



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

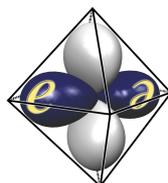
Facultat de Química

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 9

Estereoquímica de complejos con enlaces metal-ligando dobles y triples: un análisis de medidas continuas de forma

La definición y aplicación de las medidas de forma y simetría, especialmente a compuestos de metales de transición, ha sido uno de los objetivos de investigación en nuestro grupo en los últimos años. Como parte de ese esfuerzo, se han propuesto con éxito descripciones estereoquímicas precisas para las esferas de coordinación de miles de complejos de metales de transición, ya sea atribuyéndoles una de las formas poliédricas ideales utilizadas frecuentemente o encontrando su posición relativa respecto a un camino de mínima distorsión entre dos poliedros ideales.¹⁻² En los primeros estudios sobre la aplicación de las medidas continuas de forma a complejos de metales de transición se encontró que las diferencias habituales de distancias de enlace tienen un efecto menor sobre las medidas de forma de las esferas de coordinación, en comparación con las distorsiones angulares.³ Se estudiaron diferencias en la longitud de enlace de hasta 0.5 Å, observándose medidas de forma del orden de 2 unidades, que fueron consideradas de poca importancia en comparación con las grandes medidas de forma que resultan de, e. g., un giro de Bailar en un complejo hexacoordinado (16 unidades) o un aplanamiento de un complejo tetraédrico a través del camino al planocuadrado (33 unidades).

Dado que el amplio conocimiento acumulado proviene principalmente de complejos con enlaces sencillos metal-ligando, ahora es el momento de dar un vistazo más de cerca a moléculas con desigualdades mayores en las distancias de enlace, incluyendo enlaces múltiples metal-ligando. Lo que se ha desarrollado en este capítulo es un tipo de medida de forma que nos permite reconocer fácilmente las distorsiones angulares de un poliedro de coordinación del metal, sin tener en cuenta las distorsiones que se deben a diferencias en la longitud de los enlaces. Para este propósito hemos definido el *poliedro de coordinación normalizado* del metal central en un compuesto de coordinación como el poliedro que resulta de normalizar todas las distancias metal-donador al promedio de las distancias de enlace, manteniendo las mismas direcciones espaciales de los enlaces que en el poliedro de coordinación real. En primer lugar describiremos brevemente un procedimiento utilizado para generar poliedros de coordinación normalizados, posteriormente vamos a explicar un enfoque sistemático para extraer información química relevante de sus medidas de forma, y finalmente aplicaremos la nueva metodología al análisis estereoquímico de varias familias de complejos de metales de transición o de actínidos con enlaces múltiples metal-ligando, así como también a una familia de moléculas orgánicas.

9.1. Procedimiento

Para obtener un poliedro de coordinación de un complejo con distancias normalizadas desde el átomo central hasta los vértices, las coordenadas del átomo central y de los átomos N donadores se trasladan para situar el átomo central en el origen de coordenadas. Las coordenadas de los átomos donadores definen vectores que apuntan en la dirección de los enlaces M-L, cuyos módulos son las distancias de enlace. Esos vectores se normalizan a la distancia promedio del enlace M-L (ecuación 9.1, figura 9.1):

$$\mathbf{r}_i^N = \frac{r_{av}}{r_i} \mathbf{r}_i ; r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2} \quad (9.1)$$

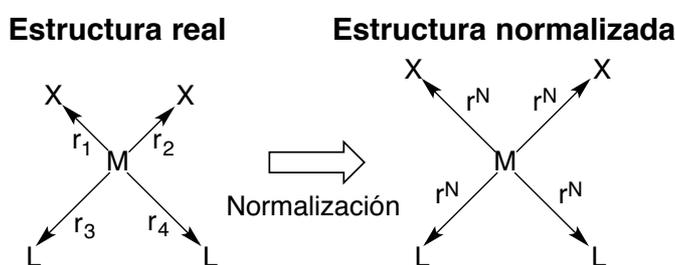


Figura 9.1. Normalización de los vectores que apuntan en la dirección de los enlaces M-L, definidos por las coordenadas de los átomos donadores respecto al átomo central, que permite obtener el poliedro de coordinación de un complejo con distancias normalizadas desde el átomo central hasta los vértices.

Para evitar confusiones, cuando una medida de forma se refiere a un poliedro normalizado utilizaremos de aquí en adelante el símbolo $S(NP,R)$ para indicar la medida de forma de una esfera de coordinación normalizada P relativa a un poliedro de referencia R, aunque este segundo índice se omitirá por simplicidad cuando el poliedro de referencia quede claro por el contexto. Hay que señalar también que en este capítulo la palabra poliedro puede referirse a menudo a un polígono de coordinación, como en complejos planocuadrados.

9.2. Distorsiones de poliedros de coordinación debidas a enlaces múltiples

En esta sección se muestra cómo el tipo de distorsión de un poliedro de coordinación inducido por una desigualdad en las distancias de enlace puede ser analizado con la ayuda de tres medidas de forma relativas a un poliedro ideal dado, R: la del mismo

poliedro de coordinación, $S(\text{ML}_n)$, la medida de forma de la capa de ligandos, $S(\text{L}_n)$, y la medida de forma del poliedro de coordinación normalizado, $S(\text{NML}_n)$. Por simplicidad tomamos como ejemplo inicial para esta discusión preliminar un sistema bidimensional, un complejo planocuadrado $[\text{MX}_2\text{L}_2]$ en el que los enlaces M-X son mucho más cortos que los M-L. Una vez que se ha establecido el procedimiento, posteriormente lo aplicaremos a un grupo de ejemplos que incluyen también moléculas tetraédricas y octaédricas.

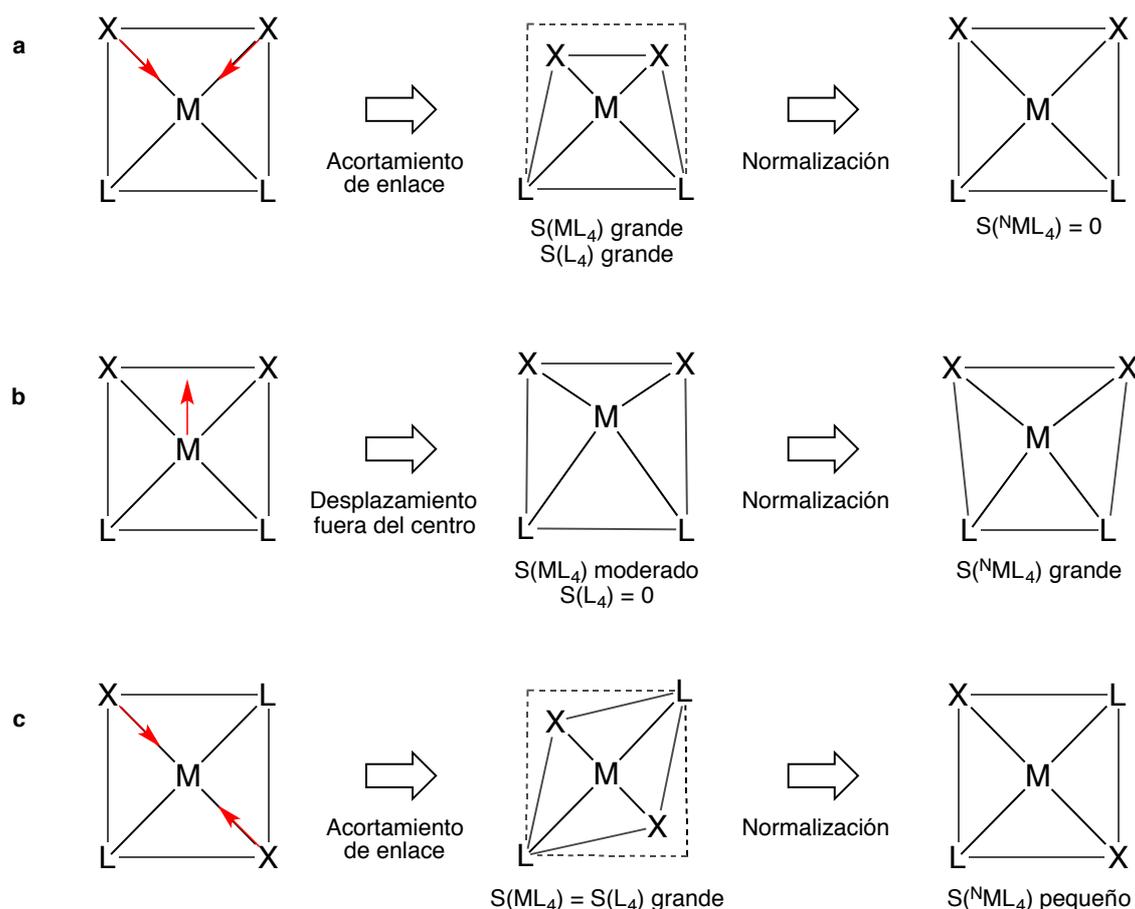


Figura 9.2. Representación esquemática de tres tipos de distorsión de una esfera de coordinación producidas por fuertes desigualdades en las distancias de enlace, ilustradas para el caso de un complejo $[\text{MX}_2\text{L}_2]$ planocuadrado: (a) un acortamiento de enlace, y (b) un desplazamiento acéntrico del átomo central en el caso de una disposición *cis* de los dos enlaces más cortos, y (c) un acortamiento de enlace para la disposición *trans*. También se indican las magnitudes esperadas para las medidas de forma relativas al cuadrado regular.

Cuando dos distancias de enlace en posición *cis* son significativamente más cortas que el resto en complejos *cis*- $[\text{MX}_2\text{L}_2]$, la esfera de coordinación puede presentar uno de dos modos de distorsión alternativos, el que aproxima los dos ligandos X al átomo metálico (figura 9.2a), sin cambiar los ángulos de enlace alrededor de M, y otra distorsión producida por un desplazamiento acéntrico del metal en la dirección de un eje (figura 9.2b) ocupado

por los enlaces más cortos. En el primer caso, el polígono definido por la capa de átomos donadores se distorsiona y por lo tanto las medidas tanto de la envoltura L_n como del grupo ML_n deben presentar valores relativamente grandes. La normalización del polígono de coordinación, que consiste simplemente en igualar las distancias de enlace sin cambiar las direcciones de los enlaces metal-ligando, recupera el cuadrado perfecto con el átomo metálico en el centro. Por lo tanto, este tipo de distorsión (figura 9.2a) está esencialmente caracterizada por una disminución drástica de la medida de forma de los grupos ML_n tras la normalización (ecuación 9.2.a).

Por otro lado, el desplazamiento acéntrico del metal (figura 9.2b), conserva la geometría cuadrada de la esfera de coordinación pero pierde el carácter de planocuadrado centrado del grupo MX_2L_2 . Tras la normalización, la esfera de coordinación se distorsiona significativamente del planocuadrado regular, y se espera que la relación entre las tres medidas de forma sea la expresada en la ecuación 9.2b.

$$S(ML_n) > S({}^NML_n) \quad (9.2a)$$

$$S({}^NML_n) > S(ML_n) > S(L_n) \quad (9.2b)$$

$$S(ML_n) = S(L_n) > S({}^NML_n) \quad (9.2c)$$

En aquellos casos en los que las dos distancias más cortas (o las más largas) corresponden a enlaces en posición *trans*, sólo se puede esperar un tipo de distorsión, i.e., una compresión axial del polígono de coordinación (figura 9.2c). Dado que el metal permanece en el centro de la esfera de coordinación, las medidas de forma del polígono de coordinación y las de la capa de ligandos deben ser idénticas y diferentes de cero, mientras que la normalización restaura el cuadrado regular y da como resultado la distribución de medidas de forma que se indica en la ecuación 9.2.c.

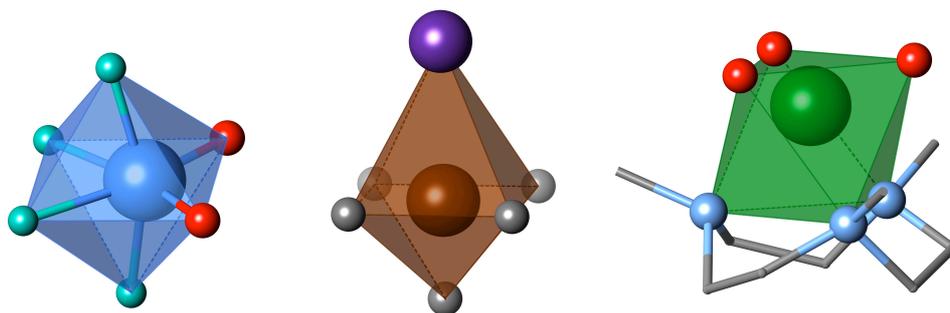
Se aplican consideraciones similares a complejos $[MXL_3]$, en los que uno puede prever tanto un desplazamiento acéntrico hacia el vértice X, como un acortamiento del enlace M-X que mantiene el átomo metálico en el centro del cuadrado. Para moléculas octaédricas *fac*- $[MX_3L_3]$ se puede pensar también en un desplazamiento del metal hacia una cara y en la distorsión alternativa que aproxima los ligandos al centro del octaedro.

x	y	compuesto	poliedro ^a	S(ML _n)	$\Delta S(\text{}^N\text{ML}_n)$	$\Delta S(\text{L}_n)$	refcode	modo ^c
1	5	<i>trans</i> -[WCM ₃ (CO ₄)I]	OC-6	1.96	-1.95	-0.10	imbcw ⁴	a
1	5	<i>trans</i> -[MoO(CN) ₄ (NCMe)] ²⁻	OC-6	0.70	+0.66	-0.64	kodvoo ⁵	b
2	2	[VO ₂ Cl ₂] ⁻	T-4	2.27	-2.25	-0.14	phclov ⁶	a
2	2	<i>trans</i> -[OsO ₂ (PPr ₃) ₂]	SP-4	2.56	-2.56	0.00	umazud ⁷	c
2	2	<i>cis</i> -[Pt(CEt(OEt)) ₂ Cl ₂]	SP-4	0.56	-0.51	-0.13	yewcuz ⁸	a
2	4	<i>cis</i> -[MoO ₂ F ₄] ²⁻	OC-6	0.43	+0.44	-0.39	ihotop ⁹	b
2	4	<i>trans</i> -[OsO ₂ Cl ₂ Py ₂]	OC-6	1.80	-1.61	0.00	juytus ¹⁰	c
3	3	<i>fac</i> -[ReO ₃ (Me ₃ tacn)] ^b	OC-6	0.84	+0.76	-1.81	pidtol ¹¹	b

^aPoliedro de referencia: T-4 = tetraedro, SP-4 = cuadrado, OC-6 = octaedro. ^btacn = triazacilononano. ^cPara una representación de los modos de distorsión **a-c**, ver figura 9.2.

Tabla 9.1. Medidas de forma de los poliedros de coordinación experimentales de complejos del tipo [MX_xL_y] con enlaces M-X muy cortos o muy largos, S(ML_n) y sus cambios tras la normalización $\Delta S(\text{}^N\text{ML}_n)$ y tras la eliminación de del átomo central, $\Delta S(\text{L}_n)$.

Poliedros de coordinación experimentales



Poliedros de coordinación normalizados

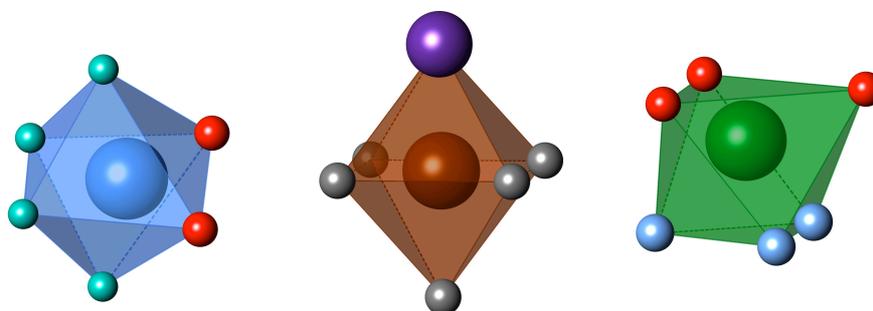


Figura 9.3. Poliedros de coordinación experimentales y normalizados de $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$ (ihotop, izquierda),⁹ *trans*- $[\text{WMe}(\text{CO})_4\text{I}]$ (imcbcw, centro),⁴ y *fac*- $[\text{ReO}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]$ (pidtol, derecha).¹¹

En resumen, se puede establecer la sencilla regla de que una disminución en la medida de forma de un poliedro de coordinación tras la normalización es indicativa de una distorsión de acortamiento (o alargamiento) de los enlaces que conserva los ángulos de enlace del poliedro ideal, mientras que un incremento es el diagnóstico para un desplazamiento acéntrico del átomo central que hace que los ángulos de enlace alrededor de él sean diferentes a los del poliedro de referencia. En el último caso, se puede añadir que la medida de forma de la capa de átomos donadores debe ser más pequeña que la de toda la esfera de coordinación. Para ilustrar cómo funciona esta sencilla regla, en la tabla 9.1 y en la figura 9.3 se muestran algunos ejemplos, de los cuales se puede deducir fácilmente cuál de los tres tipos de distorsión está presente en cada caso particular. Para facilitar la tarea, en la tabla 9.1 se presentan los cambios en la forma del poliedro medidos tras la normalización poliédrica, $\Delta S(\text{}^{\text{N}}\text{ML}_n)$, y tras eliminar el átomo metálico central, $\Delta S(\text{I}_n)$.

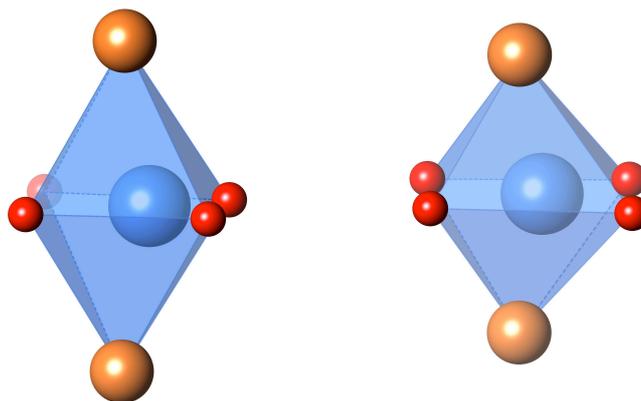


Figura 9.4. Poliedro de coordinación experimental (izquierda) y normalizado (derecha) de *trans*-[MoO₂Br₂(dmsO)₂] con dos enlaces Mo=O cortos, dos Mo-O intermedios y dos Mo-Br largos.¹²

Además de los casos más sencillos discutidos hasta ahora, hay dos posibilidades adicionales a tener en cuenta. En primer lugar, se puede encontrar una combinación de enlaces más cortos en una dirección y enlaces alargados en otra dirección, como en [MoO₂Br₂(dmsO)₂] (figura 9.4).¹² Dado que la distorsión asociada con los dos enlaces cortos Mo=O en posición *cis* hace a la medida de forma para el poliedro normalizado más grande que para el original (ecuación 9.2.b), mientras que las dos distancias largas Mo-Br en posición *trans* favorecen una disminución de la medida de forma tras la normalización, no es fácil predecir cuál va a ser el cambio de las medidas de forma octaédricas para ese compuesto tras la normalización. Sin embargo, se encuentra que se hacen más pequeñas, indicando el predominio de la distorsión de acortamiento del enlace Mo=O. En segundo lugar, una fuerte desigualdad en las distancias de enlace puede combinarse con una distorsión angular, como en el giro de Bailar, un tema al que se volverá más tarde en el análisis de las familias específicas de los complejos.

Se podría extender esta metodología a la realización de medidas continuas de simetría de poliedros normalizados, aunque el análisis de caminos de mínima distorsión con medidas de simetría se ha desarrollado menos que con medidas de forma. Para dar sólo una idea de este enfoque alternativo para los sistemas estudiados en esta sección, se han calculado las medidas de simetría de inversión de los compuestos de la tabla 9.1 que son potencialmente centrosimétricos (ver anexo 9.5), y se ha encontrado que aquellos con una distorsión de acortamiento de enlaces (**a** en la figura 9.2 y en la tabla 9.1) presentan una disminución sustancial en su medida de inversión tras la normalización, mientras que aquellos con un desplazamiento acéntrico del átomo metálico incrementan su medida de inversión, y el compuesto *trans*-[OsO₂(PⁱPr₃)₂] presenta simetría de inversión tanto en el

poliedro de coordinación experimental como en el normalizado. A partir de aquí, por simplicidad se limitará el análisis a las medidas de forma.

9.3. Complejos *cis*-[MX₂L₂] planocuadrados

Comenzamos analizando una familia de complejos planocuadrados, ya que las distorsiones en el plano son más fáciles de visualizar que en tres dimensiones. Consideremos los complejos *cis*-[MX₂L₂] en los que los ligandos X forman dobles enlaces al metal y por lo tanto presentan distancias de enlace M-X significativamente más cortas que las M-L. Se han elegido los carbeno complejos del grupo 10 del tipo que se muestra en la figura 9.5, restringidos a aquellos casos en los que los enlaces M=C y M-L son acíclicos para descartar distorsiones angulares impuestas por ligandos bidentados.^{8, 13-14} Las tres medidas de forma relevantes para cada una de las cinco moléculas cristalográficamente independientes encontradas están representadas en un mapa de forma cuadrado-tetraedro (figura 9.5).

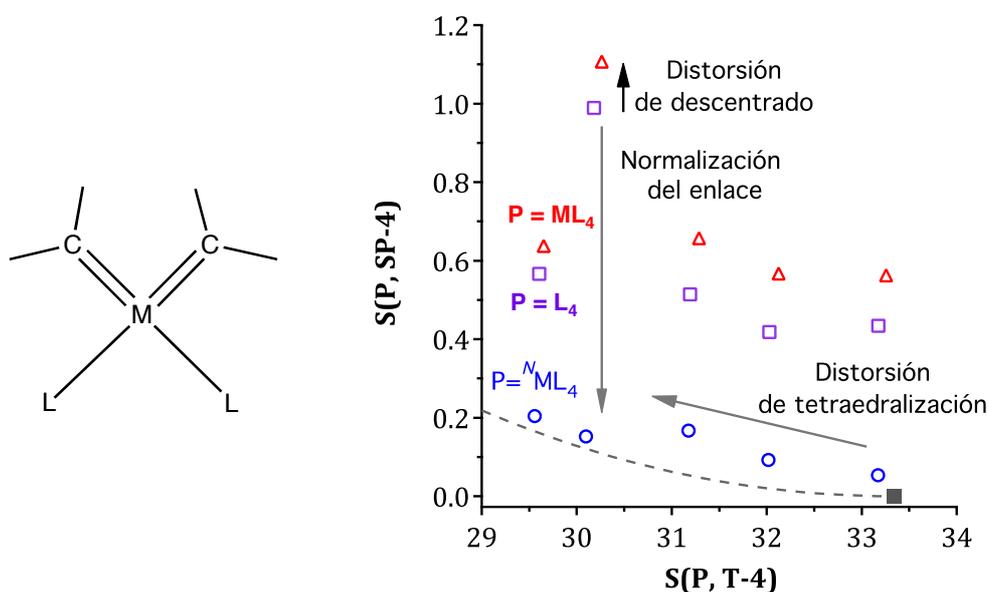


Figura 9.5. Medidas de forma de complejos *cis*-carbeno planocuadrados relativas al tetraedro (T-4) y al cuadrado regular (SP-4), para la esfera de coordinación experimental (triángulos), sólo para los átomos donadores en la estructura experimental (cuadrados vacíos), y para la esfera de coordinación normalizada (círculos). La posición del cuadrado perfecto en este mapa de forma está indicada por un cuadrado sólido en la parte inferior.

Los puntos situados más a la derecha en la figura 9.5, que corresponden a $[\text{Pt}(\text{C}^{15}\text{Et})_2\text{Cl}_2]$,⁸ indican que su esfera de coordinación normalizada está muy cerca de un cuadrado regular y por lo tanto que la distorsión de la esfera de coordinación en este compuesto es sobre todo de acortamiento de enlaces (figura 9.2a y ecuación 9.2a). Si nos fijamos en otros miembros de esta familia, la principal diferencia es que sus esferas de coordinación normalizadas están más lejos del cuadrado (i.e., de $S(\text{NML}_n, \text{SP-4}) = 0$), pero cerca del camino de mínima distorsión entre el cuadrado y el tetraedro (línea discontinua en la figura 9.5). En otras palabras, estos complejos combinan una distorsión de distancia de enlace con un cierto grado de tetraedralización, de hasta un 7% en un carbeno complejo N-heterocíclico¹⁴ y un poco más grande (10%) para un complejo de níquel(II) con un ligando carbeno N-heterocíclico¹⁵ (que no se muestra en la figura 9.5). También hay que destacar que, mirando las medidas de forma de las esferas de coordinación experimentales, se podría haber concluido que el complejo de paladio representado por el punto más elevado en la figura 9.5 simplemente está significativamente más distorsionado que el resto de estructuras analizadas. Sin embargo, el análisis de los poliedros normalizados revela que la desviación del cuadrado se debe esencialmente a la presencia de distancias de enlace Pd-Br más largas, pero la distribución angular de los átomos donadores es similar a los otros miembros de la familia y lo sitúa al comienzo de la distorsión que convierte el cuadrado en un tetraedro. Estos resultados muestran la utilidad de la estrategia de normalización que nos permite descubrir la alineación de estas estructuras a lo largo del camino de planarización a pesar de la distorsión de distancias de enlace predominante en las esferas de coordinación experimentales.

9.4. Complejos *cis*- $[\text{MO}_2\text{L}_4]$ octaédricos

Una extensión obvia de este análisis a moléculas tridimensionales nos lleva a la familia de complejos *cis*- $[\text{MO}_2\text{L}_4]$ con dos ligandos oxo con dobles enlaces. Dado que los átomos metálicos en estos complejos están en un plano ecuatorial (el que contiene los dos enlaces $\text{M}=\text{O}$), se ha analizado primero el grupo MO_2L_2 ecuatorial para comprobar si la distorsión del octaedro ideal en ese plano corresponde a un desplazamiento acéntrico del átomo metálico hacia la arista $\text{O}\cdots\text{O}$ que dejaría un cuadrado O_2L_2 regular (figura 9.2b), o a una distorsión de acortamiento de enlace que aproxima esta arista al metal, deformando de esta forma el cuadrado O_2L_2 hacia un trapecoide (figura 9.2a). Para ilustrar este punto se han elegido tres ejemplos de complejos *cis*-dioxo: $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$ (figura 9.3),⁹

$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2]$,¹⁶ y $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{dmsO})_2]$ ¹² (figura 9.4), cuyos resultados están representados en la figura 9.6. Todos estos ejemplos muestran el mismo comportamiento en el plano ecuatorial: $0 \approx S(\text{L}_4, \text{SP-4}) < S(\text{ML}_4, \text{SP-4})$, indicando un desplazamiento de descentrado del átomo metálico dentro de una caja casi cuadrada formada por los ligandos ecuatoriales (ver figura 9.2b y ecuación 9.2b).

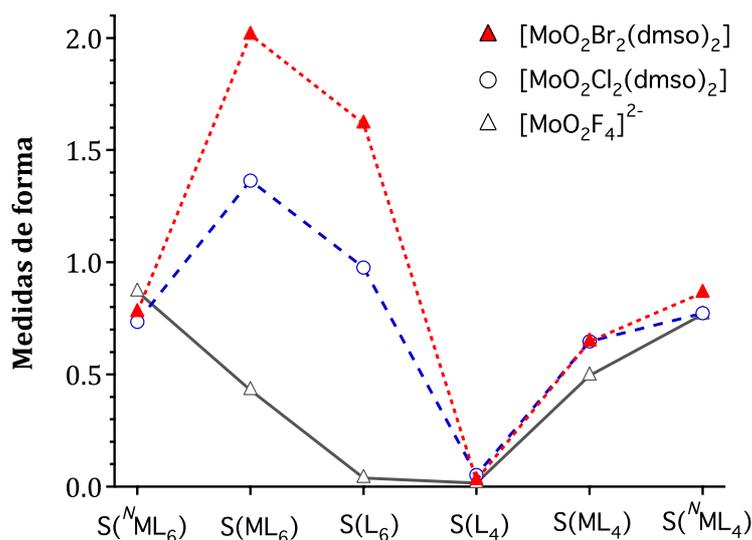


Figura 9.6. Medidas de forma octaédricas para los complejos *trans*-dioxo $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$,⁹ $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2]$,¹⁶ y $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{dmsO})_2]$ ¹² para sus poliedros de coordinación, $S(\text{ML}_6)$, poliedros de coordinación normalizados, $S(\text{NML}_6)$, cajas de ligandos poliédricas, $S(\text{L}_6)$, y las correspondientes medidas de forma de planocuartado para el grupo MO_2L_2 ecuatorial, $S(\text{ML}_4)$, $S(\text{NML}_4)$, y $S(\text{L}_4)$.

Contrariamente al similar comportamiento de los grupos ecuatoriales MO_2L_2 de estos tres complejos, las medidas de forma octaédricas de sus poliedros de coordinación $\text{MoO}_2\text{L}_2\text{X}_2$ presentan dos tendencias distintas (figura 9.6). En primer lugar, sus medidas de forma $S(\text{ML}_6)$ indican grados variables de distorsión, con el fluoro complejo cercano a un octaedro perfecto mientras que los cloro y bromo complejos muestran desviaciones mayores de la regularidad. Esas medidas de forma disminuyen tras eliminar el átomo metálico central, indicando la posición acéntrica de este átomo dentro del poliedro de coordinación. Por último, si nos fijamos en los poliedros de coordinación normalizados, todos tienen medidas octaédricas similares, que reflejan la similar orientación espacial de sus enlaces metal-ligando. De este análisis se siguen tres conclusiones: (i) estos tres complejos presentan desplazamientos acéntricos de los átomos metálicos similares dentro del plano ecuatorial; (ii) los tres muestran diferentes grados de desigualdad de las distancias

de enlace, asociadas al tamaño del ligando axial X, en el orden $F < Cl < Br$, como se espera de los radios covalentes de esos elementos, con respecto a las de los otros cuatro átomos de oxígeno donadores; y (iii) los tres complejos tienen distribuciones de los ángulos de enlace similares alrededor del átomo metálico que se desvían de las esperadas para un octaedro regular.

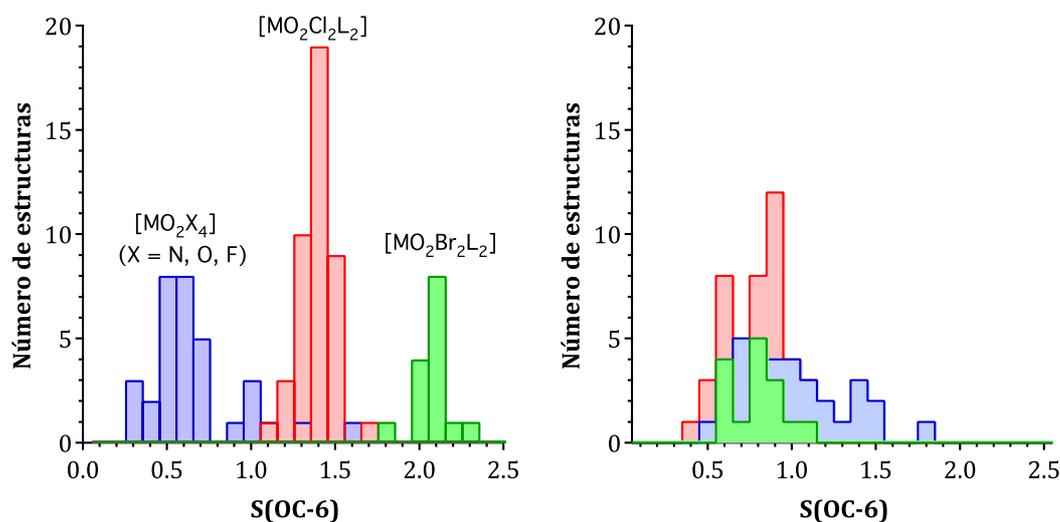


Figura 9.7. Distribución de las medidas de forma octaédricas del grupo ML_6 (izquierda) y del poliedro ML_6 normalizado (derecha) para las familias de *cis*-complejos $[MO_2X_4]$, $[MO_2Cl_2L_2]$ y $[MO_2Br_2L_2]$ ($M = Mo, W$; $X =$ ligandos N-, O-, o F-donadores).

Tras analizar la distorsión angular encontrada para una pequeña muestra de complejos *cis*- $[MoO_2X_2L_2]$, vamos a proceder a cubrir toda esa familia de complejos. Se observa que las medidas octaédricas de sus esferas de coordinación (figura 9.7) pueden agruparse más o menos en tres familias: (a) los complejos con átomos donadores X del primer periodo (N, O o F) dan medidas de forma pequeñas, (b) los complejos con $X = Cl$ dan valores intermedios, y (c) los complejos con $X = Br$ dan valores grandes. Sin embargo, las esferas de coordinación normalizadas de las tres familias revelan grados de distorsión similares del octaedro regular, indicando claramente que difieren entre sí principalmente en sus distribuciones de distancias de enlace, como se ha encontrado en los tres ejemplos que se acaban de analizar. Un vistazo a los ángulos de enlace experimentales alrededor de los átomos metálicos confirma que sus distribuciones son bastante similares para las tres familias de complejos. Por lo tanto, la cuestión que se debe abordar es la siguiente: ¿cuál es la distorsión angular que queda después de que la normalización de los poliedros elimine las distorsiones de elongación o compresión de enlaces?

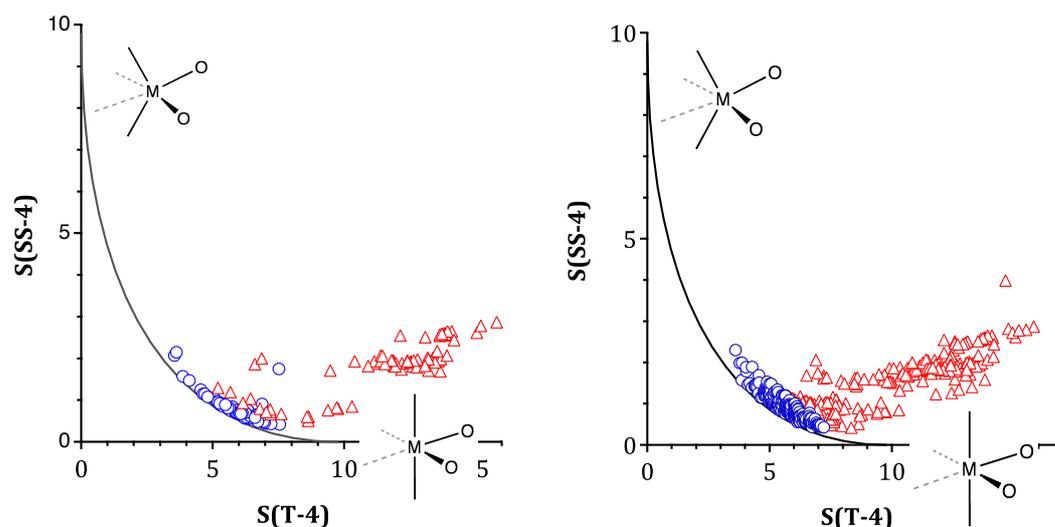


Figura 9.8. Mapas de forma desde el tetraedro hasta el octaedro *cis*-vacante para el grupo $\text{MO}_2^{\text{AX}}\text{L}_2$ en complejos *cis*- $[\text{MO}_2\text{L}_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) sólo con ligandos monodentados (izquierda, 76 conjuntos de datos) e incluyendo ligandos quelantes (derecha, 234 conjuntos de datos). Los triángulos corresponden a los poliedros de coordinación experimentales, los círculos a los poliedros normalizados que caen dentro del 10% del camino de mínima distorsión (91% de la muestra). Los recuadros muestran las geometrías ideales a $S(\text{SS-4}) = 0$ y a $S(\text{T-4}) = 0$, respectivamente.

En estos compuestos, la flexión de los dos ligandos axiales alejándose de los dos dobles enlaces $\text{M}=\text{O}$ y las distancias relativamente largas de los dos ligandos ecuatoriales en *trans* sugieren que sus estructuras podrían definirse como instantáneas a lo largo del camino de disociación de ligando que va desde el octaedro hasta el tetraedro.¹⁷ Un camino de este tipo puede ser analizado mediante la representación de las medidas de forma de grupo $\text{MO}_2^{\text{AX}}\text{L}_2$ con respecto al octaedro *cis*-divacante (también llamado caballete) y el tetraedro, presentado en la figura 9.8 para estructuras de compuestos de Mo y W recuperadas de la CSD¹⁸ y para tres estructuras de estado sólido de la ICSD.¹⁹ En este gráfico se puede ver que, mientras la mayoría de los poliedros de coordinación no pueden describirse razonablemente en el camino de disociación del octaedro al tetraedro, el 91% de esos fragmentos en los poliedros normalizados correspondientes se desvían, como máximo, el 10% del mismo. Un análisis similar para todos los metales de transición (5239 grupos de datos estructurales, anexo 9.1) mostró también que sólo el 48% de los fragmentos ML_4 están dentro del 10% del camino de mínima distorsión entre el tetraedro y el octaedro divacante para las estructuras experimentales, pero que aumenta a un 91% cuando se consideran los poliedros normalizados.

9.5. Complejos *trans*-[MO₂L₄] octaédricos

Se puede demostrar fácilmente que la presencia de dos enlaces cortos M=O en posiciones *trans* de un octaedro debería dar como resultado una bipirámide tetragonal comprimida. Se puede ver que esta es la principal distorsión de la esfera de coordinación de un octaedro comparando la distribución de medidas de forma octaédricas para los poliedros de coordinación tanto normalizados como experimentales (figura 9.9). En consecuencia, las medidas de forma octaédricas de los grupos ML₆ y de los ligandos L₆ son bastante similares en esos casos.

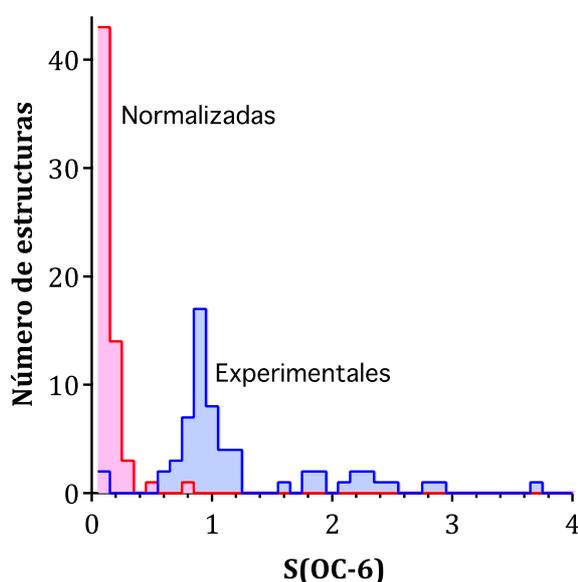


Figura 9.9. Distribución de las medidas de forma octaédricas de los complejos *trans*-[MO₂L₄] con ligandos monodentados. Las barras situadas más a la derecha (azul) corresponden a las esferas de coordinación experimentales y las de más a la izquierda (rosa) a las esferas de coordinación normalizadas.

9.6. Complejos [X=ML₅] y *trans*-[X≡MYL₄] octaédricos

En esta sección se van a considerar complejos hexacoordinados con átomos enlazados por dobles o triples enlaces (X = C, N, O, P, S o Se). Ahora que hemos demostrado que la normalización de las distancias de enlace da como resultado medidas de forma que describen mejor la orientación espacial de los enlaces metal-ligando, continuamos nuestra discusión en esta sección haciendo uso sólo de los poliedros normalizados por simplicidad. Si echamos un vistazo primero a compuestos con ligandos monodentados, se puede ver cómo se agrupan en las primeras fases de una distorsión de

Bailar³ del octaedro (figura 9.10, izquierda). Cuando se incluyen en la búsqueda ligandos bi y multidentados, se encuentran tres cambios principales (figura 9.10, derecha): (i) se cubre una porción mayor del camino de Bailar, (ii) aparecen dos estructuras prácticamente prismático trigonales perfectas: un oxo ftalocianina derivado de Nb,²⁰ y un ditioleno carbeno complejo de Mo,²¹ (iii) hay una dispersión mucho mayor de los puntos, con muchas estructuras que se desvían significativamente del camino de Bailar.

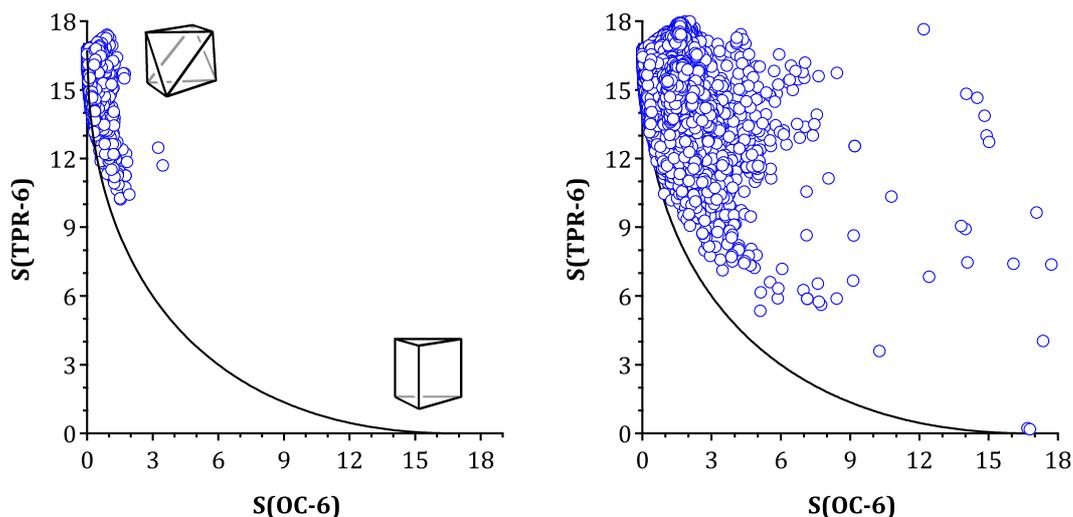


Figura 9.10. Izquierda: Medidas de forma de los poliedros de coordinación normalizados de complejos $[X \equiv ML_5]$ y $[X = ML_5]$ sólo con ligandos monodentados, representados en un mapa de forma para la interconversión entre el octaedro y el prisma trigonal. Derecha: Mapa análogo para todos los complejos, incluyendo ligandos bidentados y multidentados (33321 conjuntos de datos).

Para analizar las distorsiones presentes en los compuestos de esta familia que no siguen el camino de Bailar se ha tomado el subconjunto de estructuras que se desvían un 20.0% o más del camino de Bailar (74% del conjunto de datos completo). Si se hace caso omiso del ligando en posición *trans* al enlace múltiple M-X, se encuentra más de la mitad de esas estructuras a lo largo del camino de piramidalización que lleva a un fragmento $XM^{eq}L_4$ con geometría de octaedro vacante hasta una geometría de pirámide cuadrada (figura 9.11, izquierda). Ese camino representa una distorsión del octaedro hasta una pirámide cuadrada con un ligando parcialmente disociado en posición *trans* al ligando X con enlace múltiple.

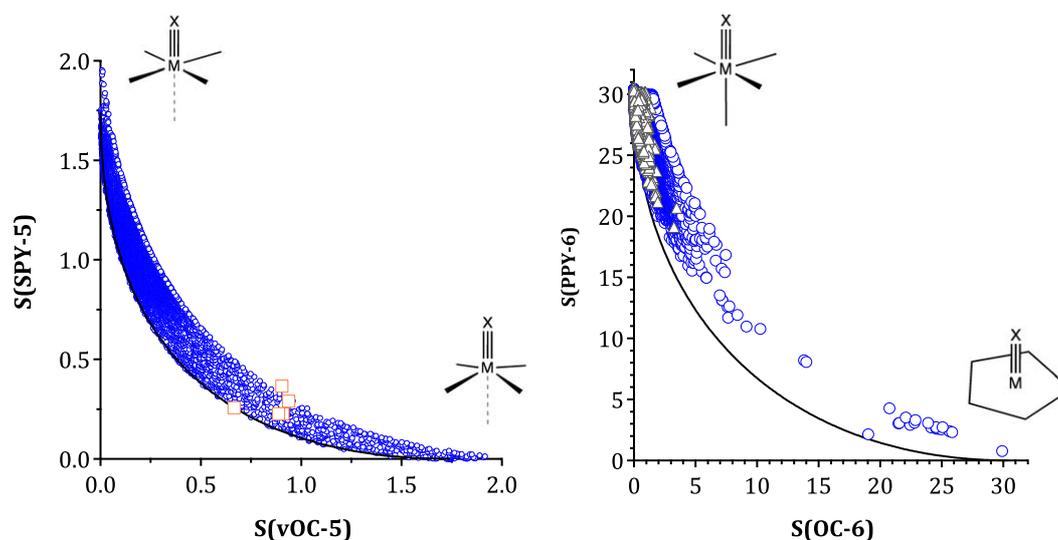


Figura 9.11. Izquierda: Medidas de forma para los poliedros de coordinación normalizados de los fragmentos XML_4 de complejos $[X\equiv ML_5]$ y $[X=ML_5]$ que se desvían al menos un 15% del camino desde el octaedro vacante hasta la pirámide cuadrada (14463 conjuntos de datos), omitiendo el ligando en *trans* a X, e incluyendo algunos compuestos de estado sólido (cuadrados: $MoOF_4$,²² $NaKMoO_2F_4$,²³ $MoOCl_4$,²⁴⁻²⁵ y $RbVOF_3$ ²⁶). Derecha: Mapa de forma para los complejos $[X\equiv ML_5]$ y $[X=ML_5]$ (círculos; compuestos con ligandos monodentados sólo están representados por triángulos) que se desvían menos de un 20.0% del camino de mínima distorsión entre el octaedro y la pirámide pentagonal.

Otro conjunto de compuestos que presentan estructuras fuera del camino de Bailar (anexo 9.2) se ha encontrado alineado a lo largo del camino que va del octaedro hasta la pirámide pentagonal (figura 9.11, derecha). En todos los complejos con grandes distorsiones hacia la pirámide pentagonal el átomo donador en *trans* a X pertenece a un ligando bidentado con un ángulo de bocado pequeño que tira de él hacia una posición ecuatorial. Entre todos los compuestos que aparecen muy cercanos a la pirámide pentagonal, representados por puntos con $S(NOC-6)$ entre 19.0 y 30.0, se puede ver uno que cae justo en el camino. Tiene la fórmula $[N\equiv Mo(terpy)(N_3)_2]$,²⁷ y presenta un enlace Mo-N incipiente (2.456 Å) con un grupo azido de una molécula vecina, a una distancia significativamente larga comparada con las distancias de enlace Mo-N₃ intramoleculares de 2.075 y 2.120 Å. Este resultado sugiere que la distorsión hacia la pirámide pentagonal expone un séptimo sitio de coordinación y puede facilitar las reacciones de asociación de ligando. El compuesto más cercano a una pirámide pentagonal perfecta es el anión $[O\equiv Nb(C_6F_5)_5]^{2-}$.²⁸ Por último, un grupo de puntos cercanos a la pirámide pentagonal pero algo separados del camino de mínima distorsión se corresponde a compuestos con ligandos que forman anillos quelato de tres miembros, mayoritariamente ligandos peroxo,

disulfuro y diseleniuro. Se debe recordar que para pequeñas distorsiones del octaedro (i.e., para las estructuras en el extremo octaédrico de los caminos de mínima distorsión de las figura 9.10 y 9.11) no es fácil decidir a partir de una simple inspección de los mapas de forma cuál es la distorsión que presenta una estructura dada. Por lo tanto, muchas estructuras casi octaédricas pueden aparecer en más de un gráfico. Sin embargo, las estructuras en el extremo opuesto del camino pueden ser asignadas inequívocamente a un camino particular del que se desvíen poco.

9.7. Complejos $[X\equiv ML_4]$ y $[X=ML_4]$ pentacoordinados

Los complejos pentacoordinados con un enlace doble o triple metal-ligando se comportan de maneras similares, con las estructuras normalizadas concentradas a lo largo del camino de pseudorrotación de Berry (figura 9.12), una tendencia que sólo se puede apreciar después de la normalización de los poliedros de coordinación. Entre los complejos con un átomo con enlace triple, los que están más cerca de la bipirámide trigonal pueden tener ese átomo en una posición axial o en una posición ecuatorial de la bipirámide trigonal, mientras que para la mayor parte del camino de interconversión el enlace triple ocupa una posición ecuatorial de la bipirámide trigonal que termina en una posición apical de la pirámide cuadrada. En algunas de las bipirámides trigonales con un enlace triple axial también hay un desplazamiento acéntrico del átomo metálico desde el plano ecuatorial, lejos del ligando con enlace múltiple trazando un camino de distorsión de paraguas.²⁹

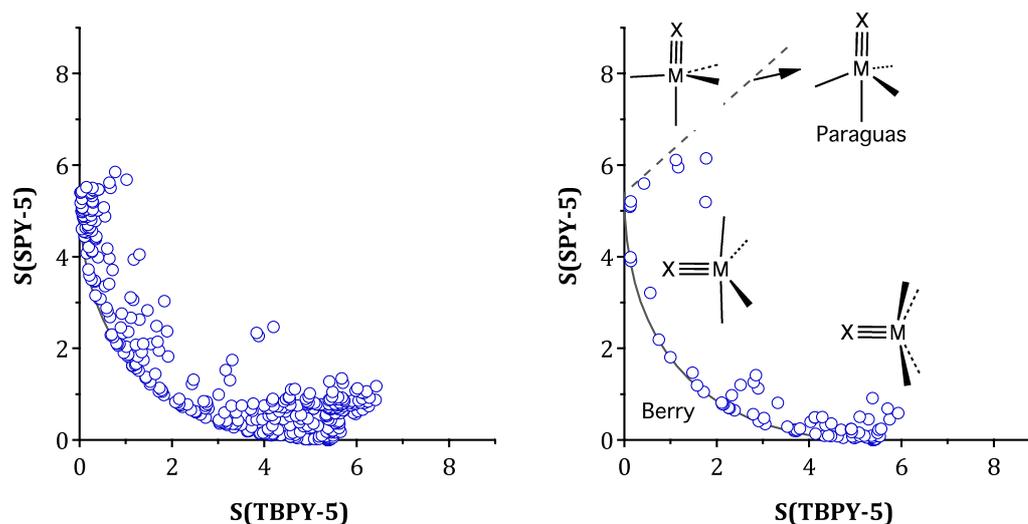


Figura 9.12. Mapa de forma para los poliedros de coordinación normalizados de complejos $[X=ML_4]$ (izquierda) y $[X\equiv ML_4]$ ($X = C, N, O, Si, P$, o ligandos S-donadores, derecha) comparados con las distorsiones de Berry (línea continua) y de paraguas (línea discontinua) de la bipirámide trigonal.

9.8. Dioxo complejos pentacoordinados *cis*- $[MO_2L_3]$

El anión $[MoO_2(C_6F_5)_3]^-$,³⁰ ofrece un buen ejemplo de cómo el uso combinado de los poliedros de coordinación normalizados y los caminos de asociación/disociación puede proporcionar una descripción estereoquímica clara de estructuras aparentemente extrañas. Un análisis de forma de su poliedro de coordinación experimental da unas medidas de forma de bipirámide trigonal y pirámide cuadrada de 2.60 y 4.23, respectivamente, demasiado grandes para identificarlo con cualquiera de los dos poliedros ideales. El correspondiente poliedro de coordinación normalizado da medidas de forma más pequeñas (2.00 para la bipirámide trigonal y 3.59 para la pirámide cuadrada), pero todavía demasiado grandes para una asignación estereoquímica sin ambigüedades. Un vistazo a las funciones de desviación³¹ de los poliedros normalizados respecto de los caminos de interconversión de mínima distorsión entre la bipirámide trigonal y la pirámide cuadrada²⁹ (44%) indica que su desviación de los poliedros ideales no puede atribuirse a una distorsión de Berry. Se ha observado que, al contrario de lo que cabría esperar para una distorsión de Berry de la bipirámide trigonal, los ángulos de enlace $^axL-M-^{eq}L$ (76°) son significativamente más pequeños de 90° y también los ángulos de enlace $O=M=O$ (113.6°) son más pequeños de lo que debería esperarse para una bipirámide trigonal. Nos encontramos, por tanto, frente a una distorsión anti-Berry (figura 9.13) que puede ser descrita como el camino para la

disociación de un ligando ecuatorial X en una bipirámide trigonal para dar lugar a un complejo tetraédrico, o a un tetraedro cofiado sobre una arista.

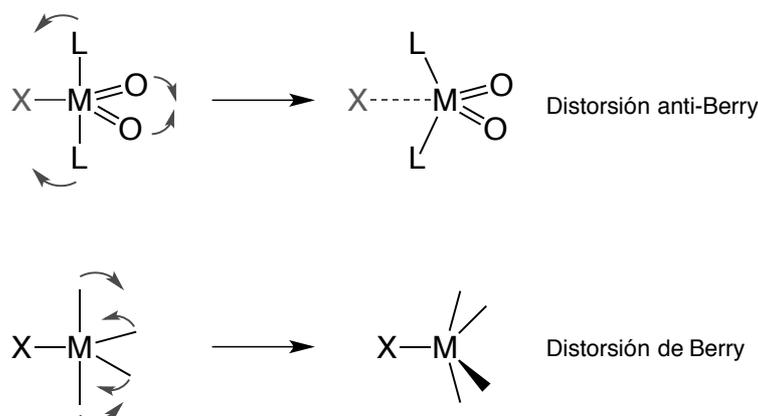


Figura 9.13. Representación esquemática de la distorsión anti-Berry (arriba) y de Berry (abajo) para un complejo del tipo *cis*-[MO₂L₃].

Por lo tanto, se decidió llevar a cabo un análisis de forma para el fragmento MoO₂C₂ común a los extremos del camino de disociación de pentacoordinado y tetracoordinado, comparándolo con la bipirámide trigonal ecuatorial vacante (eqvTBPY-4) y el tetraedro (T-4) en un mapa de forma. Mientras que la posición del poliedro de coordinación real en ese mapa (anexo 9.3) está lejos del camino de mínima distorsión, el poliedro normalizado cae prácticamente sobre el camino de disociación que va desde la bipirámide trigonal hasta el tetraedro, a un 41% de interconversión.

Después de haber encontrado que la estructura del anión [MoO₂(C₆F₅)₃]⁻ está a lo largo del camino anti-Berry, ahora vamos a aplicar el mismo análisis a todos los complejos pentacoordinados conocidos con dos dobles enlaces M=O. Empezamos mirando únicamente a los complejos con ligandos L monodentados para evitar que los resultados se vean afectados por las restricciones angulares impuestas por los ligandos bi o multidentados. Los resultados (figura 9.14) muestran claramente que los poliedros de coordinación normalizados de una variedad de complejos caen a lo largo del camino anti-Berry, pero una serie de estructuras no corresponden a este tipo de distorsión, presentando medidas de forma tetraédricas del fragmento MO₂(^{ax}L)₂ de más de 15. La línea discontinua a valores altos de S(T-4) corresponde al camino de Berry. Un vistazo más detallado a los estados de oxidación de los metales revela que las estructuras anti-Berry pertenecen a configuraciones electrónicas d⁰ (V^V, Mo^{VI}, W^{VI}, Re^{VII} y Tc^{VII}) mientras que las estructuras de Berry son todas de complejos d² (Tc^V, Re^V, Ru^{VI}, Os^{VI}). El único caso que presenta una

geometría de bipirámide trigonal regular, a $S(\text{T-4}) \approx 12$, es $[\text{VO}_2\text{F}(\textit{t}\text{BuPirazolil})_2]$.³² Una característica que se destaca del camino Berry-anti-Berry, a $S(\text{T-4}) \approx 12$, corresponde al poliedro de coordinación normalizado de $[\text{ReO}_2(\text{neopentil})_3]$,³³ una estructura con forma aproximada de bipirámide trigonal que está distorsionada debido a interacciones agósticas entre los tres grupos neopentil y el átomo de Re a una distancia $\text{Re} \cdots \text{H} \approx 2.6 \text{ \AA}$.

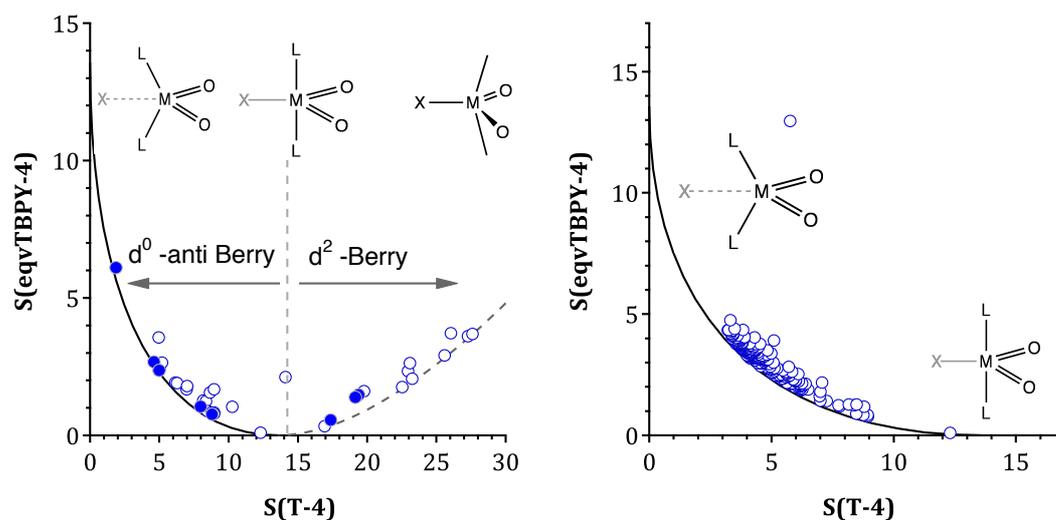


Figura 9.14. Izquierda: Posición en un mapa de forma de los poliedros de coordinación normalizados de complejos $[\text{MO}_2\text{L}_3]$ con ligandos monodentados encontrados en la CSD (círculos vacíos) y de algunas estructuras optimizadas computacionalmente (círculos rellenos). Derecha: Mapa de forma similar para todos los complejos $[\text{VO}_2\text{L}_3]$, independientemente de la denticidad de sus ligandos.

Cálculos DFT realizados en esta tesis para varios dioxo complejos de Mo^{VI} y Ru^{VI} reproducen la tendencia experimental (figura 9.14): los compuestos $d^0\text{-Mo}^{\text{VI}}$ presentan geometrías anti-Berry, mientras que los complejos $d^2\text{-Ru}^{\text{VI}}$ exhiben distorsiones de Berry (anexos 9.1, 9.2 y 9.3). Curiosamente, la estructura optimizada de $[\text{RuO}_2\text{Me}_3]^-$ presenta interacciones agósticas para los dos grupos metilo axiales, llevándolo lejos tanto del camino de Berry como del anti-Berry. Tatsumi y Hoffmann explicaron la tendencia de esta flexión lejos de los dos ligandos oxo en complejos de molibdeno en términos de «máximo uso de orbitales d vacantes en el enlace π con los pares solitarios del oxígeno».³⁴ Un vistazo más detallado al orbital d_{yz} vacante en $[\text{MoO}_2\text{Ph}_3]^-$ muestra claramente su mejor carácter π antienlazante Mo-O gracias a la rehibridación inducida por el grupo $\text{L}_{\text{ax}}\text{-Mo-L}_{\text{ax}}$ no lineal (figura 9.15, izquierda), pero también indica que se involucra en el enlace σ con los ligandos axiales. En el complejo de rutenio(VI) análogo, la ocupación de ese orbital d requiere que tenga carácter no enlazante, lo que se consigue flexionando la unidad

L_{ax} -Ru- L_{ax} hacia los átomos de oxígeno y mediante la apertura del ángulo de enlace O=M=O (figura 9.15, derecha).

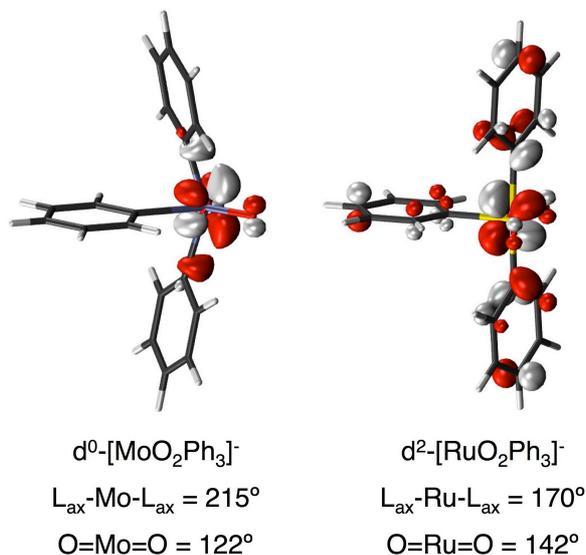


Figura 9.15. Orbitales moleculares del bloque d de menor energía de los complejos [MoO₂Ph₃]⁻ y [RuO₂Ph₃]⁻ que presentan diferentes grados de carácter σ antienlazante axial y π antienlazante ecuatorial. Los parámetros geométricos dados corresponden a las estructuras optimizadas.

9.9. Oxidorreductasas de molibdeno

La importante clase de oxidorreductasas de molibdeno incluyen sulfito oxidasas, xantina oxidasas y dimetilsulfóxido reductasas.³⁵ Todas ellas contienen un cofactor de molibdeno en el que un ión molibdeno está coordinado por uno o dos ligandos piranopterín-ditioolato, y cuyas propiedades estereoquímicas y electrónicas son cruciales para su actividad enzimática. Dada la rica química estructural de esta clase de compuestos,³⁶ se han examinado más de 100 centros de molibdeno pentacoordinados en oxidorreductasas que presentan una amplia variedad de distribuciones de enlaces sencillos y dobles. Los motivos estructurales encontrados (figura 9.16) comprenden **1a** con cinco enlaces sencillos,³⁷ **1b** con un doble enlace apical a un oxígeno³⁸⁻⁵⁶ o análogos de azufre **1c**,⁵⁷⁻⁵⁸ **1d** con un ligando oxo en una posición basal,⁵⁹ **1e**^{42, 60-66} y **1f**⁵⁸ con dos dobles enlaces a ligandos apicales y basales, e incluso **1g**⁶⁷ y **1h** con tres dobles enlaces (figura 9.16).⁶⁸

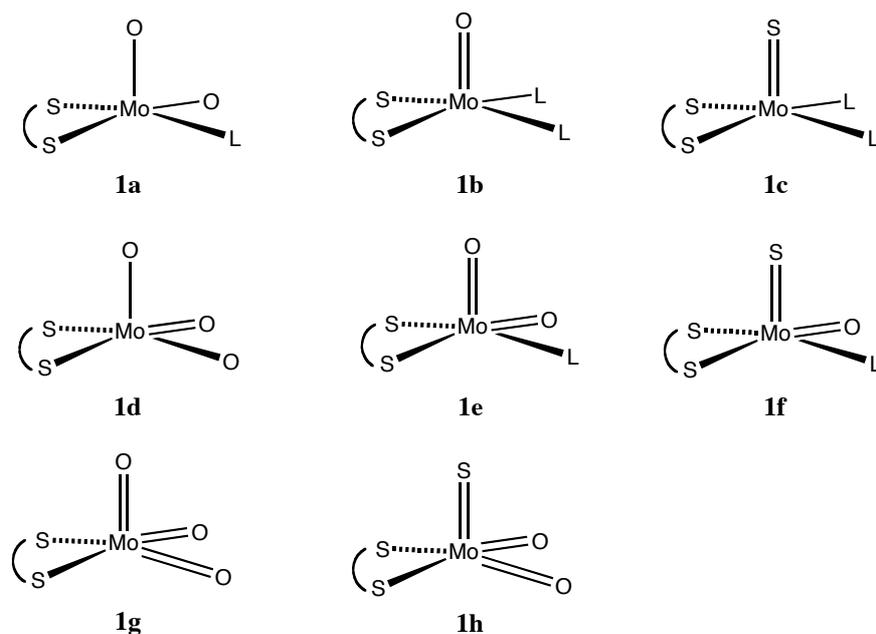


Figura 9.16. Representación esquemática de los motivos estructurales encontrados para los centros de molibdeno pentacoordinados presentes en oxidoreductasas.

El uso de poliedros normalizados nos permite analizar la estereoquímica de esos centros de molibdeno en el mismo contexto, independientemente del número y la disposición de los dobles enlaces metal-ligando. Las medidas de pirámide cuadrada de esas estructuras están sesgadas por las diferencias en las distancias de enlace, pero la normalización de los poliedros ofrece una imagen general clara de su estereoquímica (figura 9.17, izquierda): las formas de esos centros se concentran cerca de la pirámide cuadrada. Sin embargo, la representación de un mapa de forma (figura 9.17, derecha) nos dice que una serie de estructuras se desvían significativamente de la pirámide cuadrada, una distorsión que no puede asociarse con pseudorrotaciones de Berry, y sólo en dos centros⁵¹,⁶⁹ el entorno del Mo tiene una estereoquímica más o menos intermedia entre la pirámide cuadrada y la bipirámide trigonal. Las fuertes desviaciones fuera del camino de Berry desde la pirámide cuadrada son debidas a la marcada asimetría en la distribución de ángulos de enlace, o a la débil coordinación de un átomo cercano. Como ejemplo, el punto más elevado en la figura 9.17 (derecha) corresponde a un centro de molibdeno que está semiquelado por un grupo carboxilato.⁷⁰ El comportamiento estereoquímico de estos centros de molibdeno se contrapone al mostrado por los complejos moleculares del tipo $[X=Mo(\text{ditiolato})_2]$ que aparecen muy bien alineados a lo largo del camino de Berry (ver anexo 9.4).

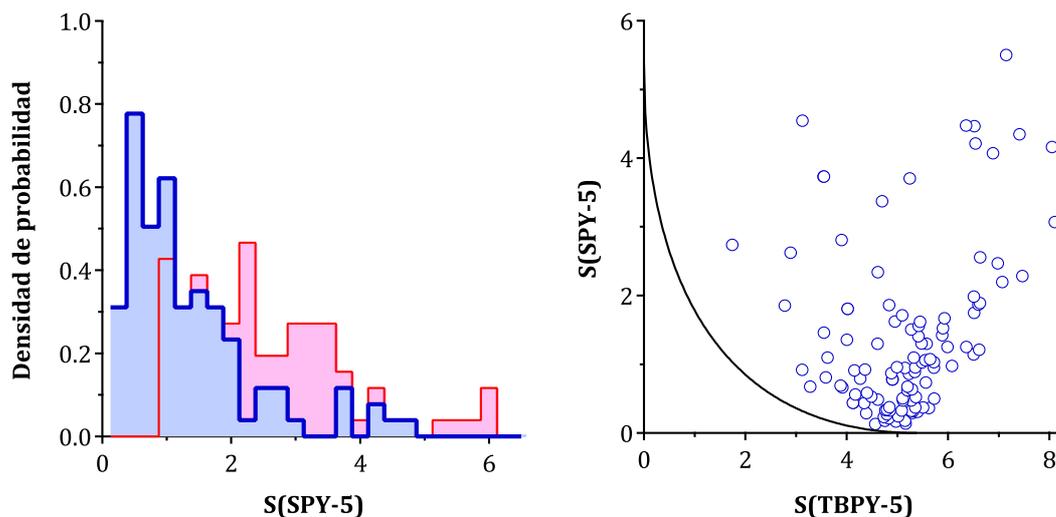


Figura 9.17. Izquierda: Distribución de las formas de pirámide cuadrada de los centros de molibdeno pentacoordinados en oxidoreductasas, teniendo en cuenta sus poliedros de coordinación experimentales (barras rosas) y normalizados (barras azules). Derecha: Mapa de forma para sus poliedros normalizados relativo a la bipirámide trigonal (TBPY-5) y a la pirámide cuadrada (SPY-5), con el camino de pseudorrotación de Berry mostrado como referencia (línea continua).

9.10. Complejos $[X\equiv ML_3]$ tetra coordinados ($X = C, N, P$)

En esta familia de complejos $[X\equiv ML_3]$ tetracoordinados ($M = V, Nb, Cr, Mo, W$) los poliedros de coordinación normalizados están muy bien alineados a lo largo del camino de interconversión entre el tetraedro y la bipirámide trigonal con una vacante axial (figura 9.18). En otras palabras, los ángulos de enlace X-M-L varían entre el ángulo tetraédrico y 100° . El punto más alto en el mapa, con $S(vTBPY-4) \approx 4$, corresponde a la estructura de un imido complejo de $Nb^{V,71}$ con un ángulo α de 117° .

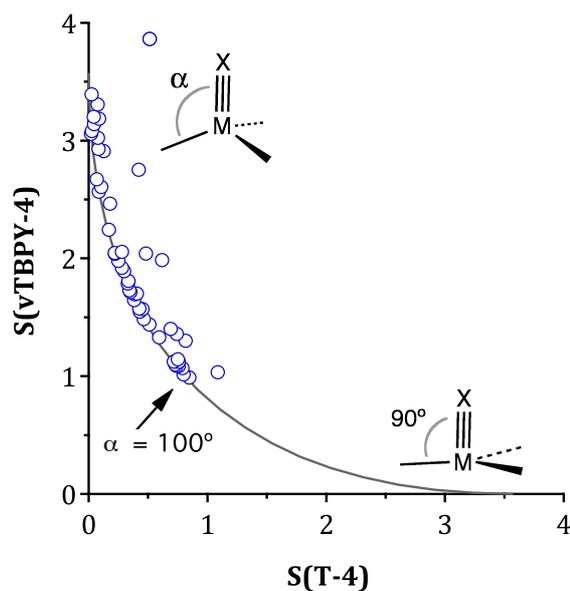


Figura 9.18. Medidas de forma de los poliedros de coordinación normalizados de complejos $[X\equiv ML_3]$ con enlace triple relativas al tetraedro (T-4) y a la bipirámide trigonal con vacante axial (vTBPY-4).

9.11. Complejos uranilo y actinilo

El grupo uranilo, UO_2^{2+} es ubicuo en la química del uranio(VI), pero los dobles enlaces $U=O$ también existen en compuestos de uranio con estados de oxidación menores. Los átomos de uranio adoptan una variedad de números y geometrías de coordinación,⁷² que incluyen números de coordinación mal definidos y geometrías a lo largo de caminos de interconversión entre poliedros.⁷³ En general estas características hacen de los compuesto de uranio un caso ideal para el uso de poliedros normalizados, un estudio que también puede aplicarse a otros actínidos.

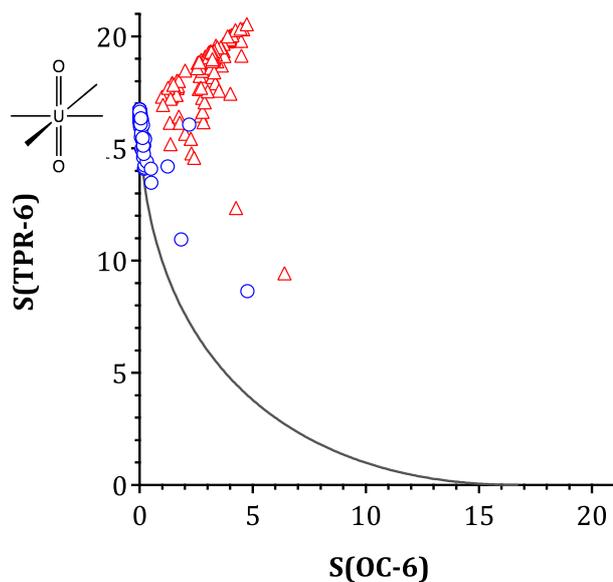


Figura 9.19. Medidas de forma de los poliedros de coordinación experimentales (círculos) y normalizados (triángulos) de complejos $[UO_2L_4]$ hexacoordinados con ligandos monodentados, relativas al prisma trigonal (TPR-6) y al octaedro (OC-6).

Si empezamos con complejos hexacoordinados del tipo $[UO_2L_4]$, donde L es un ligando monodentado, sus poliedros de coordinación experimentales muestran una elevada dispersión en un mapa de forma (figura 9.19), indicativa de desviaciones del octaedro ideal. Por el contrario, la gran mayoría de los poliedros normalizados correspondientes están agrupados alrededor del octaedro, aunque algunos de ellos presentan un ligero grado de giro de Bailar. Los dos valores extremos que ocupan las posiciones más bajas en el mapa de forma son complejos⁷⁴⁻⁷⁵ en los que el átomo de uranio está prácticamente heptacoordinado en lugar de hexacoordinado, con una geometría de coordinación de bipirámide pentagonal. Los poliedros de coordinación de compuestos similares de otros actínidos (que no se muestran en la figura 9.19), mucho menos abundantes, aparecen todos como prácticamente octaedros perfectos.

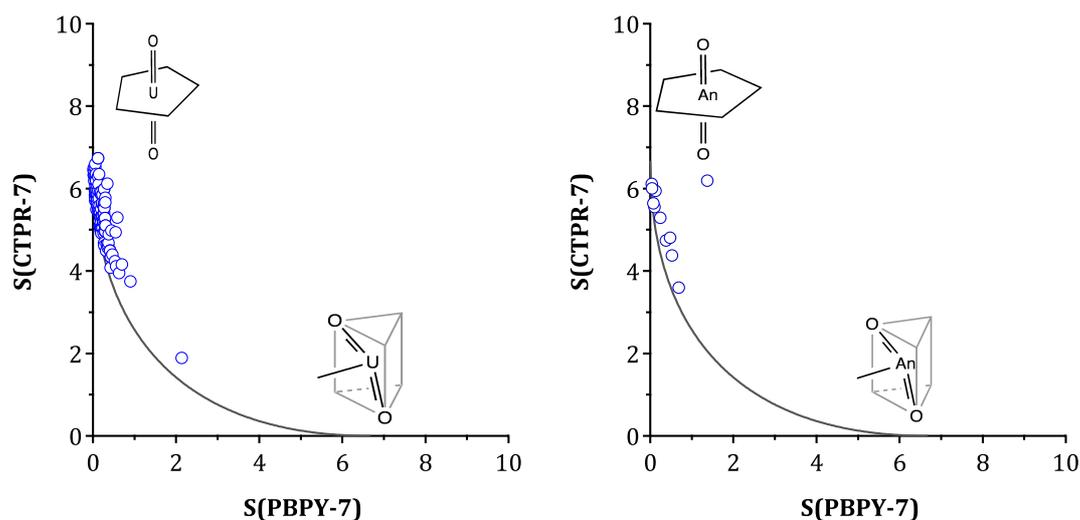


Figura 9.20. Izquierda: Medidas de forma de los poliedros de coordinación normalizados de complejos $[UO_2L_5]$ heptacoordinados con ligandos monodentados, relativas al prisma trigonal cofiado (CTPR-7) y a la bipirámide pentagonal (PBPY-7). Derecha: El correspondiente mapa de forma para complejos de Np y Pu.

Los complejos heptacoordinados del tipo $[UO_2L_5]$ con ligandos monodentados aparecen mayoritariamente como bipirámides pentagonales, como se puede ver claramente en el mapa de forma de sus poliedros de coordinación normalizados (figura 9.20, izquierda). Sin embargo, se puede apreciar un grado variable de distorsión hacia el prisma trigonal cofiado, asociado a la pérdida de coplanaridad de los cinco ligandos no oxo, como se aprecia por la buena correlación entre la medida de forma pentagonal del grupo L_5 y la medida de forma bipiramidal de la esfera de coordinación completa. Un valor atípico⁷⁶ se desvía fuertemente de la bipirámide pentagonal y está prácticamente a la mitad del camino hacia el prisma trigonal cofiado (punto más bajo en la figura 9.20). Probablemente la razón de una esteoquímica única de este compuesto sea una coordinación débil de un átomo de nitrógeno que conduce a la esfera de coordinación hacia el prisma trigonal bicofiado de ocho vértices. Debe tenerse en cuenta que un cambio tan importante en la esteoquímica sólo requiere una flexión moderada del ángulo de enlace $O=U=O$, desde 180° hasta 172° . El prisma trigonal cofiado diana parece ser uno en que los dos grupos oxo ocupan vértices opuestos de una cara cuadrada del prisma y uno de los átomos donadores de un ligando pentadentado ocupa una posición quelatante, como se muestra esquemáticamente en la figura 9.21.



Figura 9.21. Representación esquemática del prisma trigonal cofiado que presenta uno de los complejos del tipo $[UO_2L_5]$ con ligandos monodentados que se desvía de la tendencia general de estos compuestos a presentar geometrías de bipirámide pentagonal.

Complejos heptacoordinados análogos de otros actínidos (Pu y Np) con ligandos monodentados presentan esencialmente el mismo comportamiento estereoquímico que los de uranio (figura 9.20, derecha).

Compuestos con ligandos bidentados o multidentados presentan una mayor dispersión en sus medidas de forma debido a las restricciones geométricas impuestas por los anillos quelato.

Las medidas de forma de los poliedros normalizados de complejos $[UO_2L_6]$ octacoordinados ponen de manifiesto una forma de bipirámide hexagonal dominante (figura 9.22), con varios complejos alineados a lo largo del camino para la interconversión hacia el antiprisma cuadrado. Se encontró un comportamiento similar para los complejos análogos de otros actínidos (no se muestran).

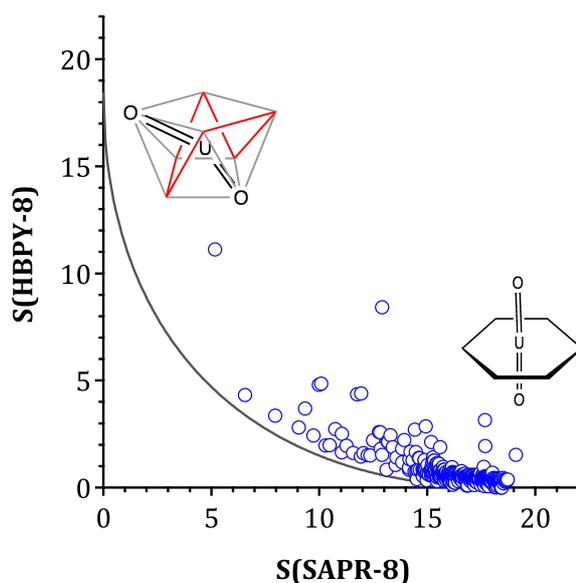


Figura 9.22. Medidas de forma de los poliedros de coordinación normalizados de complejos $[UO_2L_6]$ octacoordinados relativas al antiprisma cuadrado (SAPR-8) y a la bipirámide hexagonal (HBPY-8).

9.12. Tetraedricidad del carbono en haloalcanos

Aunque nos hemos centrado principalmente en complejos de metales de transición y actínidos, las medidas continuas de forma de poliedros normalizados también se pueden aplicar a problemas estereoquímicos orgánicos. A modo de ejemplo, aquí se analiza el grado de tetraedricidad de átomos de carbono sp^3 en haloalcanos. Vamos a empezar por una sola molécula, la de bromotricianometano,⁷⁷ cuyo átomo de carbono central tiene una medida de forma tetraédrica de 1.49. En principio este valor podría ser tomado como indicativo de un tetraedro significativamente distorsionado. Sin embargo, si tenemos en cuenta que la distancia de enlace C-Br es aproximadamente 0.5 \AA más larga que las distancias C-C, y analizamos el poliedro de coordinación normalizado, encontramos una medida de forma de 0.08, indicativa de ángulos de enlace tetraédricos casi perfectos. Los dos valores tomados juntos nos proporcionan dos piezas de información estereoquímica claras: (i) el poliedro de coordinación de ese átomo de carbono está relativamente lejos de ser un tetraedro regular, pero (ii) la desviación viene de las diferencias en las distancias de enlace y no de una distorsión angular.

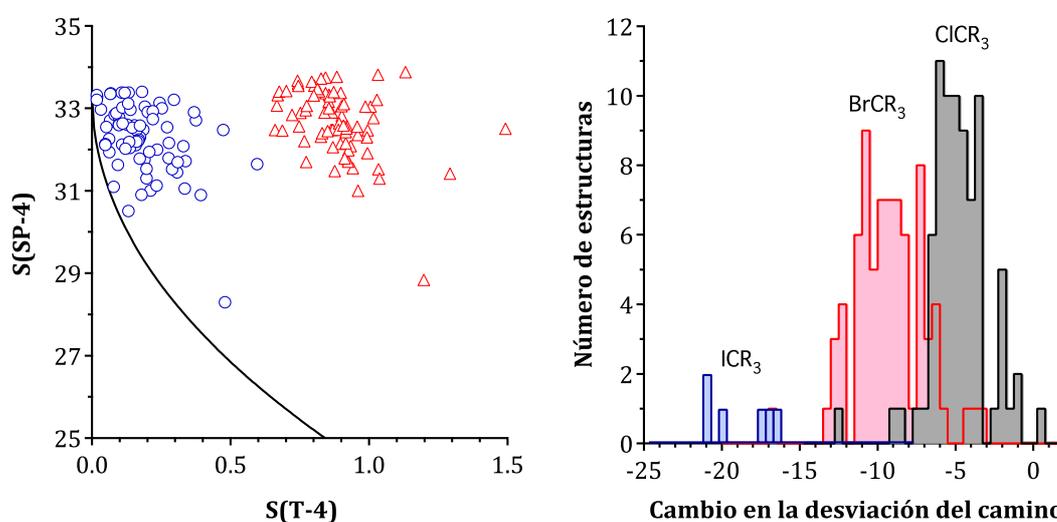


Figura 9.23. Izquierda: Poliedros de coordinación experimentales (triángulos) y normalizados (círculos) de átomos de carbono en grupos $BrCR_3$ representados en un mapa de forma relativo al tetraedro y al cuadrado. Derecha: Cambios en la desviación del camino desde el tetraedro hasta el planocadrado tras la normalización de los poliedros de coordinación de átomos de carbono sp^3 con un entorno XC_3 ($X = Cl, Br, I$).

Si extendemos este tipo de análisis a todos los átomos de carbono sp^3 enlazados a un Br y tres átomos de C, encontramos medidas de forma tetraédricas en el intervalo 0.66-1.49 para los poliedros de coordinación experimentales y 0.02-0.81 para los poliedros de

coordinación normalizados. Mientras que está claro que una gran parte de la distorsión del tetraedro proviene de diferencias en las distancias de enlace, algunos compuestos presentan estructuras no tetraédricas incluso después de eliminar las distorsiones por distancias de enlace mediante la normalización. Por lo tanto, podemos mirar las distorsiones angulares presentes en los poliedros normalizados representándolos en un mapa de forma (figura 9.23, izquierda), donde podemos apreciar que en muchos casos la desviación de la geometría tetraédrica puede ser atribuida razonablemente a una distorsión de planarización, dada su proximidad al camino de mínima distorsión hacia el cuadrado. Las estructuras experimentales aparecen mucho más lejos de ese camino a causa de las diferencias en las distancias de enlace. De esta manera, podemos ver cómo la normalización de los poliedros favorece el análisis estereoquímico de la familia de compuestos XCR_3 ($X = \text{halógeno}$), de tal forma que nos informa acerca de la disminución de la desviación del camino tras la normalización (figura 9.23, derecha). Como era de esperar, el efecto es más dramático para los derivados de yodo y se vuelve casi insignificante para los compuestos de flúor (no se muestran en la figura 9.23 por claridad), ya que la diferencia entre las distancias C-X y C-C disminuye a medida que nos movemos hacia arriba en el grupo de los halógenos, $I > Br > Cl > F$.

9.13. Conclusiones

Hemos introducido las medidas de forma de los poliedros de coordinación normalizados como una herramienta para el análisis de la estereoquímica alrededor de átomos que tienen enlaces de distancias muy diferentes debido a, e.g., la presencia de enlaces múltiples, patrones de sustitución con átomos de tamaños muy distintos o la existencia de enlaces secundarios. El análisis conjunto de las medidas de forma poliédricas de los poliedros de coordinación experimentales y normalizados de un átomo facilita la tarea de desglosar las contribuciones angular y de distancias de enlace a la distorsión presente en la estructura experimental. Una sencilla regla que se puede deducir aquí es que una disminución de la medida de forma de un poliedro de coordinación tras la normalización es indicativa de un acortamiento de enlace que conserva los ángulos de enlace de un poliedro ideal, mientras que un aumento es una prueba de un desplazamiento acéntrico del átomo central que introduce una distorsión angular del poliedro de referencia.

En resumen, estas son las familias de complejos que hemos analizado y las principales conclusiones con respecto a las formas que mejor representan la estereoquímica

de sus poliedros de coordinación normalizados, que tienen en cuenta sólo las distorsiones angulares:

(a) Los complejos *cis*-[MO₂L₄] tienen formas a lo largo del camino de distorsión entre el octaedro y el tetraedro bicofiado.

(b) Los complejos [X≡ML₅] parecen ser octaedros, distorsionados hacia la pirámide pentagonal, probablemente asociada a la coordinación incipiente de un séptimo ligando en el sitio disponible de la pirámide, favorecida por ligandos bidentados con bocado pequeño.

(c) Los grupos [O=ML₅] presentan distorsiones desde el octaedro a lo largo del giro de Bailar o hacia la pirámide cuadrada con un ligando débilmente coordinado, o combinaciones de estas dos distorsiones.

(d) Los complejos [X≡ML₄] pueden estar a lo largo del camino de pseudorrotación de Berry que conecta la bipirámide trigonal y la pirámide cuadrada, o pueden presentar una distorsión de paraguas de una bipirámide trigonal que se extrapolaría a una esfera de coordinación tetraédrica con un ligando extra cofiando una cara tetraédrica a una distancia larga.

(e) Los complejos [MO₂L₃] pueden encontrarse a lo largo del camino de Berry o afectados por una distorsión anti-Berry de la bipirámide trigonal hacia un tetraedro cofiado por un vértice: aquellos con una configuración electrónica d⁰ (V^V, Mo^{VI}, W^{VI}, Re^{VII} y Tc^{VII}) presentan estructuras anti-Berry, mientras que aquellos con configuraciones d² (Tc^V, Re^V, Ru^{VI}, Os^{VI}) exhiben distorsiones de Berry. Los complejos con grupos alquilo son una excepción a esta regla, dado que presentan interacciones agósticas que inducen distorsiones que no corresponden a caminos de Berry ni anti-Berry.

(f) A pesar de la variedad de átomos de Mo pentacoordinados encontrados en oxidoreductasas, en relación con el número y la disposición de los dobles enlaces metal-ligando, sus estereoquímicas pueden compararse fácilmente por medio de sus poliedros de coordinación normalizados. Se observa que son esencialmente pirámides cuadradas, pero son comunes desviaciones de la geometría ideal a través de distorsiones que no siguen el camino de Berry, asociadas a interacciones de semicoordinación o a una distribución angular de elevada asimetría de los átomos donadores, impuesta probablemente por el esqueleto de la proteína.

(g) Los complejos [X≡ML₃] parten de la geometría tetraédrica, mostrando un grado variable de piramidalización y abarcando una parte del camino entre el tetraedro y la bipirámide trigonal con una vacante axial.

(h) Los complejos de uranio $[\text{UO}_2\text{L}_4]$ con ligandos monodentados son casi octaédricos, y también lo son los complejos similares de Pu y Np.

(i) Los complejos de actínidos $[\text{AnO}_2\text{L}_5]$ tienen geometrías cercanas a la bipirámide pentagonal con grados variables de distorsión hacia el prisma trigonal cofiado.

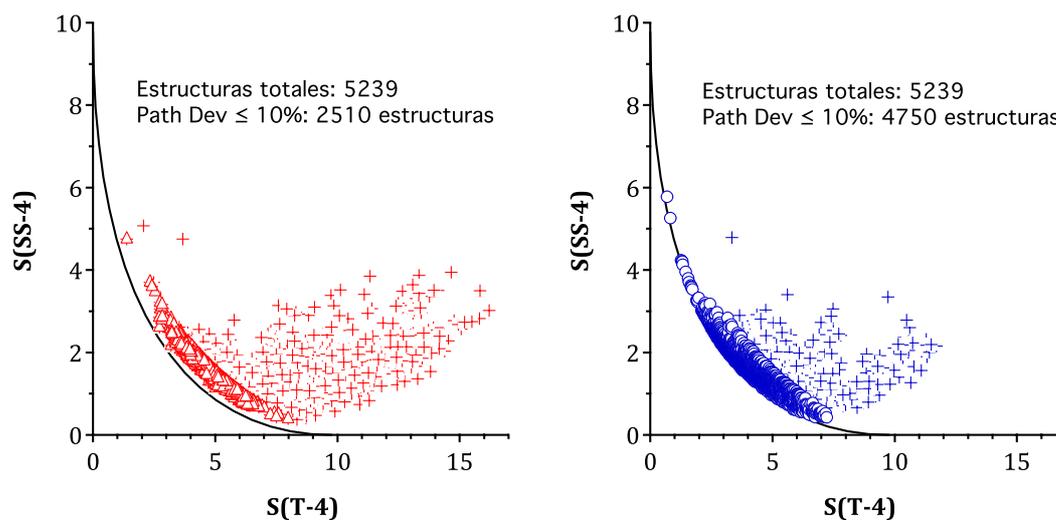
(j) Los complejos de uranio $[\text{UO}_2\text{L}_6]$ tienen formas de bipirámide hexagonal, distorsionadas hacia el antiprisma cuadrado.

(k) El carbono sp^3 en haloalcanos, XCR_3 , tiene una coordinación tetraédrica con un ligero grado de distorsión de planarización.

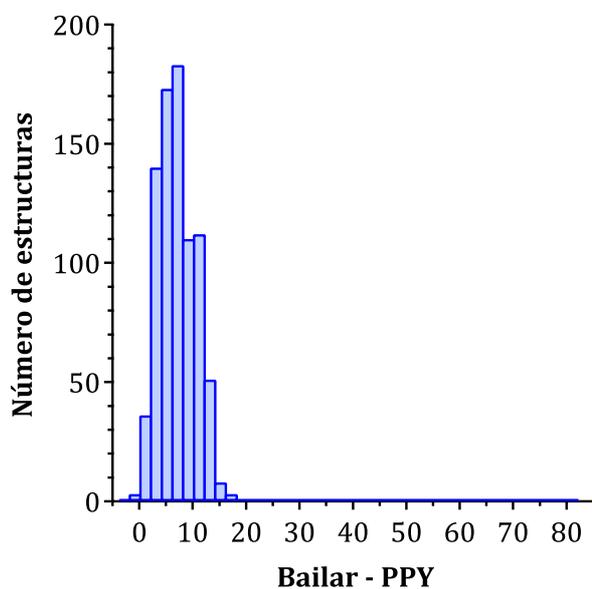
9.14. Apéndice

Los cálculos se han realizado a nivel DFT utilizando el funcional de intercambio-correlación B3LYP con el programa Gaussian 09.⁷⁸ Las geometrías optimizadas se han obtenido con la base triple- ζ TZV de Ahlrichs y colaboradores⁷⁹ para todos los átomos excepto para el Mo y el Ru para los que se ha utilizado una base triple- ζ TZVPalls2.⁸⁰

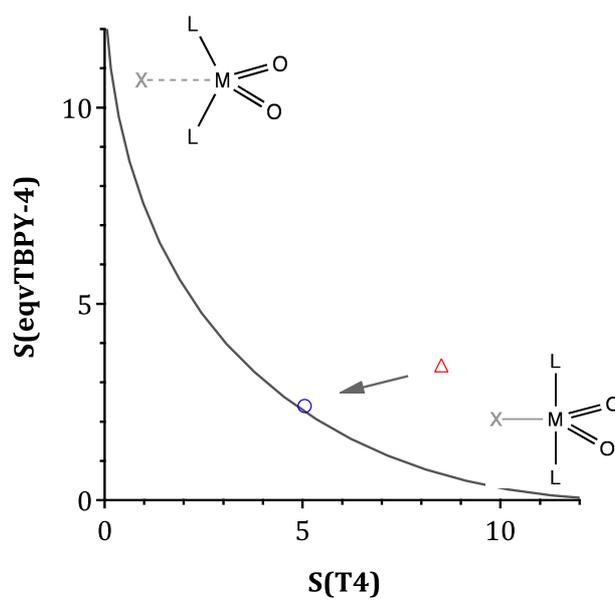
Anexo 9.1. Mapas de forma relativos al tetraedro y el octaedro *cis*-divacante para el grupo $\text{MO}_2\text{L}_2^{\text{ax}}$ en complejos $\text{cis-}[\text{MO}_2\text{L}_4]$ de todos los metales de transición, considerando la esfera de coordinación experimental (triángulos, izquierda) y las esferas de coordinación normalizadas (círculos, derecha). Las cruces corresponden a aquellas estructuras que se desvían más de un 10% del camino de mínima distorsión



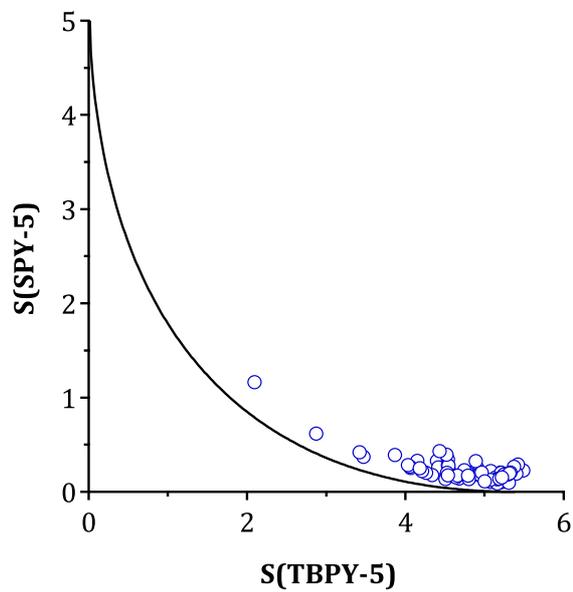
Anexo 9.2. Complejos $[X\equiv ML_5]$: diferencia en las funciones de desviación del camino relativas a los caminos octaedro-pirámide pentagonal (PPY) y octaedro-prisma trigonal (Bailar). Los valores positivos indican una estructura cercana al camino OC-PPY (poliedros normalizados)



Anexo 9.3. Posición de la esfera de coordinación experimental del anión $[\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (triángulo), y de su esfera de coordinación normalizada (círculo) en un mapa del camino anti-Berry. Las medidas de forma dadas corresponden al fragmento $\text{MoO}_2^{\text{ax}}\text{C}_2$ relativas al tetraedro y al bipirámide trigonal con una vacante ecuatorial



Anexo 9.4. Mapa de forma para los complejos de Mo y W pentacoordinados del tipo $[X=M(\text{ditiolato})_2]$, donde X es O o S. La línea continua indica el camino de pseudorrotación de Berry



Anexo 9.5. Medidas de simetría de inversión de los poliedros de coordinación experimentales y normalizados de complejos del tipo $[MX_xL_y]$ con enlaces M-X muy cortos o muy largos

x	y	Compuesto	Poliedro ^a	S(ML_n)	S(NML_n)	refcode	Modo ^b
1	5	<i>trans</i> -[WMe(CO) ₄ I]	OC-6	1.54	0.00	imcbcw	a
1	5	<i>trans</i> -[MoO(CN) ₄ (NCMe)] ²⁻	OC-6	0.69	1.35	kodvoo	b
2	2	<i>trans</i> -[OsO ₂ (PPr ₃) ₂]	SP-4	0.00	0.00	umazud	c
2	2	<i>cis</i> -[Pt(CEt(OEt)) ₂ Cl ₂]	SP-4	0.52	0.01	yewcuz	a
2	4	<i>cis</i> -[MoO ₂ F ₄] ²⁻	OC-6	0.42	0.86	ihotop	b
2	4	<i>trans</i> -[OsO ₂ Cl ₂ Py ₂]	OC-6	0.39	0.18	juytus	c
3	3	<i>fac</i> -[ReO ₃ (Me ₃ tacn)] ^c	OC-6	0.84	1.54	pidtol	b

^aPoliedro de referencia: T-4 = tetraedro, SP-4 = cuadrado, OC-6 = octaedro. ^btacn = triazaciclononano. ^c**a** = acortamiento de enlace, **b** = desplazamiento acéntrico, **c** = compresión axial.

9.15. Referencias

1. S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249* (17–18), 1693-1708.
2. S. Alvarez, E. Ruiz, in *Supramolecular Chemistry, From Molecules to Nanomaterials*, J. W. Steed; A. P. Gale, Eds. John & Sons: Chichester, **2012**, Vol. 5, pp 1993-2044.
3. S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, *26* (8), 996-1009.
4. D. Neugebauer, E. O. Fischer, N. Q. Dao, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153* (3), C41-C44.
5. H. Arzoumanian, M. Pierrot, F. Ridouane, J. Sanchez, *Transition Met. Chem.* **1991**, *16* (4), 422-426.
6. D. Fenske, A.-F. Shihada, H. Schwab, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *471* (1), 140-146.
7. M. A. Esteruelas, F. J. Modrego, E. Oñate, E. Royo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (44), 13344-13345.
8. M. Werner, T. Lis, C. Bruhn, R. Lindner, D. Steinborn, *Organometallics* **2006**, *25* (25), 5946-5954.
9. J. Li, G. Wang, Z. Shi, M. Yang, R. L. Luck, *Struct. Chem.* **2009**, *20* (5), 869-876.
10. W. A. Herrmann, S. J. Eder, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1993**, *126* (1), 39-43.
11. W. A. Herrmann, P. W. Roesky, F. E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32* (12), 1714-1716.
12. A. L. Bingham, J. E. Drake, M. B. Hursthouse, M. E. Light, R. Kumar, R. Ratnani, *Polyhedron* **2006**, *25* (17), 3238-3244.
13. J. C. Bernhammer, H. V. Huynh, *Organometallics* **2012**, *31* (14), 5121-5130.
14. J. A. Chamizo, J. Morgado, M. Castro, S. Bernès, *Organometallics* **2002**, *21* (24), 5428-5432.
15. R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, *Organometallics* **2001**, *20* (12), 2611-2615.
16. F. J. Arnáiz, R. Aguado, M. a. R. Pedrosa, A. De Cian, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *347*, 33-40.
17. A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (22), 6567-6581.
18. F. Allen, *Acta Cryst. B.* **2002**, *58*, 380-388.
19. A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, P. Luksch, *Acta Cryst. B.* **2002**, *58* (3), 364-369.

20. C. Lecomte, J. Protas, P. Richard, J. M. Barbe, R. Guillard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, (2), 247-250.
21. J. P. Donahue, C. R. Goldsmith, U. Nadiminti, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (49), 12869-12881.
22. A. J. Edwards, G. R. Jones, B. R. Steventon, *Chem. Commun. (London)* **1967**, (9), 462-463.
23. R. A. F. Pinlac, C. L. Stern, K. R. Poeppelmeier, *Crystals* **2011**, *1* (1).
24. J. C. Taylor, A. B. Waugh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, (10), 2006-2009.
25. J. C. Taylor, *Zeitschrift für Kristallographie* **1987**, *181* (1-4), 151.
26. D. W. Aldous, R. J. Goff, J. P. Attfield, P. Lightfoot, *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (4), 1277-1282.
27. J. Beck, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554* (11), 50-60.
28. M. A. García-Monforte, M. Baya, L. R. Falvello, A. Martín, B. Menjón, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (32), 8046-8049.
29. S. Alvarez, M. Lluell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, (19), 3288-3303.
30. M. A. Garcia-Monforte, M. Baya, M. P. Betore, A. Martin, B. Menjon, *Dalton Trans.* **2014**, *43* (20), 7615-7621.
31. D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (6), 1755-1763.
32. M. Mohan, M. R. Bond, T. Otieno, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (5), 1233-1242.
33. S. Cai, D. M. Hoffman, D. A. Wierda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, (4), 313-315.
34. K. Tatsumi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (9), 2656-2658.
35. M. Kirk, B. Stein, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, J. Reedijk; K. R. Poeppelmeier, Eds. Elsevier: Amsterdam, **2013**, Vol. 3, pp 264-293.
36. M. J. Romao, *Dalton Trans.* **2009**, (21), 4053-4068.
37. C. Coelho, M. Mahro, J. Trincão, A. T. P. Carvalho, M. J. Ramos, M. Terao, E. Garattini, S. Leimkühler, M. J. Romão, *J. Biol. Chem.* **2012**, *287* (48), 40690-40702.
38. H. Cao, J. Hall, R. Hille, *Biochemistry* **2014**, *53* (3), 533-541.
39. U. Kappler, S. Bailey, C. Feng, M. J. Honeychurch, G. R. Hanson, P. V. Bernhardt, G. Tollin, J. H. Enemark, *Biochemistry* **2006**, *45* (32), 9696-9705.
40. S. Bailey, T. Rapson, K. Johnson-Winters, A. V. Astashkin, J. H. Enemark, U. Kappler, *J. Biol. Chem.* **2009**, *284* (4), 2053-2063.

41. H. Cao, J. M. Pauff, R. Hille, *J. Biol. Chem.* **2010**, *285* (36), 28044-28053.
42. U. Dietzel, J. Kuper, J. A. Doebbler, A. Schulte, J. J. Truglio, S. Leimkühler, C. Kisker, *J. Biol. Chem.* **2009**, *284* (13), 8768-8776.
43. U. Kappler, S. Bailey, *J. Biol. Chem.* **2005**, *280* (26), 24999-25007.
44. J. M. Pauff, H. Cao, R. Hille, *J. Biol. Chem.* **2009**, *284* (13), 8760-8767.
45. J. M. Pauff, J. Zhang, C. E. Bell, R. Hille, *J. Biol. Chem.* **2008**, *283* (8), 4818-4824.
46. U. Zander, A. Faust, B. U. Klink, D. de Sanctis, S. Panjekar, A. Quentmeier, F. Bardischewsky, C. G. Friedrich, A. J. Scheidig, *J. Biol. Chem.* **2011**, *286* (10), 8349-8360.
47. P. Hänzelmann, H. Dobbek, L. Gremer, R. Huber, O. Meyer, *J. Mol. Biol.* **2000**, *301* (5), 1221-1235.
48. H. Cao, J. M. Pauff, R. Hille, *J. Nat. Prod.* **2014**, *77* (7), 1693-1699.
49. A. Fukunari, K. Okamoto, T. Nishino, B. T. Eger, E. F. Pai, M. Kamezawa, I. Yamada, N. Kato, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **2004**, *311* (2), 519-528.
50. K. Matsumoto, K. Okamoto, N. Ashizawa, T. Nishino, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **2011**, *336* (1), 95-103.
51. H. Cao, J. Hall, R. Hille, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (32), 12414-12417.
52. H. Ishikita, B. T. Eger, K. Okamoto, T. Nishino, E. F. Pai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (2), 999-1009.
53. K. Okamoto, Y. Kawaguchi, B. T. Eger, E. F. Pai, T. Nishino, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (48), 17080-17083.
54. K. Okamoto, B. T. Eger, T. Nishino, E. F. Pai, T. Nishino, *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids* **2008**, *27* (6-7), 888-893.
55. K. Okamoto, K. Matsumoto, R. Hille, B. T. Eger, E. F. Pai, T. Nishino, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2004**, *101* (21), 7931-7936.
56. M. Unciuleac, E. Warkentin, C. C. Page, M. Boll, U. Ermler, *Structure* **2004**, *12* (12), 2249-2256.
57. C. Enroth, B. T. Eger, K. Okamoto, T. Nishino, T. Nishino, E. F. Pai, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2000**, *97* (20), 10723-10728.
58. J. J. Truglio, K. Theis, S. Leimkühler, R. Rappa, K. V. Rajagopalan, C. Kisker, *Structure* **2002**, *10* (1), 115-125.
59. T. Santos-Silva, F. Ferroni, A. Thapper, J. Marangon, P. J. González, A. C. Rizzi, I. Moura, J. J. G. Moura, M. J. Romão, C. D. Brondino, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (23), 7990-7998.

60. J. Rebelo, J. Dias, R. Huber, J. Moura, M. Romão, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, *6* (8), 791-800.
61. Y. Yamaguchi, T. Matsumura, K. Ichida, K. Okamoto, T. Nishino, *J. Biochem.* **2007**, *141* (4), 513-524.
62. J. Rebelo, S. Macieira, J. M. Dias, R. Huber, C. S. Ascenso, F. Rusnak, J. J. G. Moura, I. Moura, M. J. Romão, *J. Mol. Biol.* **2000**, *297* (1), 135-146.
63. F. Schneider, J. Löwe, R. Huber, H. Schindelin, C. Kisker, J. Knäblein, *J. Mol. Biol.* **1996**, *263* (1), 53-69.
64. D. R. Boer, A. Thapper, C. D. Brondino, M. J. Romão, J. J. G. Moura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (28), 8614-8615.
65. N. Wagener, A. J. Pierik, A. Ibdah, R. Hille, H. Dobbek, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2009**, *106* (27), 11055-11060.
66. N. Schrader, K. Fischer, K. Theis, R. R. Mendel, G. Schwarz, C. Kisker, *Structure* **2003**, *11* (10), 1251-1263.
67. J. A. Qiu, H. L. Wilson, M. J. Pushie, C. Kisker, G. N. George, K. V. Rajagopalan, *Biochemistry* **2010**, *49* (18), 3989-4000.
68. K. Okamoto, B. T. Eger, T. Nishino, S. Kondo, E. F. Pai, T. Nishino, *J. Biol. Chem.* **2003**, *278* (3), 1848-1855.
69. R. C. Bray, B. Adams, A. T. Smith, R. L. Richards, D. J. Lowe, S. Bailey, *Biochemistry* **2001**, *40* (33), 9810-9820.
70. M. G. Bertero, R. A. Rothery, N. Boroumand, M. Palak, F. Blasco, N. Ginet, J. H. Weiner, N. C. J. Strynadka, *J. Biol. Chem.* **2005**, *280* (15), 14836-14843.
71. W. A. Herrman, W. Baratta, E. Herdtweck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35* (17), 1951-1953.
72. S. V. Krivovichev, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, K. Poeppelmeier, Ed. Elsevier, Amsterdam, **2013**, Vol. 2, pp 611-640.
73. S. Alvarez, B. Menjón, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (11), 2810-2811.
74. A. Navaza, C. D. Rango, P. Charpin, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, *39*, 1625.
75. K. M. Ok, D. O'Hare, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180* (2), 446-452.
76. G. Steinhauser, G. Giester, C. Wagner, P. Weinberger, B. Zachhuber, G. Ramer, M. Villa, B. Lendl, *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (12), 6739-6745.
77. J. R. Witt, D. Britton, C. Mahon, *Acta Cryst. B.* **1972**, *28* (3), 950-955.

78. 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**.
79. A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
80. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.