja hapticidad a metales d^0 que carecen de retrodonación parece favorecer la coordinación η^1 . Además los iones d^{10} Ag^1 y Cu^1 parece que no muestran ninguna preferencia especial entre las coordinaciones η^1 y η^2 . El análisis de OM y estructural que se ha presentado aquí nos permite concluir que la coordinación η^1 de arenos es realmente una coordinación de tipo π , a diferencia de la coordinación η^1 de tipo σ del Cp. Los patrones de enlace similares encontrados para los arenos libres y anclados apuntan a cierto enlace de coordinación η^1 o η^2 de arenos laterales en complejos metal-metal con enlace múltiple, en los que se ha dicho que estos anillos presentaban «interacciones secundarias» o simplemente proporcionaban protección estérica.

4.7. Apéndice

Todos los cálculos han sido obtenidos a nivel de la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando el funcional de intercambio-correlación B3LYP con la ayuda del conjunto de programas Gaussian 09.⁷² Las geometrías moleculares optimizadas han sido obtenidas con el conjunto de bases 6-311G(d,p) para todos los átomos excepto para el Pt, para el que se han utilizado pseudopotenciales relativistas de Stuttgart/Dresden y el conjunto de bases SDD. El análisis de las frecuencias vibracionales ha sido llevado a cabo dentro de la aproximación armónica. Las curvas de energía potencial para la disociación de un anillo de benceno y el fragmento metálico así como las energías de interacción con la corrección BSSE fueron calculadas llevando a cabo cálculos puntuales en las geometrías optimizadas con el conjunto de bases SARC-ZORA para el Pt.⁷³ La optimización de la estructura de menor energía de $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PH}_3)(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$ de la figura 4.8 con la base SDD conduce a un mínimo con el anillo de benceno situado encima de un ligando PH_3 caracterizado por análisis vibracional, mientras que la optimización de la forma η^1 conduce a un estado de transición caracterizado por una frecuencia negativa. Se ha encontrado un mínimo de energía con una geometría η^2 alternativa con el anillo de benceno orientado hacia uno de los ligandos C_6F_5 , apenas $2.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ mayor en energía que el otro isómero. Para calibrar las energías de interacción entre la molécula de benceno y los fragmentos de platino obtenidos con la base SDD, se han llevado a cabo cálculos con ZORA en ambas estructuras y se han obtenido energías de disociación con la corrección BSSE de 8.5 y $9.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para las estructuras η^1 y η^2 , respectivamente. Los análisis topológicos de la densidad electrónica se han llevado a cabo con el programa AIMALL.⁷⁴

Anexo 4.1. Distancias metal-areno e índices de hapticidad para complejos de metales de transición con arenos clasificados como η^1 en la CSD (figura 4.6)

Refcode	d ₁	d ₂	d ₃	ρ_1	ρ_2	Refcode	d ₁	d ₂	d ₃	ρ_1	ρ_2
BERHUD	2.591	3.087	3.192	1.19	1.23	PUCHOL	2.457	2.576	2.638	1.05	1.07
BERJEP	2.432	2.898	2.935	1.19	1.21	QAFMAM	2.432	2.773	2.834	1.14	1.17
AMEYOG	2.763	2.958	3.239	1.07	1.17	QAMQUS	2.276	2.665	2.820	1.17	1.24
BIXFET	2.377	2.606	3.032	1.10	1.28	QAXXEU	2.451	2.835	2.975	1.16	1.21
BIXFET	2.385	2.530	3.058	1.06	1.28	SIKREK	2.698	2.937	3.179	1.09	1.18
DEGWUH	2.400	2.756	2.859	1.15	1.19	SIKREK	2.730	3.049	3.260	1.12	1.19
EWASIE	2.527	2.853	2.869	1.13	1.14	SIQROA	2.547	2.885	2.966	1.13	1.17
FIYZIX	2.388	2.560	2.992	1.07	1.25	SIQROA	2.692	2.936	3.008	1.09	1.12
FUQSIU	2.411	2.876	3.122	1.19	1.29	SIXTID	2.496	2.803	2.923	1.12	1.17
GAMSET	2.654	2.974	3.238	1.12	1.22	TIFHAR	2.447	2.989	3.050	1.22	1.25
HILJAO	2.524	2.853	2.889	1.13	1.15	TONLIS	2.683	3.077	3.488	1.15	1.30
IKEPUK	2.755	3.084	3.419	1.12	1.24	TURDAM	2.533	2.886	2.973	1.14	1.17
IKEPUK	2.740	3.031	3.445	1.11	1.26	TURDEQ	2.433	2.859	2.887	1.18	1.19
IKEQIZ	2.796	3.109	3.495	1.11	1.25	TURFOC	2.678	2.880	3.216	1.07	1.20
IKEQUL	2.788	3.064	3.443	1.10	1.24	UDECUB	2.344	2.512	2.955	1.07	1.26
IPITOR	2.512	2.778	2.949	1.11	1.17	UGOQIQ	2.458	2.831	2.898	1.15	1.18
IPITOR	2.346	2.715	2.760	1.16	1.18	VIFKIE	2.421	2.775	2.932	1.15	1.21
JAWKUO	2.399	2.646	2.822	1.10	1.18	VUMMUM	2.559	3.045	3.376	1.19	1.32
JAWKUO	2.391	2.658	2.833	1.11	1.19	WOBNUX	2.428	2.757	2.852	1.14	1.18
JAWKUO	2.398	2.737	2.798	1.14	1.17	WOJQOC	2.715	3.165	3.194	1.17	1.18
JELTEA	2.567	2.944	2.955	1.15	1.15	WUGGAH	2.602	2.920	2.920	1.12	1.12
KAYZUH	2.749	3.061	3.062	1.11	1.11	WUGGAH	2.640	3.099	3.099	1.17	1.17
KEDNEO	2.541	2.782	3.035	1.09	1.19	WUGGAH	2.532	2.863	2.863	1.13	1.13
LEKVAZ	3.004	3.560	3.615	1.19	1.20	WUGGAH	2.593	3.249	3.249	1.25	1.25
LEKVAZ	2.835	3.253	3.427	1.15	1.21	XEMTEP	2.525	2.842	2.895	1.13	1.15
LEKVAZ	2.871	3.212	3.535	1.12	1.23	XIJRUE	2.709	2.969	3.262	1.10	1.20
LEKVAZ	2.839	3.315	3.354	1.17	1.18	XODQEM	2.693	3.071	3.146	1.14	1.17
LEKVIH	2.968	3.136	3.995	1.06	1.35	XODQIQ	2.775	2.989	3.164	1.08	1.14
LEKVON	2.972	3.479	3.590	1.17	1.21	XOMGAI	2.535	2.786	3.034	1.10	1.20
LEKVON	2.968	3.386	3.676	1.14	1.24	YAHZUC	2.388	2.926	3.013	1.23	1.26
LEKVON	2.994	3.394	3.730	1.13	1.25	YAHZUC	2.354	2.732	3.103	1.16	1.32
LEKVUT	2.989	3.445	3.693	1.15	1.24	YUZJUZ	2.700	2.850	3.424	1.06	1.27
LEKVUT	2.961	3.494	3.575	1.18	1.21	HEYNIK	2.393	2.675	3.340	1.12	1.40
LEKVUT	2.960	3.412	3.623	1.15	1.22	MIGFIT	2.440	2.756	2.821	1.13	1.16
LENXAE	2.263	2.535	2.690	1.12	1.19	MIGFOZ	2.666	3.133	3.405	1.18	1.28
LENXIM	2.300	2.423	2.903	1.05	1.26	MIGGEQ	2.633	2.996	3.217	1.14	1.22
MANYOR	2.551	2.806	2.825	1.10	1.11	SIGKOK	2.866	3.471	3.575	1.21	1.25
MANYUX	2.368	2.777	2.871	1.17	1.21	SIGKOK	2.656	3.161	3.311	1.19	1.25
PAFJEN	2.567	2.889	3.383	1.12	1.32	VIJKIK	2.554	2.846	2.981	1.11	1.17
PAHTUP	2.225	2.874	2.955	1.29	1.33	VIJKIK	2.678	3.005	3.018	1.12	1.13
PAHTUP	2.241	2.884	2.987	1.29	1.33	YIXDOA	2.664	2.994	3.157	1.12	1.19
PARGEW	2.252	2.516	2.693	1.12	1.20	YIXFAO	2.707	3.059	3.135	1.13	1.16
PUCHIF	2.595	2.846	2.951	1.10	1.14						

Anexo 4.2. Distancias metal-areno e índices de hapticidad para complejos de metales de transición con arenos clasificados como η^2 en la CSD (figura 4.6)

Refcode	d ₁	d ₂	d ₃	ρ_1	ρ_2	Refcode	d ₁	d ₂	d ₃	ρ_1	ρ_2
FETDAL	2.209	2.219	2.670	1.00	1.21	BELCAX	2.247	2.294	2.947	1.02	1.31
FETDAL	2.201	2.238	2.642	1.02	1.20	BELCAX	2.236	2.358	2.799	1.05	1.25
RIGGUL	2.415	2.626	3.163	1.09	1.31	BELCEB	2.286	2.326	2.882	1.02	1.26
UDIQIJ	2.220	2.221	2.618	1.00	1.18	BELCEB	2.277	2.285	2.902	1.00	1.27
UDIQIJ	2.203	2.227	2.663	1.01	1.21	BELCIF	2.284	2.353	2.833	1.03	1.24
AGPCBE01	2.565	2.565	3.280	1.00	1.28	BELCIF	2.265	2.277	2.909	1.01	1.28
AGPCBE02	2.563	2.563	3.276	1.00	1.28	BELCIF01	2.271	2.275	2.903	1.00	1.28
AGPCBE03	2.563	2.563	3.268	1.00	1.28	BELCIF01	2.281	2.326	2.847	1.02	1.25
AGPHCU	2.485	2.571	3.098	1.03	1.25	BIKYAW	2.078	2.112	2.826	1.02	1.36
AKIVUM	2.639	2.728	3.237	1.03	1.23	BODYEY	2.556	2.577	3.017	1.01	1.18
ASANUD	2.195	2.514	2.720	1.15	1.24	BODYEY10	2.556	2.577	3.017	1.01	1.18
ASAPAL	2.148	2.336	2.798	1.09	1.30	CAJPAF	2.329	2.724	2.942	1.17	1.26
ASAPAL	2.266	2.381	2.925	1.05	1.29	CAJPEJ	2.301	2.716	2.890	1.18	1.26
ASAPEP	2.247	2.326	2.881	1.04	1.28	CAJPIN	2.324	2.748	2.915	1.18	1.25
ASAPEP	2.217	2.256	2.872	1.02	1.30	CAJPOT	2.269	2.643	2.894	1.16	1.28
ASAPEP	2.230	2.331	2.889	1.05	1.30	CAJPOT	2.396	2.743	2.963	1.14	1.24
ASAPEP	2.187	2.392	2.747	1.09	1.26	CAJPOT01	2.333	2.692	2.928	1.15	1.26
ASAPEP	2.212	2.322	2.864	1.05	1.29	CAJPUZ	2.405	2.448	3.101	1.02	1.29
ASAPEP	2.186	2.375	2.760	1.09	1.26	CAJPUZ	2.440	2.457	3.149	1.01	1.29
ASAPEP	2.226	2.339	2.863	1.05	1.29	CEQGEK	2.771	2.788	3.275	1.01	1.18
ASAPEP	2.178	2.383	2.743	1.09	1.26	DEGRUC	2.263	2.275	3.252	1.01	1.44
ASAPEP	2.238	2.312	2.809	1.03	1.26	DEJBAW	2.673	2.720	3.348	1.02	1.25
ASAPEP	2.187	2.322	2.808	1.06	1.28	DOBDUT	2.443	2.625	2.841	1.07	1.16
ASAPIT	2.474	2.654	3.060	1.07	1.24	DOBDUT	2.486	2.697	2.938	1.08	1.18
ASAPOZ	2.392	2.597	2.942	1.09	1.23	EBEVEN	2.467	2.550	3.036	1.03	1.23
ASAPOZ	2.383	2.596	2.994	1.09	1.26	ECIVIX	2.463	2.492	3.342	1.01	1.36
ASAPUF	2.172	2.348	2.826	1.08	1.30	EFAWIS	2.869	2.877	3.358	1.00	1.17
ATOHEW	2.613	2.622	3.230	1.00	1.24	EFAWOY	2.841	2.936	3.286	1.03	1.16
AXOYUI	2.325	2.542	3.070	1.09	1.32	EJOREA	2.405	2.428	3.096	1.01	1.29
AXOYUI	2.381	2.507	3.212	1.05	1.35	ELEFOQ	2.271	2.455	2.853	1.08	1.26
AXOZAP	2.196	2.294	2.791	1.04	1.27	ELEFOQ	2.298	2.339	2.992	1.02	1.30
AXOZAP	2.267	2.352	2.828	1.04	1.25	EMOHUJ	1.984	2.229	2.643	1.12	1.33
AXOZET	2.176	2.283	2.782	1.05	1.28	EPFMBP10	2.143	2.152	2.673	1.00	1.25
AXOZET	2.267	2.394	2.778	1.06	1.23	EREYUV	2.237	2.272	3.193	1.02	1.43
AYARIB	2.363	2.384	3.122	1.01	1.32	ESUKUZ	2.214	2.219	3.023	1.00	1.37
AYARIB01	2.332	2.442	3.037	1.05	1.30	ESUKUZ	2.215	2.216	3.041	1.00	1.37
AYICUG	2.531	2.663	3.092	1.05	1.22	ESULAG	2.403	2.405	3.119	1.00	1.30
AZIVUA	2.228	2.288	2.834	1.03	1.27	ESULEK	2.180	2.191	3.036	1.01	1.39
AZIVUA	2.192	2.273	2.814	1.04	1.28	ESULIO	2.155	2.183	3.018	1.01	1.40
AZIVUA	2.231	2.301	2.920	1.03	1.31	EXEFAP	2.419	2.517	3.174	1.04	1.31
AZIVUA	2.233	2.349	2.922	1.05	1.31	FADPEF	2.442	2.556	2.959	1.05	1.21
BEGGOK	2.102	2.118	2.828	1.01	1.35	FAWTUS	2.593	2.684	3.161	1.04	1.22
BELCAX	2.236	2.292	2.955	1.03	1.32	FAWTUS	2.571	2.668	2.915	1.04	1.13
BELCAX	2.227	2.367	2.735	1.06	1.23	FAWTUS	2.419	2.723	2.878	1.13	1.19

FEBLIH	2.024	2.057	2.755	1.02	1.36	HOZCEE	2.332	2.449	3.034	1.05	1.30
FEBLIH	1.990	2.021	2.747	1.02	1.38	HUFJIB	2.654	2.729	3.101	1.03	1.17
FEBLIH	2.011	2.018	2.758	1.00	1.37	HUFJIB	2.526	2.750	2.970	1.09	1.18
FEBNOP	2.014	2.055	2.754	1.02	1.37	ICOREY	2.350	2.398	3.241	1.02	1.38
FEBNOP	2.014	2.019	2.796	1.00	1.39	IMIMIB	2.068	2.369	2.719	1.15	1.31
FEBNOP	2.024	2.026	2.738	1.00	1.35	INUKUX	2.455	2.640	2.984	1.08	1.22
FIBNAG	2.415	2.479	3.325	1.03	1.38	INUKUX	2.487	2.565	3.120	1.03	1.25
FIBNAG	2.404	2.497	3.285	1.04	1.37	INUYOG	2.085	2.159	2.662	1.04	1.28
FIVSIN	2.532	2.772	2.984	1.09	1.18	INUYOG	2.083	2.167	2.866	1.04	1.38
FIVSIN	2.593	2.774	2.948	1.07	1.14	IZOGIN	2.242	2.275	3.213	1.01	1.43
FIYZAP	2.476	2.490	3.273	1.01	1.32	IZOGUZ	2.204	2.235	3.166	1.01	1.44
FIYZET	2.469	2.629	3.054	1.06	1.24	JIPFEU	2.423	2.658	2.897	1.10	1.20
FOQWEO	2.130	2.147	2.529	1.01	1.19	JIPFEU	2.455	2.560	3.063	1.04	1.25
FOQWUE	2.091	2.098	2.549	1.00	1.22	JIPFEU	2.419	2.571	2.992	1.06	1.24
GEHZIC	2.019	2.059	2.768	1.02	1.37	JIPFEU01	2.413	2.630	2.890	1.09	1.20
GEHZIC	2.017	2.023	2.781	1.00	1.38	JIPFEU01	2.419	2.552	2.996	1.05	1.24
GEHZIC	2.027	2.027	2.765	1.00	1.36	JIPFEU01	2.440	2.559	3.053	1.05	1.25
GEHZIC10	2.019	2.059	2.768	1.02	1.37	JOMDAQ	2.485	2.515	3.162	1.01	1.27
GEHZIC10	2.017	2.023	2.781	1.00	1.38	JUZLIZ	2.403	2.428	3.244	1.01	1.35
GEHZIC10	2.027	2.027	2.765	1.00	1.36	KABQIO	2.216	2.381	2.742	1.07	1.24
GEQJAP	2.478	2.507	3.149	1.01	1.27	KABQIO	2.244	2.285	2.910	1.02	1.30
GEQJAP	2.451	2.509	3.084	1.02	1.26	KABQOU	2.221	2.408	2.745	1.08	1.24
GEQJAP	2.422	2.534	3.051	1.05	1.26	KABQOU	2.228	2.376	2.779	1.07	1.25
GETPUQ	2.107	2.332	2.712	1.11	1.29	KETFEB11	2.413	2.437	3.255	1.01	1.35
GIQWIN	2.442	2.666	2.988	1.09	1.22	KETNIG	2.444	2.568	3.249	1.05	1.33
GIQWIN	2.482	2.631	3.081	1.06	1.24	KIRWEL	2.000	2.058	2.738	1.03	1.37
GUDYUZ	2.817	2.879	3.467	1.02	1.23	KIRWEL	2.009	2.015	2.772	1.00	1.38
GUFZIR	2.094	2.262	2.558	1.08	1.22	KIRWEL	2.002	2.013	2.758	1.01	1.38
GUFZIR	2.086	2.402	2.499	1.15	1.20	KOCDIQ	2.592	2.780	3.275	1.07	1.26
GUHLAW	2.411	2.562	2.995	1.06	1.24	KOFGAN	2.696	2.750	3.331	1.02	1.24
GUHMIF	2.367	2.430	2.805	1.03	1.19	KUGKON	2.508	2.614	3.091	1.04	1.23
GUHMIF	2.410	2.470	2.824	1.02	1.17	LAHDUT	2.541	2.616	3.365	1.03	1.32
HAFDEZ	2.412	2.475	3.077	1.03	1.28	LARNIC	2.561	2.646	3.168	1.03	1.24
HAFDEZ	2.444	2.445	3.057	1.00	1.25	LEKMEU	2.508	2.538	3.170	1.01	1.26
HAFDID	2.528	2.599	3.291	1.03	1.30	LENXEI	2.338	2.341	2.923	1.00	1.25
HAQNEU	2.407	2.466	3.114	1.02	1.29	LENXOS	2.300	2.354	2.946	1.02	1.28
HAQNIY	2.411	2.507	3.064	1.04	1.27	LENXOS	2.308	2.370	2.899	1.03	1.26
HASMUJ	2.362	2.375	3.147	1.01	1.33	LONWIU	2.646	2.678	3.252	1.01	1.23
HCPAFE	2.401	2.403	3.249	1.00	1.35	LONWOA	2.598	2.770	3.163	1.07	1.22
HEFDOM	2.235	2.237	2.922	1.00	1.31	LOPFAX	2.628	2.643	3.142	1.01	1.20
HEJJOX	2.139	2.166	2.925	1.01	1.37	LOPFEB	2.533	2.592	3.119	1.02	1.23
HINNEX	2.052	2.057	2.999	1.00	1.46	LOVKAI	2.349	2.713	2.898	1.15	1.23
HIPKUM	2.011	2.069	2.736	1.03	1.36	MAFNAJ	2.535	2.613	3.041	1.03	1.20
HIPKUM	2.020	2.024	2.766	1.00	1.37	MAKLOZ	2.200	2.200	2.984	1.00	1.36
HIPKUM	2.021	2.023	2.786	1.00	1.38	MAKLOZ	2.306	2.306	2.982	1.00	1.29
HIPLAT	2.027	2.040	2.726	1.01	1.34	MAVXOX	2.670	2.705	3.220	1.01	1.21
HIPLAT	2.027	2.037	2.828	1.00	1.40	MAYSAG	1.931	2.158	2.635	1.12	1.36
HIPLAT	2.018	2.038	2.727	1.01	1.35	MEBNEM	2.217	2.303	2.803	1.04	1.26
HITFAR	2.122	2.295	2.585	1.08	1.22	MERYIR	2.250	2.374	2.902	1.06	1.29
HITFAR	2.160	2.221	2.618	1.03	1.21	MERYIR	2.188	2.241	2.873	1.02	1.31

METFOG	2.594	2.633	3.243	1.02	1.25	QECZIH	2.553	2.697	2.804	1.06	1.10
METFOG	2.514	2.569	3.078	1.02	1.22	QECZON	2.580	2.633	3.127	1.02	1.21
MIDPAQ	2.418	2.461	2.999	1.02	1.24	QECZON	2.581	2.634	3.165	1.02	1.23
MIJTUU	2.216	2.217	3.141	1.00	1.42	QECZON	2.594	2.673	3.084	1.03	1.19
MOBKIX	2.452	2.595	3.073	1.06	1.25	QECZON	2.573	2.634	3.136	1.02	1.22
MOHLIE	2.112	2.160	2.888	1.02	1.37	QEDBAC	2.547	2.707	2.973	1.06	1.17
MOTZIF	2.055	2.084	2.807	1.01	1.37	QIFBOW	2.440	2.654	3.031	1.09	1.24
MOTZIF	2.055	2.058	2.874	1.00	1.40	QIJVAG	2.387	2.698	2.869	1.13	1.20
NALKUG	2.485	2.653	3.143	1.07	1.26	RAHCEJ	2.103	2.204	2.762	1.05	1.31
NALNOE	2.452	2.474	3.155	1.01	1.29	RAHCEJ	2.119	2.262	2.789	1.07	1.32
NAYHEC	2.553	2.587	3.249	1.01	1.27	RAHCEJ	2.069	2.243	2.637	1.08	1.27
NEWXUI	2.183	2.318	2.755	1.06	1.26	RAHCEJ01	2.047	2.247	2.632	1.10	1.29
NEWXUI	2.287	2.396	2.806	1.05	1.23	RAHCEJ01	2.069	2.198	2.740	1.06	1.32
NOBDAJ	2.392	2.481	3.076	1.04	1.29	RAHCEJ01	2.086	2.179	2.761	1.04	1.32
NOBDAJ	2.414	2.505	3.132	1.04	1.30	RARLAX	2.005	2.021	2.886	1.01	1.44
NUDVUD	2.525	2.537	3.145	1.00	1.25	RARLEB	1.934	1.954	2.925	1.01	1.51
NUTKAO	2.458	2.509	3.018	1.02	1.23	REKPOM	2.193	2.220	3.021	1.01	1.38
NUWVAC	2.416	2.501	3.184	1.04	1.32	REKPOM	2.173	2.240	2.979	1.03	1.37
OBEKOW	2.443	2.572	2.869	1.05	1.17	REKPOM	2.176	2.179	3.006	1.00	1.38
OBOVAC	2.469	2.585	3.039	1.05	1.23	REPSAG	2.488	2.651	3.055	1.07	1.23
OBOVEG	2.425	2.519	3.100	1.04	1.28	REPYEQ	2.034	2.144	2.728	1.05	1.34
ODAWAR	2.417	2.530	3.049	1.05	1.26	REPYEQ	2.030	2.079	2.819	1.02	1.39
ODEDEG	2.213	2.240	2.992	1.01	1.35	REPYEQ	2.037	2.085	2.768	1.02	1.36
OPUPEV	2.636	2.681	3.151	1.02	1.20	REPYIU	1.999	2.173	2.532	1.09	1.27
PADLOV	2.071	2.081	3.034	1.00	1.46	REPYIU	2.021	2.107	2.795	1.04	1.38
PAMBOV	2.601	2.663	3.073	1.02	1.18	REPYIU	1.998	2.158	2.619	1.08	1.31
PEBNAM	2.197	2.299	2.928	1.05	1.33	REXJOU	2.094	2.354	2.700	1.12	1.29
PEBNAM	2.190	2.387	2.736	1.09	1.25	REYYAW	2.415	2.503	3.237	1.04	1.34
PEYROA	2.189	2.388	2.922	1.09	1.33	ROJNOT	2.392	2.567	2.911	1.07	1.22
PEYROA	2.240	2.347	3.023	1.05	1.35	ROJNOT	2.385	2.677	2.752	1.12	1.15
PEYROA	2.238	2.255	2.896	1.01	1.29	ROMZAU	2.481	2.506	3.097	1.01	1.25
PIDVAZ	2.153	2.159	2.906	1.00	1.35	RUFSOA	2.166	2.204	3.101	1.02	1.43
PIDVAZ	2.144	2.144	2.900	1.00	1.35	RUFSUG	2.050	2.058	3.039	1.00	1.48
PILTAF	2.210	2.395	2.861	1.08	1.29	RUWKUQ	2.432	2.483	2.671	1.02	1.10
PILTAF	2.233	2.319	2.831	1.04	1.27	SADPAP	2.143	2.171	2.793	1.01	1.30
PILTAF	2.217	2.383	2.966	1.07	1.34	SADPAP	2.112	2.232	2.716	1.06	1.29
PILTAF	2.254	2.285	3.001	1.01	1.33	SELCER	2.286	2.349	3.001	1.03	1.31
PILTAF	2.254	2.285	3.001	1.01	1.33	SELCER	2.306	2.377	3.026	1.03	1.31
PILTAF	2.254	2.285	3.001	1.01	1.33	SELCER	2.310	2.356	3.026	1.02	1.31
PILTAF	2.254	2.285	3.001	1.01	1.33	SELCER02	2.288	2.347	3.007	1.03	1.31
PILTAF	2.289	2.318	3.071	1.01	1.34	SELCER02	2.304	2.378	3.034	1.03	1.32
PILTAF	2.289	2.318	3.071	1.01	1.34	SELCER02	2.317	2.359	3.034	1.02	1.31
PILTAF	2.289	2.318	3.071	1.01	1.34	SOCRUX	2.431	2.590	3.193	1.07	1.31
PILTAF	2.289	2.318	3.071	1.01	1.34	SOTSEA	2.226	2.232	2.864	1.00	1.29
PONGOO	2.206	2.219	2.998	1.01	1.36	SOTSEA	2.213	2.240	2.930	1.01	1.32
PONGOO	2.248	2.291	2.998	1.02	1.33	TACZEE	2.550	2.595	3.146	1.02	1.23
PONGOO	2.257	2.277	2.957	1.01	1.31	TAJGOB	2.902	3.071	3.658	1.06	1.26
PUDFAV	2.529	2.597	3.185	1.03	1.26	TEZFOT	2.022	2.060	2.734	1.02	1.35
PUDFAV	2.518	2.597	3.126	1.03	1.24	TEZFOT	2.017	2.027	2.765	1.00	1.37
QAPPAZ	2.716	2.806	3.279	1.03	1.21	TEZFOT	1.976	2.029	2.736	1.03	1.38

TOZSEG	2.248	2.334	2.991	1.04	1.33	VUVQOT	2.256	2.406	2.803	1.07	1.24
TOZSEG	2.182	2.331	2.961	1.07	1.36	VUVQUZ	2.268	2.300	2.893	1.01	1.28
TOZSEG	2.189	2.296	2.764	1.05	1.26	VUVQUZ	2.224	2.492	2.673	1.12	1.20
TOZSEG	2.205	2.254	2.765	1.02	1.25	VUVRAG	2.237	2.368	2.798	1.06	1.25
TOZSEG	2.150	2.410	2.928	1.12	1.36	VUVRAG	2.264	2.380	2.774	1.05	1.23
TOZSEG	2.170	2.380	2.918	1.10	1.34	WEFNIE	2.462	2.685	3.092	1.09	1.26
TUFRIV	2.375	2.605	2.978	1.10	1.25	WEFNOK	2.469	2.746	3.078	1.11	1.25
TURDOA	2.463	2.491	3.075	1.01	1.25	WEFNOK	2.451	2.711	3.092	1.11	1.26
TURDUG	2.366	2.473	2.927	1.05	1.24	WEZHEO	2.619	2.645	3.241	1.01	1.24
TUYTEM	2.259	2.271	3.098	1.01	1.37	WIYJAP	2.439	2.539	3.194	1.04	1.31
UGEMOI	2.340	2.344	2.592	1.00	1.11	WOTJUK	2.534	2.574	3.142	1.02	1.24
UHAJET	1.936	1.957	2.771	1.01	1.43	WOTJUK	2.516	2.701	2.942	1.07	1.17
UHAJET	1.933	1.959	2.806	1.01	1.45	WOTKAR	2.461	2.670	2.983	1.08	1.21
UHAJET	1.933	1.952	2.827	1.01	1.46	WOTKEV	2.480	2.493	3.236	1.01	1.30
UHAJET	1.930	1.958	2.785	1.01	1.44	WOTKIZ	2.448	2.556	3.127	1.04	1.28
UHAJOD	1.910	1.953	2.821	1.02	1.48	WOTKIZ	2.524	2.628	3.114	1.04	1.23
UHAJOD	1.906	1.959	2.793	1.03	1.47	WOTKOF	2.413	2.598	2.964	1.08	1.23
UHAJOD	1.907	1.953	2.773	1.02	1.45	WUTKUR	2.525	2.544	3.177	1.01	1.26
UHAJOD	1.914	1.956	2.796	1.02	1.46	XAGGAP	2.361	2.378	3.096	1.01	1.31
UNIDUR	2.390	2.435	3.035	1.02	1.27	XAGGET	2.382	2.428	3.117	1.02	1.31
UTAWAO	2.448	2.464	3.191	1.01	1.30	XEBZOU	2.468	2.650	2.991	1.07	1.21
UXUREL	2.348	2.596	2.939	1.11	1.25	XEBZOU	2.484	2.721	2.982	1.10	1.20
VABYED	2.105	2.119	2.918	1.01	1.39	XEBZOU	2.457	2.727	2.908	1.11	1.18
VABYIH	2.109	2.121	3.003	1.01	1.42	XEBZUA	2.414	2.721	2.851	1.13	1.18
VABYON	2.117	2.121	3.026	1.00	1.43	XEBZUA	2.455	2.669	2.933	1.09	1.19
VANQIL	2.415	2.533	3.013	1.05	1.25	XEBZUA	2.419	2.750	2.811	1.14	1.16
VANQOR	2.655	2.671	3.282	1.01	1.24	XECXAE	2.580	2.842	3.405	1.10	1.32
VEFGOD	2.529	2.741	3.191	1.08	1.26	XEGMOM	2.409	2.455	3.106	1.02	1.29
VEFJAS	2.442	2.623	3.030	1.07	1.24	XEGMOM	2.398	2.418	3.123	1.01	1.30
VEFJIA	2.470	2.724	2.958	1.10	1.20	XELGOK	2.435	2.592	2.918	1.06	1.20
VIFKEA	2.352	2.661	2.806	1.13	1.19	XELGOK	2.363	2.646	2.912	1.12	1.23
VIFKEA	2.328	2.644	2.832	1.14	1.22	XELGOK	2.469	2.484	3.120	1.01	1.26
VIFKUQ	2.520	2.634	3.042	1.05	1.21	XELGOK	2.416	2.496	2.958	1.03	1.22
VIFKUQ	2.467	2.541	3.057	1.03	1.24	XEMTAL	2.685	2.784	3.219	1.04	1.20
VIGDEU	2.311	2.516	2.796	1.09	1.21	XIMLAG	2.244	2.569	2.763	1.14	1.23
VIGDEU	2.300	2.514	2.720	1.09	1.18	XIMLAG	2.205	2.522	2.816	1.14	1.28
VODZAQ	2.413	2.513	3.065	1.04	1.27	XOPNUM	2.052	2.075	2.797	1.01	1.36
VORJUH	2.233	2.307	2.936	1.03	1.31	XOYKEC	2.487	2.731	2.870	1.10	1.15
VORJUH	2.246	2.256	2.958	1.00	1.32	XOYKEC	2.452	2.730	2.806	1.11	1.14
VORJUH	2.209	2.305	2.972	1.04	1.35	XUKMAR	2.652	2.752	3.324	1.04	1.25
VORJUH10	2.233	2.307	2.936	1.03	1.31	XUWKAB	2.529	2.763	3.003	1.09	1.19
VORJUH10	2.246	2.256	2.958	1.00	1.32	XUWKAB	2.497	2.609	3.062	1.04	1.23
VORJUH10	2.209	2.305	2.972	1.04	1.35	YECWAF	2.045	2.072	2.841	1.01	1.39
VUDFAB	2.270	2.322	3.047	1.02	1.34	YECWAF	2.027	2.078	2.744	1.03	1.35
VUDFAB	2.310	2.323	3.064	1.01	1.33	YEWHOY	2.420	2.448	3.319	1.01	1.37
VUDFAB	2.334	2.352	3.045	1.01	1.30	YEWHOY	2.404	2.470	3.210	1.03	1.34
VUNJIX	2.520	2.545	3.299	1.01	1.31	YUHBIN	2.194	2.261	2.629	1.03	1.20
VUVQOT	2.225	2.438	2.772	1.10	1.25	YUHBIN	2.189	2.253	2.647	1.03	1.21
VUVQOT	2.246	2.414	2.804	1.07	1.25	ZECBOA	2.400	2.526	3.072	1.05	1.28
VUVQOT	2.236	2.422	2.810	1.08	1.26	ZEKWIX	2.154	2.437	2.877	1.13	1.34

ZEKWOD	2.075	2.134	2.775	1.03	1.34	MEXNEK	2.484	2.591	3.056	1.04	1.23
ZIWFAM	2.462	2.729	2.973	1.11	1.21	VIJKOQ	2.506	2.606	3.071	1.04	1.23
ZIWFAM	2.526	2.585	3.055	1.02	1.21	AGAZOZ	2.394	2.597	3.007	1.08	1.26
DIDJAD	2.316	2.673	2.729	1.15	1.18	LIJVIL	2.497	2.718	3.168	1.09	1.27
DIDJAD	2.354	2.474	2.971	1.05	1.26	YIWPUR	2.395	2.546	3.047	1.06	1.27
MEXNEK	2.436	2.631	2.966	1.08	1.22						

Anexo 4.3. Distancias metal-areno e índices de hapticidad para complejos de metales de transición con arenos clasificados como η^3 en la CSD (figura 4.6)

Refcode	d ₁	d ₂	d ₃	ρ_1	ρ_2	Refcode	d ₁	d ₂	d ₃	ρ_1	ρ_2
QIHCUH	2.086	2.273	2.270	1.09	1.09	IYUROJ	2.135	2.629	2.371	1.11	1.23
QIHDAO	2.077	2.270	2.262	1.09	1.09	IYUROJ	2.130	2.555	2.466	1.16	1.20
AMIQIX	2.431	2.765	2.722	1.12	1.14	KABQEK	2.210	2.620	2.509	1.14	1.19
BELBUQ	2.210	2.719	2.424	1.10	1.23	LONJON	2.050	2.326	2.150	1.05	1.14
COZPEN	2.358	2.477	2.453	1.04	1.05	LONJON	2.085	2.342	2.193	1.05	1.12
DOBRIW	2.448	2.766	2.714	1.11	1.13	LONJON01	2.067	2.334	2.171	1.05	1.13
EKOWIK	2.196	2.293	2.239	1.02	1.04	MAVROR	3.058	3.127	3.058	1.00	1.02
EKOWIK	2.119	2.280	2.263	1.07	1.08	MAVROR	3.043	3.100	3.079	1.01	1.02
FOQWAK	1.998	2.328	2.234	1.12	1.17	NADNIR	2.769	2.895	2.805	1.01	1.05
GIZNUZ	2.507	2.871	2.816	1.12	1.15	RANCIU	2.346	2.673	2.569	1.09	1.14
HAFDOJ	2.090	2.298	2.262	1.08	1.10	REHPIE	2.136	2.613	2.451	1.15	1.22
HAFDOJ	2.121	2.303	2.290	1.08	1.09	REHPIE	2.098	2.617	2.472	1.18	1.25
HAQMIV	2.408	2.743	2.696	1.12	1.14	SEYHAG	2.168	2.234	2.218	1.02	1.03
HAQNAQ	2.554	2.917	2.874	1.12	1.14	TURFES	2.322	2.696	2.625	1.13	1.16
HOLYEN	2.078	2.424	2.261	1.09	1.17	VERNIR	1.951	2.089	2.069	1.06	1.07
IHIKEQ	2.377	2.834	2.677	1.13	1.19	VERNIR	1.925	2.096	2.093	1.09	1.09
INUYIA	1.924	2.096	2.091	1.09	1.09	XELHAX	2.496	3.005	2.596	1.04	1.20
IYURID	2.140	2.637	2.341	1.09	1.23	XUKCUB	2.468	2.878	2.784	1.13	1.17
IYURID	2.113	2.545	2.444	1.16	1.20	XIWYAF	2.485	2.687	2.615	1.05	1.08

Anexo 4.4. Distancias metal-areno e índices de hapticidad para complejos de Ni, Pd y Pt con arenos η^2 anclados (figura 4.10)

Refcode	d ₁	d ₂	d ₃	ρ_1	ρ_2	Refcode	d ₁	d ₂	d ₃	ρ_1	ρ_2
AXOYUI	2.325	2.542	3.070	1.09	1.32	MIDPAQ	2.418	2.461	2.999	1.02	1.24
AXOYUI	2.381	2.507	3.212	1.05	1.35	NEWXUI	2.183	2.318	2.755	1.06	1.26
AXOZAP	2.196	2.294	2.791	1.04	1.27	NEWXUI	2.287	2.396	2.806	1.05	1.23
AXOZAP	2.267	2.352	2.828	1.04	1.25	NUWVAC	2.416	2.501	3.184	1.03	1.32
AXOZET	2.176	2.283	2.782	1.05	1.28	PEBNAM	2.197	2.299	2.928	1.05	1.33
AXOZET	2.267	2.394	2.778	1.06	1.23	PEBNAM	2.190	2.387	2.736	1.09	1.25
AYARIB	2.363	2.384	3.122	1.01	1.32	REYYAW	2.415	2.503	3.237	1.04	1.34
AYARIB01	2.332	2.442	3.037	1.05	1.30	SOCRUX	2.431	2.590	3.193	1.06	1.31
AZIVUA	2.228	2.288	2.834	1.03	1.27	UNIDUR	2.390	2.435	3.035	1.02	1.27
AZIVUA	2.192	2.273	2.814	1.04	1.28	VODZAQ	2.413	2.513	3.065	1.04	1.27
AZIVUA	2.231	2.301	2.920	1.03	1.31	XAGGAP	2.361	2.378	3.096	1.01	1.31
AZIVUA	2.233	2.349	2.922	1.05	1.31	XAGGET	2.382	2.428	3.117	1.02	1.31
ECIVIX	2.463	2.492	3.342	1.01	1.36	XIMLAG	2.244	2.569	2.763	1.15	1.23
EXEFAP	2.419	2.517	3.174	1.04	1.31	XIMLAG	2.205	2.522	2.816	1.14	1.28
FOQWEO	2.130	2.147	2.529	1.01	1.19	YEWHOY	2.420	2.448	3.319	1.01	1.37
FOQWUE	2.091	2.098	2.549	1.00	1.22	YEWHOY	2.404	2.470	3.210	1.03	1.33
HASMUJ	2.362	2.375	3.147	1.01	1.33	ZEKWOD	2.075	2.134	2.775	1.03	1.34
IMIMIB	2.068	2.369	2.719	1.15	1.31	AGAZOZ	2.394	2.597	3.007	1.08	1.26
INUYOG	2.085	2.159	2.662	1.03	1.28	YIWPUR	2.395	2.546	3.047	1.06	1.27
INUYOG	2.083	2.167	2.866	1.04	1.38	BIXFET	2.377	2.606	3.032	1.10	1.28
LEKMEU	2.508	2.538	3.170	1.01	1.26	BIXFET	2.385	2.530	3.058	1.06	1.28

Anexo 4.5. Distancias metal-areno e índices de hapticidad para complejos de Ni, Pd y Pt con arenos η^3 independientes (figura 4.10)

Refcode	d ₁	d ₂	d ₃	ρ_1	ρ_2	Refcode	d ₁	d ₂	d ₃	ρ_1	ρ_2
BELCAX	2.236	2.292	2.955	1.02	1.32	UHAJET	1.936	1.957	2.771	1.01	1.43
BELCAX	2.227	2.367	2.735	1.06	1.23	UHAJET	1.933	1.959	2.806	1.01	1.45
BELCAX	2.247	2.294	2.947	1.02	1.31	UHAJET	1.933	1.952	2.827	1.01	1.46
BELCAX	2.236	2.358	2.799	1.05	1.25	UHAJET	1.930	1.958	2.785	1.02	1.44
BELCEB	2.286	2.326	2.882	1.02	1.26	UHAJOD	1.910	1.953	2.821	1.02	1.48
BELCEB	2.277	2.285	2.902	1.00	1.27	UHAJOD	1.906	1.959	2.793	1.03	1.47
BELCIF	2.284	2.353	2.833	1.03	1.24	UHAJOD	1.907	1.953	2.773	1.02	1.45
BELCIF	2.265	2.277	2.909	1.01	1.28	UHAJOD	1.914	1.956	2.796	1.02	1.46
BELCIF01	2.271	2.275	2.903	1.00	1.28	VABYED	2.105	2.119	2.918	1.01	1.39
BELCIF01	2.281	2.326	2.847	1.02	1.25	VABYIH	2.109	2.121	3.003	1.01	1.42
EJOREA	2.405	2.428	3.096	1.01	1.29	VABYON	2.117	2.121	3.026	1.00	1.43
EPFMBP10	2.143	2.152	2.673	1.00	1.25	VIGDEU	2.311	2.516	2.796	1.09	1.21
KABQIO	2.216	2.381	2.742	1.07	1.24	VIGDEU	2.300	2.514	2.720	1.09	1.18
KABQIO	2.244	2.285	2.910	1.02	1.30	VUVQOT	2.225	2.438	2.772	1.10	1.25
KABQOU	2.221	2.408	2.745	1.08	1.24	VUVQOT	2.246	2.414	2.804	1.07	1.25
KABQOU	2.228	2.376	2.779	1.07	1.25	VUVQOT	2.236	2.422	2.810	1.08	1.26
MAYSAG	1.931	2.158	2.635	1.12	1.36	VUVQOT	2.256	2.406	2.803	1.07	1.24
ODEDEG	2.213	2.240	2.992	1.01	1.35	VUVQUZ	2.268	2.300	2.893	1.01	1.28
PONGOO	2.206	2.219	2.998	1.01	1.36	VUVQUZ	2.224	2.492	2.673	1.12	1.20
RARLAX	2.005	2.021	2.886	1.01	1.44	VUVRAG	2.237	2.368	2.798	1.06	1.25
RARLEB	1.934	1.954	2.925	1.01	1.51	VUVRAG	2.264	2.380	2.774	1.05	1.23
SOTSEA	2.226	2.232	2.864	1.00	1.29	XEGMOM	2.409	2.455	3.106	1.02	1.29
SOTSEA	2.213	2.240	2.930	1.01	1.32	XEGMOM	2.398	2.418	3.123	1.01	1.30
TUYTEM	2.259	2.271	3.098	1.01	1.37	ZEKWIX	2.154	2.437	2.877	1.13	1.34

Anexo 4.6. Contribuciones orbitales (en porcentajes) de los tres OMs de tipo π ocupados del benceno y el orbital de tipo xz en las formas η^1 y η^2 de $[(F_5C_6)_2(PH_3)Pt(C_6H_6)]$, en términos de las representaciones irreducibles del grupo de pseudosimetría D_{6h}

	OM	Representaciones del D_{6h}			
		E_{1g}	A_{2u}	E_{2u}	otras
$\eta^1-C_6H_6$	$1a'$	9	52	7	32
	$2a'$	17	13	13	57
	$3a'$	83	2	3	11
$\eta^2-C_6H_6$	$1a'$	10	46	8	35
	$2a'$	18	18	13	37
	$3a'$	86	1	2	12

4.8. Referencias

1. F. Allen, *Acta Cryst. B.* **2002**, *58* (3), 380-388.
2. S. V. Lindeman, R. Rathore, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (25), 5707-5716.
3. K. Ogawa, T. Kitagawa, S. Ishida, K. Komatsu, *Organometallics* **2005**, *24* (20), 4842-4844.
4. A. S. Batsanov, S. P. Crabtree, J. A. K. Howard, C. W. Lehmann, M. Kilner, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550* (1-2), 59-61.
5. T. Brasey, A. Buryak, R. Scopelliti, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, (5), 964-967.
6. M.-X. Liang, C.-Z. Ruan, D. Sun, X.-J. Kong, Y.-P. Ren, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (2), 897-902.
7. S. G. Weber, F. Rominger, B. F. Straub, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, (17), 2863-2867.
8. A. Guerrero, E. Martin, D. L. Hughes, N. Kaltsoyannis, M. Bochmann, *Organometallics* **2006**, *25* (14), 3311-3313.
9. R. J. Wehmschulte, K. K. Laali, G. L. Borosky, D. R. Powell, *Organometallics* **2014**, *33* (9), 2146-2149.
10. J. Cano, P. Royo, H. Jacobsen, O. Blacque, H. Berke, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, (13), 2463-2474.
11. M. Pasquali, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (5), 1191-1197.
12. S. Demir, S. E. Lorenz, M. Fang, F. Furche, G. Meyer, J. W. Ziller, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (32), 11151-11158.
13. T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (39), 12003-12010.
14. P. J. Milner, T. J. Maimone, M. Su, J. Chen, P. Müller, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (48), 19922-19934.
15. E. Herrero-Gómez, C. Nieto-Oberhuber, S. López, J. Benet-Buchholz, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (33), 5455-5459.
16. P. Pérez-Galán, N. Delpont, E. Herrero-Gómez, F. Maseras, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (18), 5324-5332.
17. D. V. Partyka, T. J. Robilotto, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2008**, *27* (1), 28-32.
18. A. R. O'Connor, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2011**, *30* (8), 2105-2116.

19. E. Otten, A. A. Batinas, A. Meetsma, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (14), 5298-5312.
20. C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (7), 1796-1804.
21. Z. Liu, H. Yamamichi, S. T. Madrahimov, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (8), 2772-2782.
22. A. R. O'Connor, W. Kaminsky, B. C. Chan, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2013**, *32* (14), 4016-4019.
23. Tilmann J. Geldbach, Paul S. Pregosin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, (8), 1907-1918.
24. R. Wolf, C. Ni, T. Nguyen, M. Brynda, G. J. Long, A. D. Sutton, R. C. Fischer, J. C. Fettinger, M. Hellman, L. Pu, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (26), 11277-11290.
25. T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310* (5749), 844-847.
26. M. Carrasco, M. Faust, R. Peloso, A. Rodriguez, J. Lopez-Serrano, E. Alvarez, C. Maya, P. P. Power, E. Carmona, *Chem. Commun.* **2012**, *48* (33), 3954-3956.
27. M. Carrasco, I. Mendoza, E. Álvarez, A. Gorrane, C. Maya, R. Peloso, A. Rodríguez, A. Falceto, S. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (1), 410-421.
28. A. M. Bryan, W. A. Merrill, W. M. Reiff, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (6), 3366-3373.
29. J. Cámpora, J. A. López, P. Palma, P. Valerga, E. Spillner, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (1-2), 147-151.
30. U. Christmann, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2004**, (11), 1294-1295.
31. M. Ito, T. Matsumoto, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (5), 2215-2223.
32. M. Gorlov, A. Fischer, L. Kloo, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 449-454.
33. M. Gorlov, A. Fischer, L. Kloo, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689* (2), 489-492.
34. U. Christmann, D. A. Pantazis, J. Benet-Buchholz, J. E. McGrady, F. Maseras, R. Vilar, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (19), 6376-6390.
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. Q. Dong, Y. Zhao, Y. Su, J.-H. Su, B. Wu, X.-J. Yang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (24), 13162-13170.
37. J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (29), 8870-8888.
38. A. V. Vasilyev, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Chem. Commun.* **2001**, (10), 909-910.

39. J. Cámpora, E. Gutiérrez-Puebla, J. A. López, A. Monge, P. Palma, D. del Río, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (19), 3641-3644.
40. J. M. Casas, J. Forniés, F. Martínez, A. J. Rueda, M. Tomás, A. J. Welch, *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (7), 1529-1534.
41. J. Terheijden, G. Van Koten, I. C. Vinke, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (10), 2891-2898.
42. B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, (21), 2832-2838.
43. S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42* (24), 8617-8636.
44. N. Solcà, O. Dopfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (19), 3628-3631.
45. T. A. Stromnova, M. V. Dayneko, A. V. Churakov, L. G. Kuz'mina, J. Cámpora, P. Palma, E. Carmona, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359* (5), 1613-1618.
46. T. A. Stromnova, D. V. Paschenko, L. I. Boganova, M. V. Daineko, S. B. Katser, A. V. Churakov, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 283-288.
47. S. Reinartz, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (50), 12724-12725.
48. C. M. Norris, S. Reinartz, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **2002**, *21* (25), 5649-5656.
49. M. Catellani, C. Mealli, E. Motti, P. Paoli, E. Perez-Carreño, P. S. Pregosin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (16), 4336-4346.
50. B.-S. Zeng, X. Yu, P. W. Siu, K. A. Scheidt, *Chem. Sci.* **2014**, *5* (6), 2277-2281.
51. D. I. Chai, P. Thansandote, M. Lautens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (29), 8175-8188.
52. J. W. Faller, N. Sarantopoulos, *Organometallics* **2004**, *23* (9), 2008-2014.
53. I. S. Mikhel, H. Rüegger, P. Butti, F. Camponovo, D. Huber, A. Mezzetti, *Organometallics* **2008**, *27* (13), 2937-2948.
54. Y. Tatsumi, T. Naga, H. Nakashima, T. Murahashi, H. Kurosawa, *Chem. Commun.* **2004**, (12), 1430-1431.
55. B. Omondi, M. L. Shaw, C. W. Holzapfel, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696* (19), 3091-3096.
56. T. E. Barder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (3), 898-904.
57. C.-S. Li, C.-H. Cheng, F.-L. Liao, S.-L. Wang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, (10), 710-712.
58. I. Ara, L. R. Falvello, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martín, F. Martínez, M. T. Moreno, *Organometallics* **1997**, *16* (25), 5392-5405.

59. U. Christmann, D. A. Pantazis, J. Benet-Buchholz, J. E. McGrady, F. Maseras, R. Vilar, *Organometallics* **2006**, *25* (26), 5990-5995.
60. A. Falceto, D. Casanova, P. Alemany, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (11), 6510-6519.
61. D. Casanova, P. Alemany, A. Falceto, A. Carreras, S. Alvarez, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (15), 1321-1331.
62. I. A. Guzei, K. Li, G. A. Bikzhanova, J. Darkwa, S. F. Mapolie, *Dalton Trans.* **2003**, (4), 715-722.
63. S. Anezaki, Y. Yamaguchi, M. Asami, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696* (11-12), 2399-2405.
64. A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (5), 1031-1037.
65. A. J. Canty, N. J. Minchin, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, (10), 2205-2210.
66. A. Maleckis, M. S. Sanford, *Organometallics* **2011**, *30* (24), 6617-6627.
67. S. Tsuji, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1999**, *18* (23), 4758-4764.
68. R. Tan, D. Song, *Dalton Trans.* **2009**, (44), 9892-9897.
69. R. Tan, P. Jia, Y. Rao, W. Jia, A. Hadzovic, Q. Yu, X. Li, D. Song, *Organometallics* **2008**, *27* (24), 6614-6622.
70. M. A. Alvarez, M. E. García, D. García-Vivó, S. Menéndez, M. A. Ruiz, *Organometallics* **2013**, *32* (1), 218-231.
71. S. Bamber, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2006**, *25* (14), 3454-3462.
72. 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, *Gaussian 09 (B.1)*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2010**.
73. D. A. Pantazis, X.-Y. Chen, C. R. Landis, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (6), 908-919.
74. T. A. Keith, *AIMALL (Version 10.12.08)*, TK Gristmill Software: Overland Park, KS, USA, **2010**.

