



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

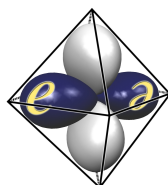
Facultat de Química

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 6

Enlace quintuple Cr-Cr: topología de los ligandos e interacción entre los enlaces metal-metal y metal-ligando

Los primeros compuestos de coordinación que presentaban enlaces quintuples metal-metal fueron dados a conocer por Power y colaboradores en 2005.¹ En esos complejos cada uno de los dos centros de cromo(I) está coordinado por el anillo fenilo central de un ligando terfenilo y mediante una interacción π coordinativa secundaria de un areno lateral del ligando σ enlazado al otro átomo de cromo (figura 6.1a). Posteriormente aparecieron otras familias de complejos Cr_2L_2 con enlaces Cr-Cr más cortos, empezando con el complejo diazadieno (figura 6.1b) sintetizado en el laboratorio de Theopold,² aún cuando la naturaleza no inocente de los ligandos introduce cierta ambigüedad en lo que al orden de enlace Cr-Cr se refiere. Más recientemente se han introducido familias que incorporan ligandos con esqueletos NCN: amidinatos (figura 6.1c), piridilamidinatos (figura 6.1d) y guanidinato (figura 6.1e), sintetizados por los grupos de Tsai³ y Kempe.⁴ Un complejo amidinato con la estequiometría Cr_2L_3 presenta un enlace Cr-Cr corto muy similar.⁵ Se han preparado y caracterizado también complejos similares de molibdeno.⁶ Por último, Lu y colaboradores han publicado recientemente el primer complejo heteronuclear que presenta un enlace quintuple Cr-Mn.⁷ El progreso en este campo ha sido analizado en diversas revisiones bibliográficas.^{3-4, 8-13}

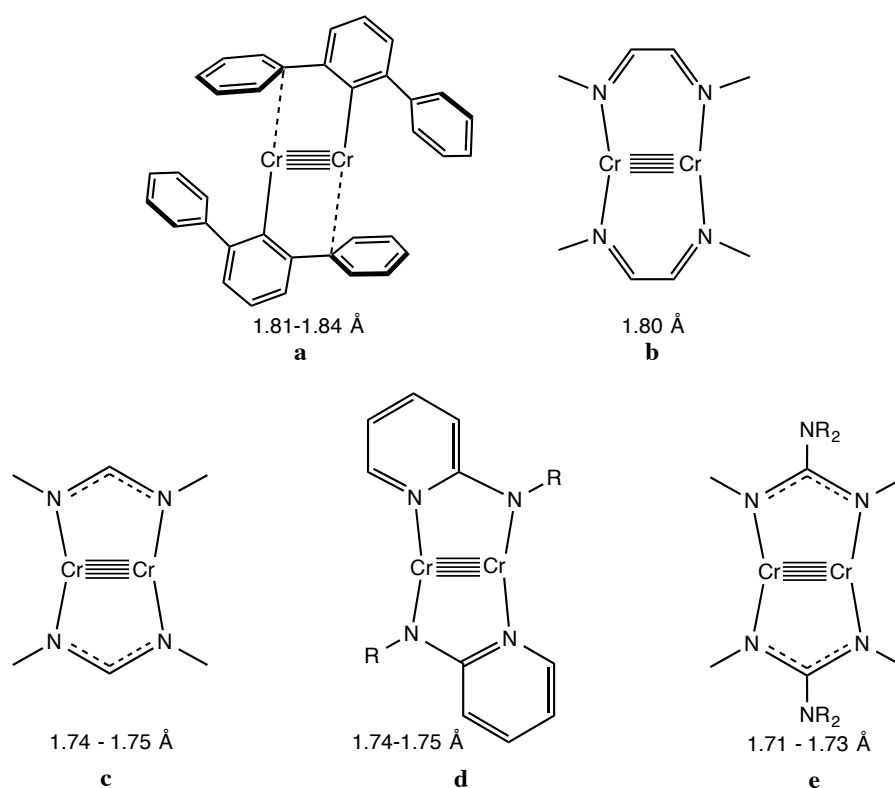


Figura 6.1. Tipos de ligando que sostienen enlaces quintuples Cr-Cr: (a) terfenilo, (b) diazadieno, (c) amidinato, (d) piridilamidinas, y (e) guanidinato

Como era de esperar, la caracterización de los enlaces Cr-Cr con distancias más cortas y ordenes de enlace mayores que los conocidos hasta entonces ha impulsado la investigación experimental y teórica.¹⁴⁻¹⁸ Sin embargo, hasta ahora los enlaces quintuples parecen presentar un intervalo más reducido de distancias (1.71¹⁹-1.84 Å, ver figura 6.1) que los enlaces cuádruples, que abarcan un intervalo desde 1.77²⁰ a 2.53 Å.²¹⁻²² Por lo tanto, hay un interés creciente en la búsqueda del límite inferior de una distancia metal-metal. Para sistemas con ordenes de enlace metal-metal menores, se ha demostrado que distancias de enlace pequeñas están asociadas con mayores ángulos de enlace M-M-L, lo que llamamos un efecto de piramidalización.²³⁻²⁶ La misma afecta a los enlaces metal-metal de todos los órdenes de enlace,²⁷ e incluso a interacciones d⁸-d⁸ no covalentes.²⁸ Este efecto surge debido a que al doblar los ligandos lejos del enlace metal-metal se favorece la hibridación de los orbitales d de tipo σ y π enlazantes mediante la mezcla con los orbitales p, fortaleciendo así los enlaces metal-metal.²⁴⁻²⁵ En los complejos de Cr(II) con puentes carboxilato de tipo linterna, el efecto de piramidalización es menos obvio porque el ángulo de enlace y la distancia de enlace no son geoméricamente independientes dada la naturaleza casi rígida de los puentes carboxilato, pero no hay duda acerca del efecto de piramidalización puramente electrónico para los sistemas con enlaces cuádruples con ligandos no puente, así como para los contactos intermoleculares entre centros d⁸ planocuadrados. En este capítulo vamos a analizar mediante cálculos DFT la posible existencia de un efecto de piramidalización para los enlaces quintuples Cr-Cr y se estudiará cómo la topología de los ligandos y la composición química pueden afectar a las distancias de enlace.

6.1. Correlación ángulo de enlace-distancia de enlace

Dado que doblar los ligandos lejos del enlace metal-metal favorece la rehibridación de los orbitales d de tipo σ y π y fortalece los enlaces cuádruples metal-metal,²⁴⁻²⁵ hemos analizado el efecto del ángulo de enlace Cr-Cr-L (α) en la distancia de enlace Cr-Cr en compuestos modelo de Cr(I) con ligandos monodentados, libres de cualquier restricción impuesta por los ligandos puente. Los modelos utilizados son $[\text{Cr}_2\text{Me}_4]^{2-}$, $[\text{Cr}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ y $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ planos y $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ alternado, todos en el estado singulete. En todos los casos la distancia Cr-Cr se acorta a medida que aumenta el ángulo de enlace (figura 6.2). Los ligandos N-donadores parecen favorecer distancias más cortas para el mismo ángulo de enlace que los ligandos C-donadores, probablemente una consecuencia del carácter más

iónico del enlace que permite una mayor localización de los orbitales moleculares de tipo d y, consecuentemente, un enlace metal-metal más fuerte.

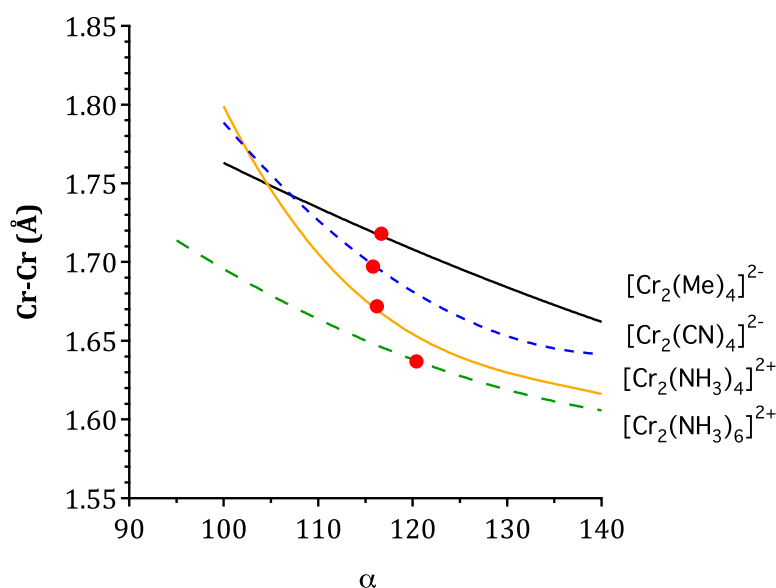


Figura 6.2. Distancia de enlace Cr-Cr en función del ángulo de enlace α (resultados BLYP) en complejos con ligandos monodentados, donde los círculos indican las geometrías optimizadas.

Las estructuras optimizadas para los tres complejos modelo con cuatro ligandos monodentados tienen cada una ángulos de enlace similares, cercanos a 116° (tabla 6.1), mientras que el complejo con seis ligandos amoníaco tiene un ángulo de enlace mayor (120°), una distancia de enlace Cr-Cr más corta y una frecuencia de tensión Cr-Cr mayor. En este caso las distancias de enlace Cr-N son significativamente más largas que en el complejo análogo con cuatro ligandos.

Optimizadas	d^a	i	Cr-X	α	Cr-Cr	$\nu_{\text{Cr-Cr}}$
$[\text{Cr}_2\text{Me}_4]^{2-}$	3.689	3.913	2.190	116.7	1.718	606
$[\text{Cr}_2(\text{CN})_4]^{2-}$	3.519	3.762	2.090	115.8	1.697	621
$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	3.590	3.894	2.170	116.2	1.672	628
$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	4.527 ^b	3.423	2.291	120.4	1.637	744

^aVer figura 6.3 para las definiciones. Todas las distancias en Å, las frecuencias en cm^{-1} .

^bConformación alternada.

Tabla 6.1. Parámetros geométricos y frecuencias de tensión Cr-Cr (cálculos BLYP) para las geometrías optimizadas de complejos de Cr(II) con ligandos monodentados.

6.2. Restricciones geométricas de los ligandos puente

La mayoría de los ejemplos descritos de complejos con enlace quintuple contienen ligandos bidentados actuando como puentes; por lo tanto es importante analizar los efectos de los mismos. Cada ligando puente N-donador parcialmente rígido puede caracterizarse por su distancia donador-donador d (figura 6.3), también llamada distancia de bocado. Además, las distancias de enlace Cr-N experimentales (entre 1.98 y 2.10 Å) pueden considerarse aproximadamente constantes a 2.04 Å. Aunque nuestros valores calculados para los complejos modelo sencillos (tabla 6.1) dan distancias de enlace más largas, vamos a demostrar que la discrepancia se debe a los mayores ángulos de enlace adoptados por los ligandos amoníaco monodentados. Por consiguiente, para ligandos con la misma distancia de bocado d , la distancia de enlace Cr-Cr debe variar con el ángulo de enlace Cr-Cr-N promedio α (ver ecuación 6.1). Una consecuencia directa de la rigidez de los ligandos puente es que la distancia interligando N...N i también debería correlacionar con α (y por lo tanto con la distancia Cr-Cr) a través de la ecuación 6.2, un hecho que puede ser relevante cuando el impedimento estérico de los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno se vuelve importante.

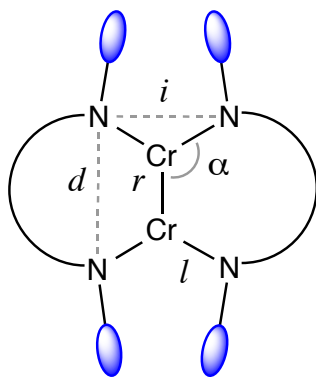


Figura 6.3. Parámetros geométricos de los complejos Cr_2L_2 con ligandos puente.

$$\text{Cr-Cr} = r = d / 2 \sin(\alpha - 90^\circ) \quad (6.1)$$

$$i = 2l \cos(\alpha - 90^\circ) \quad (6.2)$$

Al comparar ligandos puente que difieren sólo en los sustituyentes en los átomos de N, podemos suponer que los ligandos puente son bastante rígidos (i.e., más o menos independientes de los sustituyentes en los átomos de N) y que las distancias Cr-N son

prácticamente insensibles también a la naturaleza de los sustituyentes. Por lo tanto, debemos esperar que los sustituyentes más voluminosos favorezcan una distancia interligando i mayor y ángulos α más pequeños (figura 6.4 y ecuación 6.2). Entonces, de acuerdo a la ecuación 6.1 también debemos esperar que los sustituyentes más voluminosos induzcan distancias Cr-Cr más largas. Una manera sencilla de visualizar estas relaciones es considerar el enlace Cr-Cr como un resorte y los enlaces Cr-N como bisagras unidas a un esqueleto de ligando rígido (figura 6.4). Asumiendo entonces que existen ciertas limitaciones geométricas que fuerzan a los parámetros de enlace α y r a correlacionarse, nos enfrentamos al reto de tratar de entender lo que hace que cada molécula en particular elija una determinada combinación de estos dos parámetros.

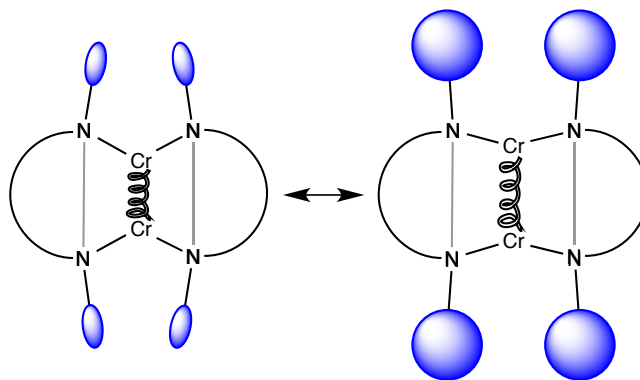


Figura 6.4. Variación de la distancia de enlace Cr-Cr soportado por dos ligandos puente rígidos e impedimento estérico de los sustituyentes en complejos Cr_2L_2 .

Si representamos la ecuación 6.1 para diferentes distancias de bocado d junto a los resultados de nuestros cálculos con los ligandos monodentados (figura 6.5a), podemos ver que la correspondiente distancia interligando d entre ligandos monodentados varía poco en las estructuras optimizadas y parece obedecer a la ecuación 6.1 con $d = 3.6 \text{ \AA}$ y $l = 2.04 \text{ \AA}$. En ausencia de las limitaciones de rigidez impuestas por los ligandos puente, las diferencias en las distancias de enlace Cr-Cr deben ser causadas por efectos electrónicos, dados los efectos estéricos despreciables esperados para los ligandos pequeños a esta distancia. Es interesante observar que a ángulos mayores, la energía de los sistemas Cr_2L_4 aumenta pero se ven favorecidas distancias Cr-Cr más cortas, lo que sugiere que el enlace Cr-Cr se hace más fuerte a expensas de debilitar los enlaces Cr-L conforme se pierde la hibridación sp^2 .

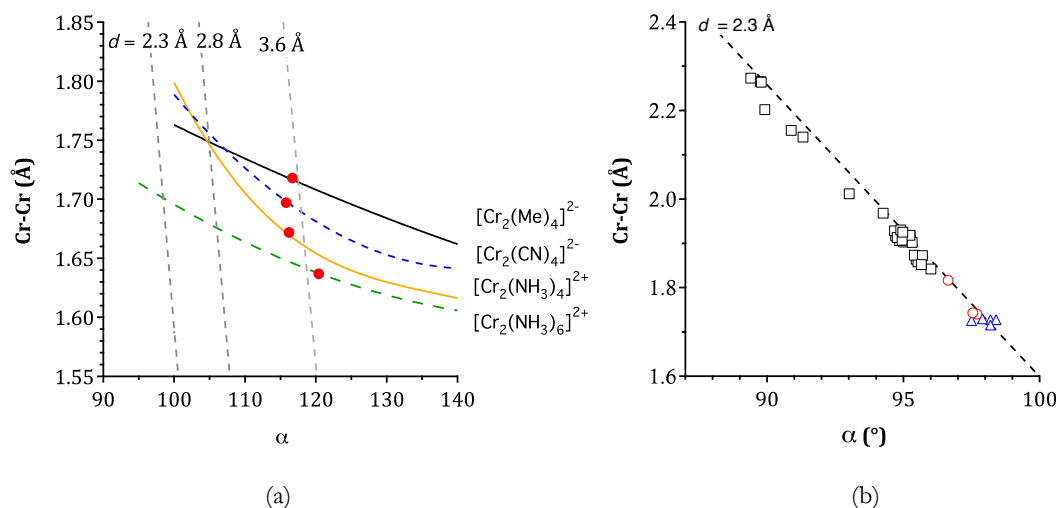


Figura 6.5. (a) Distancia de enlace Cr-Cr en función del ángulo de enlace α (resultados BLYP) en complejos con ligandos monodentados (los círculos indican las geometrías optimizadas), y las relaciones geométricas entre la distancia de enlace Cr-Cr y el ángulo de enlace α (ecuación 6.1) para ligandos puente con distancias fijas donador-donador indicadas (rectas de trazo discontinuo). (b) Distancia de enlace Cr-Cr en función del ángulo de enlace α en estructuras experimentales de complejos $\text{Cr}_2^{\text{II}}\text{L}_2$ (cuadrados), $\text{Cr}_2^{\text{I}}\text{L}_2$ (triángulos), $\text{Cr}_2^{\text{I}}\text{L}_3$ y $\text{Cr}^{\text{I}}\text{Cr}^{\text{II}}\text{L}_3$ (círculos).

Es útil comparar el comportamiento de nuestros modelos computacionales con ligandos monodentados con las estructuras experimentales de enlaces cuádruples y quíntuples Cr-Cr sustentados por ligandos puente con esqueleto NCN (figura 6.5b). El gráfico resultante muestra una distribución continua de los datos estructurales desde los enlaces cuádruples más largos hasta los enlaces quíntuples más cortos, organizados a lo largo de la línea que representa la relación geométrica (ecuación 6.1) con $d = 2.3 \text{ \AA}$. Vale la pena destacar algunas tendencias observadas que se ven en este gráfico: (i) Los enlaces cuádruples cubren un intervalo amplio distancias de enlace y presentan la correlación esperada entre distancias de enlace y ángulos de enlace. (ii) Los enlaces quíntuples siguen la misma tendencia que los enlace cuádruples, sólo que a distancias de enlace Cr-Cr más cortas y, consecuentemente, a ángulos mayores. (iii) Los enlaces quíntuples muestran una variabilidad comparativamente pequeña de las distancias de enlace Cr-Cr. (iv) Entre todos los compuestos con enlace quíntuple, los de estequiometría Cr_2L_3 muestran el mismo comportamiento que la familia Cr_2L_2 . (v) Un compuesto⁵ con un orden de enlace formal de 4.5 presenta un comportamiento intermedio entre los de enlace cuádruple y enlace quíntuple.

Veremos más tarde que el uso de diferentes esqueletos para soportar los átomos donadores de los ligandos puente puede afectar a la distancia de bocado d así como

también la rigidez del ligando, conforme varía el número de átomos que separan los dos N y/o el grado de saturación de los enlaces del esqueleto. Por lo tanto, estos factores se suman a la complejidad de la correlación ángulo de enlace-distancia de enlace.

6.3. Orientación de los ligandos puente

Ya hemos señalado que el volumen estérico de los sustituyentes puede tener una influencia en la elección del ángulo de enlace y la distancia de enlace, pero vale la pena mirar un factor electrónico, la direccionalidad del enlace Cr-N en relación al esqueleto del ligando, que podemos describir por la asimetría entre los dos ángulos de enlace asociados con ese enlace, i.e., la diferencia $\lambda_1 - \lambda_2$ (figura 6.6). Esa asimetría angular está en parte determinada por la topología del ligando, pero puede verse afectada por las repulsiones estéricas o por las interacciones de enlace de hidrógeno que implican al sustituyente R y que pueden afectar al ángulo de aleta ω . La orientación del par solitario preferida de un ligando no coordinado particular puede estimarse de la posición de los protones en las series de ligandos mono y diprotonados, $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH})_n\text{NH}]$ y $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH})_n\text{NH}_2]^+$, donde $n = 1-3$ (ángulo β en la figura 6.6), obtenidos de cálculos DFT.

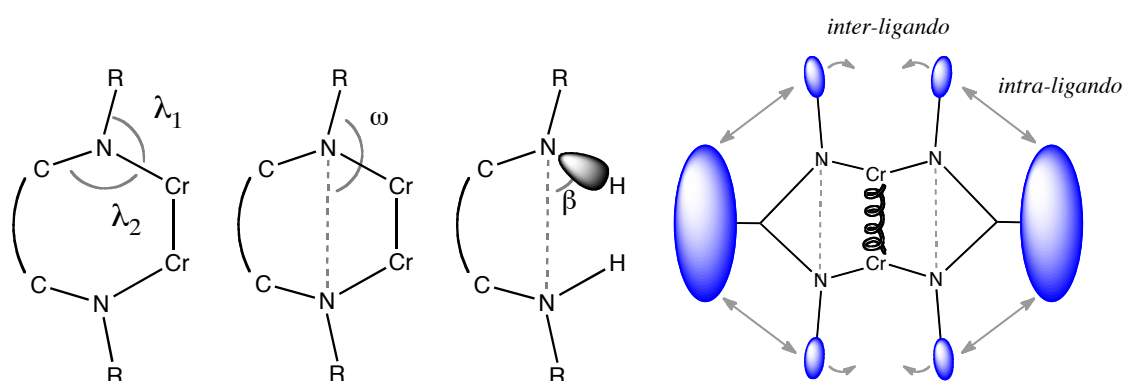


Figura 6.6. Parámetros angulares, orientación de los pares solitarios en ligandos protonados y volumen estérico de los sustituyentes en complejos Cr_2L_2 .

Ligando	X··X ^c	N··H	ω	β	$\lambda_1-\lambda_2$
formiato	2.229				
formiato ·H ₂ ⁺	2.316		92		
1 ⁻	2.379		226		
1 ·H	2.332	2.532	213 (206-212)	89 (82-83)	-3 (6-18)
1 ·H ₂ ⁺	2.347		213	96	-7
2 ⁻	3.065		200		
2 ·H	2.768	2.396	178 (194)	58 (74)	-5 (-16)
2 ·H ₂ ⁺	3.029		187	72	-9
3 ⁻	3.330		178		
3 ·H	2.740	1.959	167	33	-5
3 ·H ₂ ⁺	3.354		167	52	-10

^aVer figura 6.6 para las definiciones. Todas las distancias en Å, los ángulos en grados. ^bIntervalos de valores experimentales (ver tabla 6.3 para los datos) para complejos Cr₂L₂ dados entre paréntesis. ^cX = O para formiato, N para los otros ligandos.

Tabla 6.2. Parámetros geométricos^a para ligandos formiato y [HN(CH)_nNH]⁻, y sus formas mono y diprotonadas (BLYP).^b

Un análisis geométrico de esos modelos computacionales (tabla 6.2 y figura 6.7) indican que la geometría preferida en los ligandos protonados corresponde a una simetría angular $\lambda_1-\lambda_2$ entre -3 y -10° . Aunque uno puede pensar que la asimetría está subestimada en los modelos monoprotónados debido a la existencia de un cierto grado de enlace de hidrógeno (ver las distancias N··N y N··H en la tabla 6.2) y quizás sobreestimada en la forma diprotonada debido a la repulsión electrostática entre los dos protones, los valores experimentales del ángulo de asimetría para los ligandos amidinato y diiminato coordinados en complejos Cr₂ (tabla 6.3) son coherentes y están fuera de los intervalos esperados. En el primer caso, las elevadas asimetrías positivas indican que el ligando se ve obligado a reorientar los pares solitarios para solaparse adecuadamente con la unidad Cr₂. Para el ligando diiminato se ha obtenido la situación opuesta, cuya elevada asimetría negativa nos dice que se ve obligado a reorientar sus pares solitarios en la dirección opuesta, ya que de lo contrario apuntarían a la región interatómica de la unidad Cr₂ en lugar de a cada uno de los átomos de cromo. Sólo dos complejos guanidinato tienen ángulos de asimetría pequeños y ambos presentan las distancias Cr-Cr más cortas.

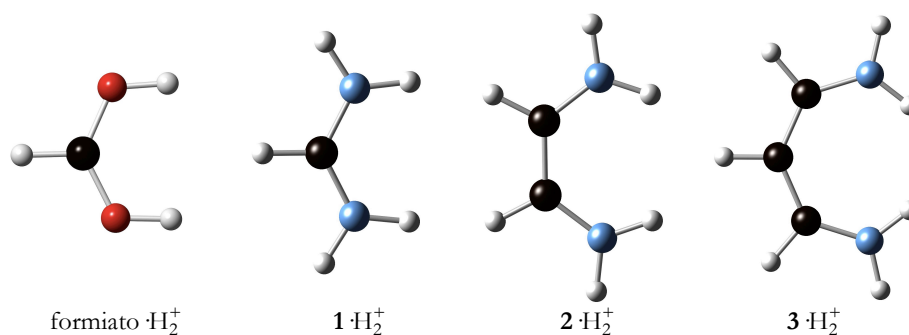


Figura 6.7. Estructuras optimizadas de los ligandos diprotonados $[\text{formiatoH}_2]^+$ y $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH})_n\text{NH}_2]^+$ que muestran una variación de la orientación de los orbitales formados por los pares solitarios que serán utilizados para unirse al cromo. Código de color: C, negro; O, rojo; N, azul; H, gris.

La posibilidad de modificar la orientación de los pares solitarios sin cambiar el esqueleto de los ligandos puente ha sido llevada a la práctica con éxito por Kempe y colaboradores.⁴ Su estrategia supuso variar el volumen estérico de los sustituyentes de modo que variara el ángulo de aleta ω (figura 6.6), a través de interacciones estéricas intra o interligando. Sin embargo, un vistazo a los parámetros para esos complejos con ligandos puente amidinato y piridilamidinato, i.e., los que tienen un átomo de carbono que interviene entre dos átomos donadores (tabla 6.3), indican que en general el ángulo de aleta ω varía poco. Además, la comparación de los ángulos con los valores correspondientes de los compuestos Cr_2L_4 con enlace cuádruple muestra que cubren intervalos similares: 208-218° y 208-212° para los complejos con enlaces cuádruple y quintuple, respectivamente. Por otra parte, no se ha encontrado ninguna correlación entre ω y la distancia Cr-Cr dentro de la familia de compuestos.

n	L ^c	X	d	Cr-X	α	Cr-Cr	ω	$\lambda_1-\lambda_2$
2	ArNCCNAr ^d	N	2.826	1.914	104.7	1.803	196	-16
1	C ₆ H ₃ Ar ₂ ^e	C	2.477	2.223	98.3	1.839		
	C ₆ H ₃ Ar ₂ ^f	C	2.484	2.212	98.5	1.835		
	C ₆ FH ₂ Ar ₂ ^g	C	2.482	2.217	98.5	1.831		
	C ₆ H ₂ (OMe)Ar ₂ ^h	C	2.494	2.221	98.8	1.816		
	C ₆ H ₂ (SiMe ₃)Ar ₂ ⁱ	C	2.481	2.229	98.7	1.808		
	ArAmPyAr ^{lj}	N	2.275	2.013	97.5	1.750	208	9
	MesAmPyAr ^{2k}	N	2.285	2.013	97.7	1.749	209	11
	Ar ₂ amid ^l	N	2.281	2.012	97.6	1.748	212	15
	Ar ₂ amid ^m	N	2.277	2.015	97.6	1.746	211	15
	(ArN) ₂ Py ⁿ	N	2.276	2.013	97.6	1.744	208	8
	Mes ₂ amid ^o	N	2.275	2.000	97.7	1.740	212	16
	Ar ₂ (Me)amid ^p	N	2.246	1.983	97.2	1.739	206	8
	Ar ₂ guanid ^q	N	2.268	2.018	97.7	1.729	210	4
	Ar ₂ (Me ₂ pip)amid ^r	N	2.242	2.007	97.6	1.706	206	-1

^aVer figura 6.6 para las definiciones. ^bTodas las distancias en Å, los ángulos en grados, las frecuencias en cm⁻¹. ^cAr = C₆H₃Pr₂; Ar^l = 2,6-C₆H₃Me₂; Ar² = C₆H₂Pr; Ar³ = 2,6-C₆H₃Et₂. ^dRefcodes de la CSD: vitfou;² esiyumj;²⁹ fpazboi;¹ gsiyniy;²⁹ hsiyneu;²⁹ isiyraq;²⁹ ivufvic;⁴ khogkoe;³⁰ lxopfis01;¹⁷ mxopfue;³¹ ntipfab;³² oxopfeo;³¹ pxopfof;³¹ qkuhjaz;³³ rwistoj.¹⁹

Tabla 6.3. Parámetros geométricos experimentales^a para complejos Cr₂L₂ con enlace quintuple con ligandos X-donadores, y el número de átomos intermedios n entre los dos donadores.^b

6.4. Ligandos puente alternativos

Para explorar las posibilidades de cubrir un intervalo más amplio de distancias de enlace Cr-Cr en complejos con enlace quintuple, hemos elegido un grupo de ligandos puente alternativos (figura 6.8) teniendo en cuenta sus distancias de bocado,³⁴ con el fin de variar: (a) el número de átomos intermedios entre los dos donadores, desde 0 a 3 (experimentalmente sólo se han incorporado uno o dos átomos espaciadores hasta ahora), (b) la topología del ligando, de tal manera que fuerce una variación mucho mayor del ángulo de aleta ω y de la asimetría angular ($\lambda_1-\lambda_2$) que en los complejos conocidos hasta ahora, (c) el número de ligandos bidentados, en sistemas Cr₂L₂, Cr₂L₃ y Cr₂L₄, y (d) el efecto de utilizar un grupo diferente de átomos donadores. Las abreviaciones utilizadas para los ligandos en este capítulo se dan en la figura 6.8 en orden creciente de átomos intermedios

entre los dos donadores: con $n = 0$, piridazina (Pdz); con $n = 1$, amidinato⁻, piridilamidinato (AmPy⁻), diamidofosfonato (NPN⁻) y formiato⁻; con $n = 2$, 1,4-diazadieno y su monoanión (DadR y DadR⁻), o-benzoquinonadiimina (NBzN), dioximato (dgH⁻), bisimidazol (BiIm), benzobipirrolato (BzBipyr²⁻), fluorenona y 1,8-diazabifenileno (DaBiph); y con $n = 3$, 1,3-dicetiminato (NacNac⁻).

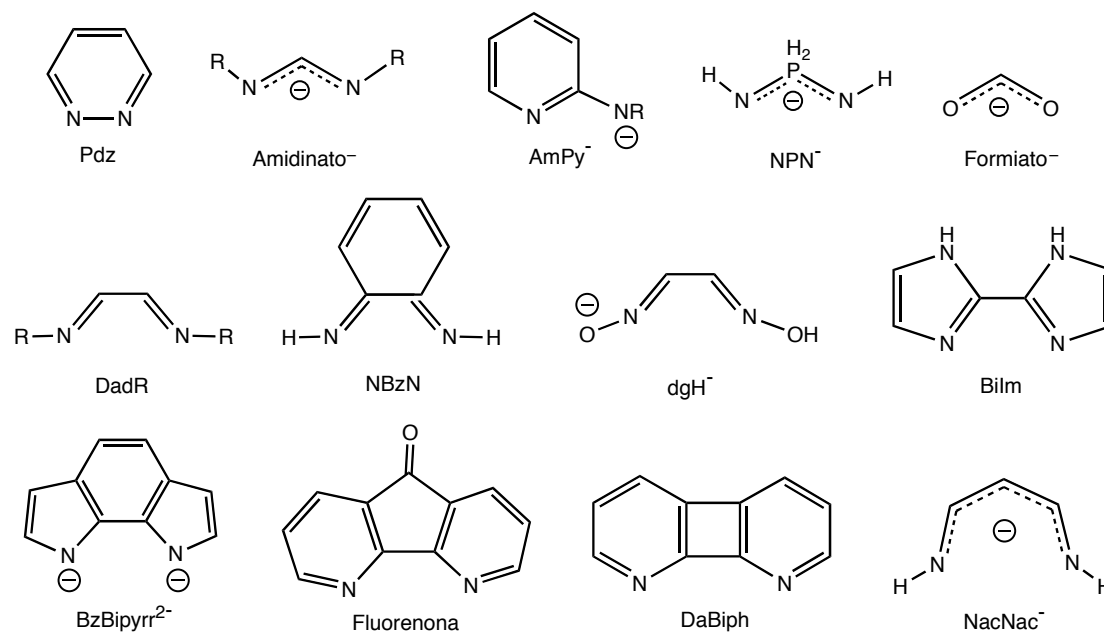


Figura 6.8. Ligandos utilizados para una exploración computacional de complejos con enlace quintuple Cr-Cr.

n	L ^c	d	i	Cr-X	α	Cr-Cr	$\lambda_1-\lambda_2$	ω	$\nu_{\text{Cr-Cr}}$
3	NacNac ⁻	3.161	3.569	1.920	109.9	1.851	-41.5	175	557
2	*DadH ⁻	2.819	3.707	1.927	105.9	1.762	-16.0	190	595
	DadAr ⁻	2.914	3.755	1.957	106.4	1.774	-11.4	193	541
	*NBzN	2.792	3.779	1.959	105.3	1.760	-21.8	189	583
	dgH ⁻	2.838	3.790	1.970	105.9	1.758	-21.5	186	555
	*DadH	2.819	3.861	2.004	105.6	1.743	-17.6	190	577
	BzBipyr ²⁻	3.095	3.863	2.051	109.6	1.716	9.8	203	591
	fluorenona	3.071	3.610	2.074	109.2	1.710	-4.3	190	586
	BiIm	2.930	3.898	2.043	107.4	1.708	-4.9	197	605
	DaBiph	3.379	3.939	2.140	113.1	1.703	28.2	205	539
	*amid ⁻	2.279	3.985	2.012	97.9	1.726	18.0	214	608
	Ar ₂ amid ^{-d}	2.299	4.004	2.022	98.2	1.724	14.7	209	614
	Ar ¹ ₂ guanid ^{-c}	2.298	4.049	2.046	98.2	1.712	5.7	208	629
	Ar ₂ AmPy ^{-f}	2.322	3.989	2.013	98.4	1.724	13.0	209	610
	NPN	2.626	3.998	2.051	102.9	1.707			622
	*PdZ	1.371	4.285	2.148	85.7	1.692	51.0	240	630

^aVer figura 6.6 para las definiciones. ^bTodas las distancias en Å, los ángulos en grados, las frecuencias en cm⁻¹. ^cAr = 2,6-C₆H₂Me₃; Ar¹ = 2,6-C₆H₃Pr₂; para el resto de abreviaturas ver figura 6.8. Los compuestos marcados con un asterisco han sido objeto de un análisis detallado de la composición de sus OM_s enlazantes metal-metal. ^dRefcodes de la CSD de las estructuras experimentales correspondientes: xopfeo,³¹ kuhjaz,³³ fhogkoe.³⁰

Tabla 6.4. Parámetros geométricos^a calculados (BLYP) y frecuencias de tensión para complejos Cr₂L₂ con los ligandos que se muestran en la figura 6.8, ordenados de acuerdo al número de átomos intermedios n entre los dos donadores.^b

Los resultados de nuestros cálculos sobre este grupo de complejos están resumidos en la tabla 6.4. La concordancia entre las estructuras calculadas (tabla 6.4) y las experimentales (tabla 6.3) –cuando estaban disponibles– es excelente, con desviaciones más pequeñas que 2° en el ángulo α y 0.03 Å en la distancia Cr-Cr. Se ha escogido el funcional BLYP debido a su mejor concordancia con los datos experimentales respecto a otros funcionales probados. Un gráfico de las distancias de enlace Cr-Cr calculadas en función del ángulo de enlace Cr-Cr-X α (figura 6.9) nos permite obtener una primera perspectiva de la variabilidad en el enlace y la geometría dentro de esta familia de compuestos. Primero observamos que el intervalo de distancias de enlace Cr-Cr esperadas, 1.69-1.85 Å, puede aumentar ligeramente los valores conocidos hasta ahora para compuestos con ligandos N-

donadores (1.71-1.84 Å, figura 6.1). En segundo lugar, los datos se organizan más o menos de acuerdo a los valores de la distancia de bocado d , siguiendo la ecuación 6.1, y la dispersión de puntos con diferentes valores de α pero distancias Cr-Cr similares puede atribuirse a diferencias en sus valores de d . Por último, parece que un mayor número de átomos de carbono intermedios aumenta el ángulo de enlace y la distancia Cr-Cr, aunque no hay una correlación clara.

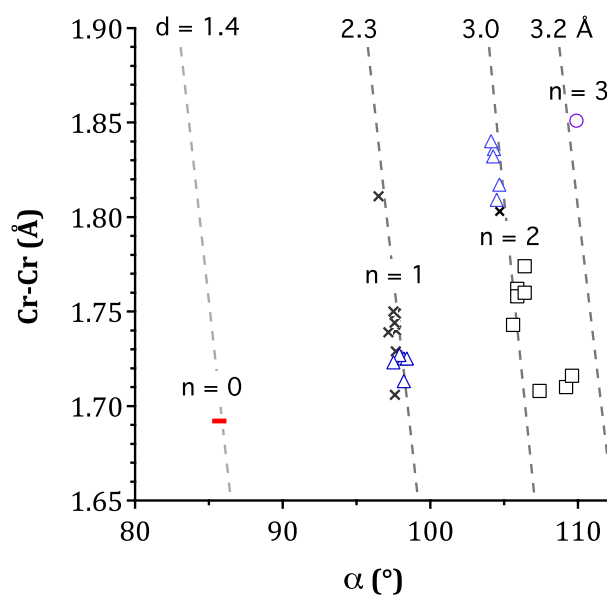


Figura 6.9. Distancias de enlace Cr-Cr calculadas (BLYP) como función del ángulo de enlace Cr-Cr-N α , clasificadas por el número de átomos intermedios entre los dos donadores, $n = 0$ (barras), 1 (triángulos), 2 (cuadrados), 3 (círculos). Las líneas de trazos corresponden a la ecuación 6.1 para las distancias de bocado d indicadas en la parte superior, también se muestran los datos experimentales para comparar (cruces).

La comparación de los diferentes modelos computacionales con $n = 2$ revela que el grupo de estructuras con distancias Cr-Cr más cortas tienen asimetrías angulares $\lambda_1 - \lambda_2$ positivas en el intervalo 4-28°, mientras que las que tienen distancias Cr-Cr más largas tienen valores negativos, entre -11 y -22°. Si representamos las distancias Cr-Cr calculadas y experimentales en función del parámetro de asimetría angular $\lambda_1 - \lambda_2$ (figura 6.10a) encontramos que la asimetría angular depende fuertemente de la topología del ligando, pero una correlación clara justifica parte de la variabilidad en las distancias de enlace. El punto que se desvía más de la tendencia general (no representado en la figura 6.10a) corresponde al único compuesto con ligandos axiales adicionales, $[\text{Cr}_2(\text{amidinato})_2(\text{thf})_2]$,³² que presenta una distancia Cr-Cr mucho más larga (1.81 Å) que otros complejos con asimetrías similares ($\lambda_1 - \lambda_2 = 15^\circ$).

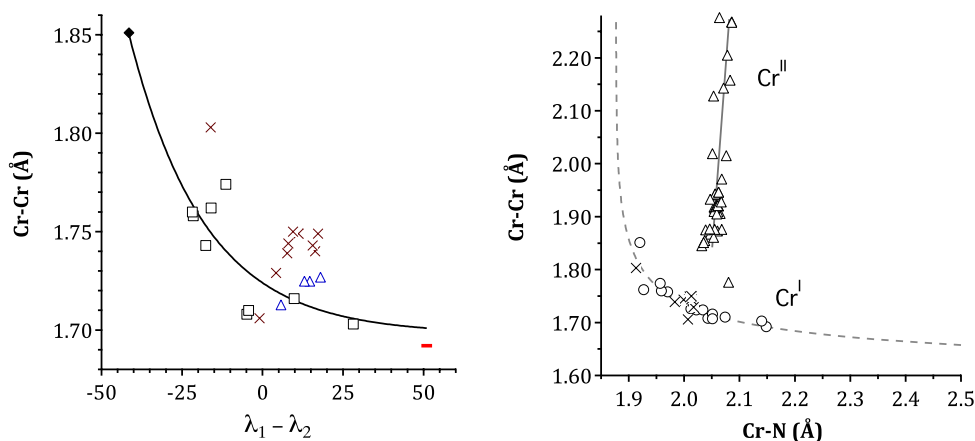


Figura 6.10. (a) Distancias de enlace Cr-Cr calculadas (símbolos como en la figura 6.9) y experimentales (cruces) en función de la asimetría angular de los pares solitarios, $\lambda_1 - \lambda_2$, para complejos de Cr(I) con enlaces quintuples y variando el número de átomos intermedios entre los dos donadores. (b) Relación entre las distancias de enlace Cr-N y de enlace quintuple Cr-Cr en las estructuras optimizadas (círculos) y experimentales (cruces), y datos experimentales para los análogos con enlace cuádruple (triángulos).

Al mismo tiempo, observamos que se encuentra la tendencia opuesta para las distancias de enlace Cr-N, que aumentan de forma más o menos lineal conforme la asimetría angular se hace más positiva. Es fácil llegar a la conclusión de que existe una compensación entre los enlaces Cr-N y Cr-Cr: una asimetría angular negativa elevada favorece enlaces Cr-N más fuertes a expensas de debilitar el enlace Cr-Cr, mientras que una asimetría angular positiva elevada resulta en enlaces Cr-N más débiles, fortaleciendo asintóticamente el enlace Cr-Cr, que puede alcanzar distancias cercanas a las del catión Cr_2^{2+} (1.600 Å al nivel computacional usado en este capítulo). La correlación entre las dos distancias de enlace, vistas en la figura 6.10b, presenta un comportamiento completamente diferente a la de los análogos de Cr^{II} con enlace cuádruple.

La pobre correlación entre la asimetría angular y la distancia Cr-Cr (figura 6.10a), es debida probablemente a que la fuerza del enlace Cr-N depende también del grado de localización del par solitario en el átomo de N. De hecho, se encuentra una correlación lineal excelente entre α y la distancia de enlace Cr-N para las estructuras calculadas si se descartan los ligandos aromáticos (fluorenona, BiIm, BzBipyrr²⁻ y DaBiph), que se desvían fuertemente del comportamiento general y los datos experimentales disponibles siguen la misma tendencia. Hay que destacar que los datos de las estructuras experimentales también encajan muy bien dentro de la tendencia encontrada para las estructuras calculadas, con la excepción del ya mencionado complejo amidinato con dos moléculas de thf coordinadas en posiciones axiales. La correlación exponencial encontrada significa que

las distancias del enlace Cr-N varían poco en compuestos con distancias Cr-Cr largas, pero que son muy sensibles a pequeñas variaciones en distancias Cr-Cr más cortas que ca. 1.72 Å. También es interesante ver que la relación entre las dos distancias de enlace sigue aparentemente la tendencia opuesta para los complejos con enlaces cuádruples (figura 6.10b), en los que pequeños incrementos en las distancias Cr-N están asociados con incrementos grandes de la distancia de enlace Cr-Cr.

Dado el aparente acortamiento de la distancia de enlace Cr-Cr conforme el tamaño del anillo Cr_2L disminuye (i.e, conforme n disminuye), es natural preguntarse qué pasará cuando utilicemos un único átomo puente. Extrapolando a un esqueleto puente todavía más pequeño, podemos considerar complejos con un solo átomo puente Cr_2X_2 (X = amiduro, haluro), algunos de los cuales han sido estudiados anteriormente con detalle por Merino y colaboradores,¹⁸ quienes encontraron una distancia Cr-Cr de 1.69 Å para la molécula Cr_2Br_2 . Con la metodología utilizada en este capítulo, hemos encontrado un mínimo a distancias un poco más cortas de 1.662, 1.661 y 1.659 Å para $\text{X} = \text{NH}_2$, Br y Cl, respectivamente (frecuencias de tensión a 758, 722 y 732 cm^{-1}). Se ha encontrado que el complejo con puente fluoruro análogo no es un mínimo, que corresponde más bien a una molécula F-Cr-Cr-F lineal con una distancia Cr-Cr todavía más corta de 1.612 Å y un modo de vibración de tensión a 917 cm^{-1} . Estas distancias se acercan al límite de 1.600 Å calculado para un ion Cr_2^{2+} independiente. Además, observamos que los intervalos de distancias Cr-Cr y ángulos de enlace Cr-Cr-L calculados para complejos con ligandos de diferentes tamaños, incluyendo los Cr_2X_2 , muestran una dependencia suave en el número de enlaces intermedios entre los dos átomos puente donadores, con la excepción de ligando más grande analizado (NacNac^-). Este hecho proporciona una confirmación adicional de que en el ligando NacNac^- aparece un desajuste orbital, calibrado por el parámetro de asimetría negativo elevado ($\lambda_1-\lambda_2$, tabla 6.4), que representa un enlace Cr-Cr más pobre del que podría esperarse por las consideraciones geométricas.

6.5. Análisis orbital

Para aclarar las razones orbitales de la compensación entre los enlaces metal-ligando y metal-metal en los complejos Cr_2L_2 , nos centramos en las nueve combinaciones adaptadas a la simetría de los orbitales atómicos del metal implicados en el enlace M-L y M-M, sin tener en cuenta la hibridación de los orbitales d en una primera aproximación (figura 6.11). Cuatro de estas combinaciones, que consisten en orbitales s y p vacíos, están

implicadas en el enlace metal-ligando como orbitales aceptores con una hibridación formal sp (para fragmentos CrL_2 lineales) o sp^2 (para fragmentos doblados). Dos combinaciones de orbitales p (b_{2u} y b_{3g} , no se muestran en la figura 6.11) están vacías y disponibles solo para donación π de los ligandos. Los cinco OMs con contribuciones mayoritarias de orbital d , doblemente ocupados en los compuestos de cromo(I), representan las componentes σ , π y δ del enlace quintuple.

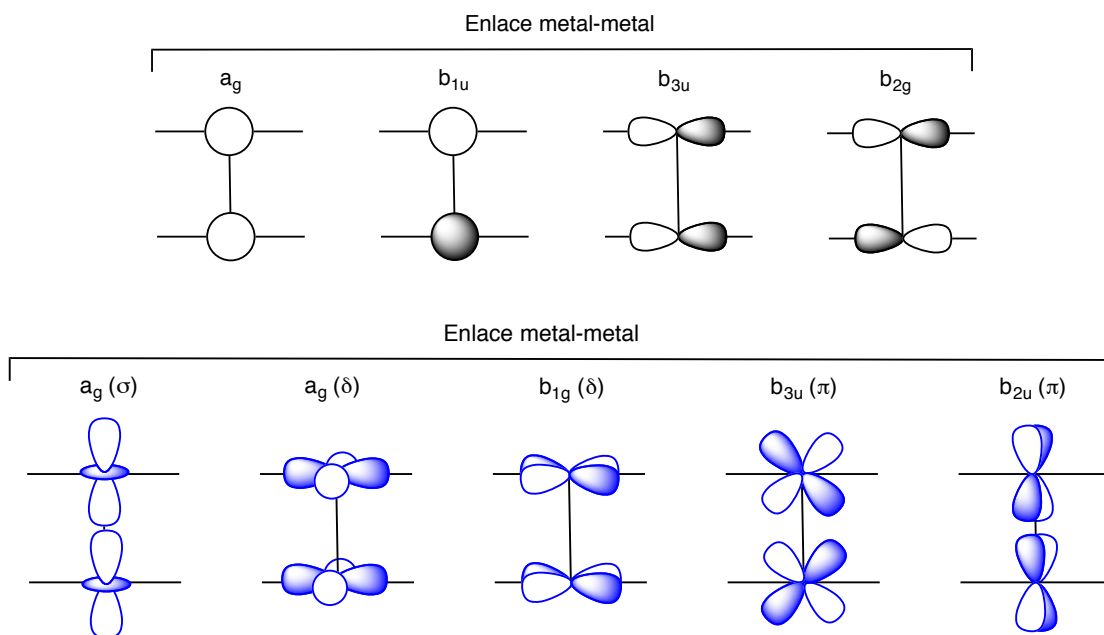


Figura 6.11. Combinaciones adaptadas a la simetría D_{2h} de los orbitales atómicos del metal que participan en el enlace metal-ligando y metal-metal en un complejo Cr_2L_2 con enlace quintuple, sin tener en cuenta la hibridación. Los cinco orbitales del bloque d están doblemente ocupados.

Dado que hay cuatro orbitales con contribuciones mayoritarias del metal de simetría A_g (los tres que se muestran en la figura 6.11 y la combinación enlazante de los orbitales atómicos p_z), pueden hibridarse de tal manera que consigan la máxima estabilidad de los OMs de tipo d ocupados por la reducción de los lóbulos orientados hacia los ligandos y haciéndolos menos antienlazantes.³⁵ Al mismo tiempo, la mezcla de orbitales $4s$ y $4p$ con los orbitales enlazantes σ , π y δ Cr-Cr de la misma simetría refuerza el enlace metal-metal, como se muestra en la figura 6.12. Vale la pena señalar que el OM $a_g(\delta)$ adquiere carácter σ enlazante por hibridación. Además, el carácter enlazante metal-metal del $b_{3u}(\pi)$ se mejora mediante la hibridación con un orbital p . En cuanto al orbital $b_{2u}(\pi)$, su hibridación que mejora el enlace implica un OM de tipo π que no está implicado en el enlace σ con los ligandos debido a sus propiedades nodales. Por lo tanto, se puede esperar

que este orbital sea insensible a cambios en el ángulo de enlace Cr-Cr-L. Un razonamiento similar se aplica al OM $b_{1g}(\delta)$ (figura 6.11).

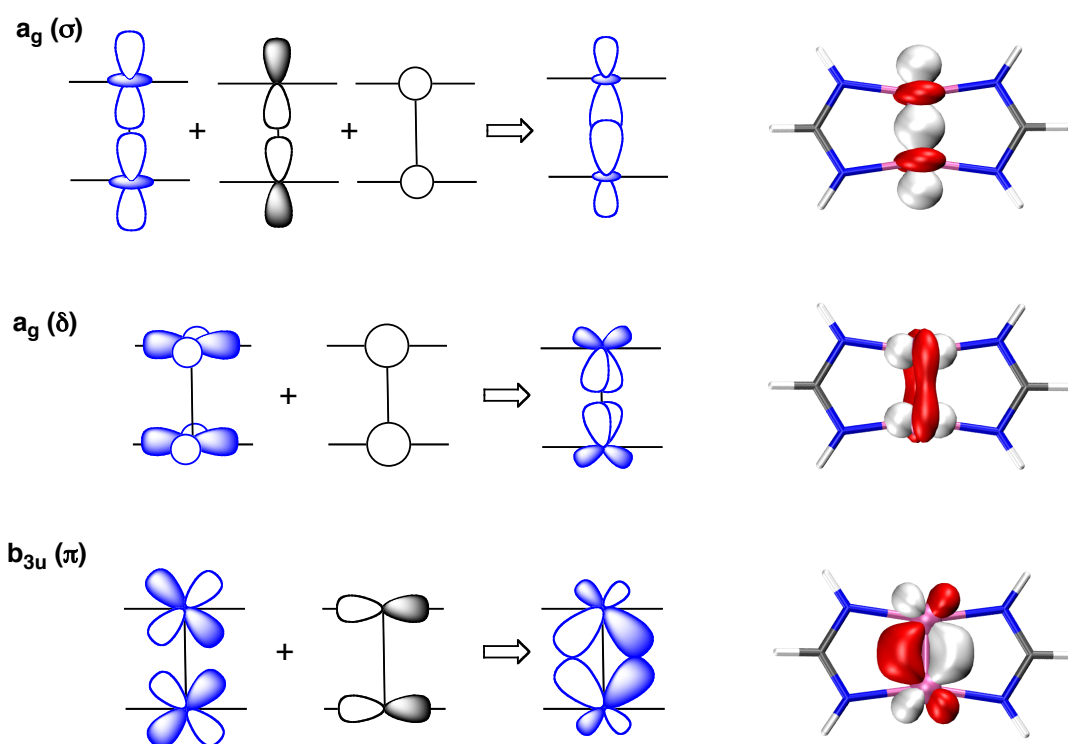


Figura 6.12. Representación esquemática de la hibridación de los orbitales moleculares Cr-Cr enlazantes del bloque d (azul) con los orbitales s y p del metal (negro) para complejos Cr_2L_2 , y representaciones de las isosuperficies de los orbitales correspondientes tal y como se han obtenido de los cálculos DFT en $[\text{Cr}_2(\text{amidinato})_2]$.

Se ha realizado un análisis detallado de la composición de los OMs enlazantes metal-metal en el modelo $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ para varios ángulos Cr-Cr-N (con el resto de la molécula optimizada) y del conjunto de complejos calculados con ligandos que tienen diferentes números de espaciadores entre los dos átomos donadores, con los correspondientes ángulos de enlace Cr-Cr-L, las distancias de enlace Cr-Cr y las distancias de enlace Cr-L (compuestos marcados con un asterisco en la tabla 6.4). Los esquemas de hibridación que acabamos de mencionar quedan demostrados con este análisis, revelando una fuerte hibridación del OM $a_g(\delta)$ en los complejos con ligandos puente de diferente topología, con una participación del orbital 4s del cromo del 9-16%, que introduce un carácter σ enlazante significativo como se muestra en la figura 6.12 y descrito previamente por Landis y Weinhold.³⁶

Además, un estudio del efecto del ángulo de enlace Cr-Cr-N en el modelo $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ muestra una fuerte influencia sobre el alcance de esas hibridaciones (figura 6.13a). En el caso de los OMs $a_g(\sigma)$ y $b_{3u}(\pi)$, la hibridación aumenta al aumentar el ángulo de enlace (i.e, un efecto de piramidalización positivo), según lo establecido anteriormente para sistemas con enlace cuádruple.²⁴⁻²⁵ Sin embargo, la hibridación del OM $a_g(\delta)$ presenta un fuerte efecto de piramidalización negativo en todo el intervalo de ángulos de enlace examinados. Es importante recordar que los orbitales 4s y 4p están implicados en el enlace Cr-N a través de una hibridación formal sp^2 . En consecuencia, el aumento de la hibridación de los OMs de tipo d por la mezcla en el 4s y el 4p debilita la interacción enlazante de éste último con los átomos donadores, lo que explica el efecto de compensación de las distancias de enlace Cr-Cr y Cr-N.

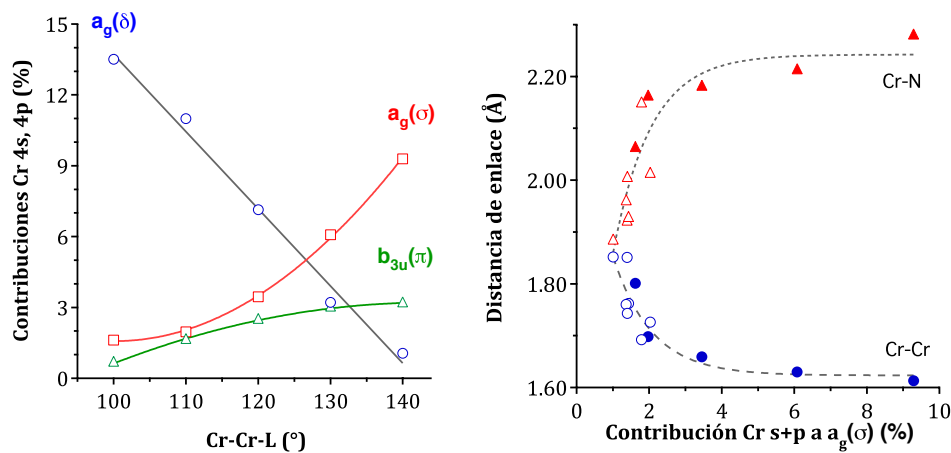


Figura 6.13. (a) Efecto del ángulo de enlace Cr-Cr-L sobre la hibridación de los OMs enlazantes Cr-Cr que se muestran en la figura 6.12 para el complejo modelo $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. (b) Relaciones entre las distancias de enlace calculadas Cr-Cr (círculos) y Cr-N (triángulos) y las contribuciones de los orbitales 4s y 4p del Cr al OM $a_g(\sigma)$ enlazante en el complejo modelo a distintos ángulos de enlace (símbolos rellenos) y en los compuestos marcados con un asterisco en la tabla 6.4 (símbolos vacíos).

Nuestro análisis de compuestos con ligandos puente ha demostrado varios efectos diferentes, y no se puede establecer ninguna correlación sencilla para ellos que implique el ángulo de Cr-Cr-N. Sin embargo, todavía puede verse que el grado de hibridación del orbital $a_g(\sigma)$ juega un papel importante en los enlaces Cr-Cr y Cr-N (figura 6.13b), ya que el primero es reforzado y el último debilitado conforme aumenta el grado de hibridación. Tal hibridación consiste en contribuciones similares de orbitales atómicos 4s y 4p, convirtiéndose en su mayor parte en 4p a ángulos pequeños. Incluso en aquellos casos en los que la contribución de los orbitales atómicos 4p del metal al OM $a_g(\sigma)$ es más bien

pequeña, es suficiente para inducir una hibridación no despreciable de los orbitales z^2 y afectar fuertemente la fuerza del enlace metal-ligando y metal-metal. En otras palabras, a ángulos de enlace pequeños el enlace Cr-Cr se fortalece a expensas de debilitar los enlaces Cr-N y viceversa. Esta conclusión se ve confirmada por una buena correlación entre las distancias de enlace Cr-Cr y Cr-N, como se ha visto anteriormente para las estructuras experimentales (figura 6.10b).

Ya se había observado anteriormente una competencia entre el enlace δ Cr-Cr y Cr-N por Gagliardi.¹⁴ Nuestro análisis, sin embargo, va más allá incluyendo la dependencia angular de las componentes σ , π y δ del enlace quintuple y estableciendo el papel de la mezcla de 4s y 4p en los OMs que son mayoritariamente 3d, que combina efectos de piramidalización σ y π positivos con un efecto δ negativo. El efecto de piramidalización negativo del orbital δ puede ayudar a explicar la dependencia general mucho menos clara en la piramidalización de las distancias de los enlaces quintuples Cr-Cr, así como el intervalo más estrecho de distancias Cr-Cr comparado con el de los enlaces cuádruples (ver figura 6.5b).

A pesar de la diferente topología y características donadoras de los ligandos arilo en los compuestos de Power (figura 6.1a), la hibridación de los orbitales atómicos en el Cr_2^{2+} debe seguir las mismas reglas deducidas para los ligandos N-donadores, ya que está claro que la interacción del areno lateral con el átomo de Cr consiste precisamente en una coordinación π ³⁷ que da lugar a un entorno de coordinación CrL_2 similar para cada átomo de cromo. Las distancias Cr-Cr y Cr-C promedio varían poco entre las estructuras conocidas de esta familia, pero el hecho de que presenten distancias de enlace Cr-Cr mayores que en complejos con ligandos N-donadores es coherente con el carácter más covalente de los enlaces Cr-C que deben dar cuenta de las menores contribuciones del metal y, en consecuencia, de los enlaces Cr-Cr más débiles.

6.6. Número de ligandos puente y elección de los átomos donadores

Hemos pensado que el uso de átomos donadores más electronegativos que el nitrógeno puede resultar en una localización mayor de los OMs enlazantes Cr-Cr en los átomos de cromo. Por lo tanto, hemos sustituido los ligandos amidinato por un O-donador topológicamente equivalente, el anión formiato. Al mismo tiempo, hemos analizado con estos dos ligandos el efecto que tiene el número de ligandos sobre la distancia Cr-Cr comparando los complejos Cr_2L_2 , Cr_2L_3 y Cr_2L_4 . Por otra parte, para poner

a prueba la importancia de la congestión estérica, hemos utilizado dos versiones del ligando amidinato, con hidrógeno o con grupos xililo unidos a los átomos N-donadores.

L_n	d	α	Cr-X	Cr-Cr	ν_{Cr-Cr}	ref.
amid ₂	2.279	2.012	97.9	1.726	608	
(Ar ₂ amid) ₂	2.299	2.022	98.2	1.724	614	
Ar ₂ AmPy ₂	2.322	2.013	98.4	1.724	610	
Ar ₂ AmPy ₂ exp.	2.285	2.013	97.6	1.749		30
formiato ₂	2.245	1.994	97.5	1.722	615	
amid ₃	2.289	2.054	97.5	1.754	548	
(Ar ₂ amid) ₃	2.333	2.135	98.0	1.730	554	
(Ar ₂ amid) ₃ exp.	2.306	2.091	97.6	1.740		5
formiato ₃	2.260	2.094	97.4	1.722	594	
formiato ₄	2.287	2.105	95.2	1.898	455	

^aTodas las distancias en Å, los ángulos en grados, las frecuencias en cm⁻¹.

Tabla 6.5. Parámetros geométricos calculados (BLYP) y frecuencias de tensión para complejos Cr₂L_n ($n = 2-4$) con ligandos N- y O-donadores topológicamente equivalentes.^a

Los resultados se muestran en la tabla 6.5. Los parámetros geométricos y vibracionales para los complejos con ligandos amidinato y formiato son bastante parecidos, en concordancia con las orientaciones similares de los pares solitarios y las distancias de bocado (figura 6.7 y tabla 6.2). Los resultados también son similares para sistemas con dos o tres ligandos puente (vide infra), en concordancia con el comportamiento experimental de los complejos con dos y tres amidinato puente.^{5,30} Sin embargo, la incorporación de un cuarto ligando puente da lugar a un alargamiento del enlace Cr-Cr con ambos ligandos, que atribuimos a la implicación de uno de los orbitales δ enlazantes en el enlace metal-ligando. Por el contrario, los complejos con tres ligandos puente pueden usar los orbitales p del metal vacíos que no están directamente involucrados en el caso del Cr₂L₂, y la incorporación de un tercer ligando puente no parece acompañar a una pérdida significativa de enlace metal-metal. Se puede observar que, en contra de nuestras expectativas, la mayor electronegatividad de los átomos donadores en los complejos formiato comparada con la de los N-donadores en los compuestos amidinato no parece tener un efecto significativo en la fuerza de los enlaces quintuples Cr-Cr.

6.7. Ligandos quelatantes

Entre todos los compuestos analizados hemos visto que la distancia más corta calculada corresponde a la molécula Cr_2F_2 con ligandos únicamente en posiciones axiales, y estos complejos con ligandos terminales exhiben distancias Cr-Cr más cortas que aquellos con ligandos puente. Por tanto, hemos analizado un enfoque alternativo que consiste en la disposición de ligandos bi o tridentados en un modo terminal en lugar de puente, como en un extensor pectoral (figura 6.14). Puede que no sea tan fácil sintetizar complejos con enlace quintuple con este tipo de geometrías, aunque puedan ser mínimos de energía en nuestros cálculos, pero es probable que se puedan desarrollar estrategias de síntesis adecuadas. Mediante el uso de ligandos con ángulos de bocado pequeños, se podría forzar ángulos α grandes y aprovechar el efecto de piramidalización probado para ligandos monodentados, evitando al mismo tiempo la dependencia geométrica entre α y la distancia Cr-Cr impuesta por los ligandos puente.

Como ejemplos de ligandos tridentados quelatantes hemos elegido los conocidos trispirazollilborato (Tp) y triazaciclonoanano (tacn), así como el anillo ciclopentadienuro (Cp), en el que tres «pares solitarios» están próximos, haciéndolo equivalente a un ligando tridentado con un ángulo de bocado muy pequeño³⁴ que podría favorecer un enlace metal-metal fuerte. La topología de un complejo con enlace metal-metal que contiene dos anillos Cp no es tan extraña, dado que aparece en el primer compuesto con un enlace $\text{Zn}^{\text{I}}\text{-Zn}^{\text{I}}$, $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$,³⁸ y otros análogos posteriores.³⁹

	Cr-X	α	Cr-Cr	$\nu_{\text{Cr-Cr}}$
$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	2.170	116.2	1.672	628
$[\text{Cr}_2(\text{NacNac})_2]$	2.020	130.2	1.664	668
$[\text{Cr}_2(\text{DadH})_2]$	1.983	134.6	1.680	700
$[\text{Cr}_2(\text{amidinato})_2], S = 0$	2.138	148.0	1.619	829
$[\text{Cr}_2(\text{amidinato})_2], S = 4$	2.029	122.6	2.793	166
	2.200	164.4		
$[\text{Cr}_2(\text{Ph}_2\text{amidinato})_2], S = 0$	2.142	148.0	1.621	829
$[\text{Cr}_2(\text{Ph}_2\text{amidinato})_2], S = 4$	2.06-2.20	126-153	2.782	229
$[\text{Cr}_2(\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{guanidinato})_2], S = 0^f$	2.098	146	1.624	821
$[\text{Cr}_2(\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{guanidinato})_2], S = 4^f$	2.08	141	2.721	260
$[\text{Cr}_2(\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{guanidinato})_2],^{19} \text{exp.}$	2.040	147.0	2.652	
$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_6]^{2+d}$	2.291	120.4	1.637	744
$[\text{Cr}_2\text{Tp}_2]^d$	2.136	124.9	1.657	678
$[\text{Cr}_2(\text{tacn})_2]^{2+}$	2.244	132.2	1.635	778
$[\text{Cr}_2\text{Cp}_2]^e$	2.335	148 ^b	1.629	810 ^c

^aTodas las distancias en Å, los ángulos en grados, las frecuencias en cm^{-1} . ^bEl ángulo efectivo α para el Cp considerado como un ligando quelatante tridentado ha sido obtenido del tamaño del anillo y de las distancias de enlace Cr-C promedio³⁴ y es comparable al ya deducido para una amplia muestra de estructuras (10.000 datos) con anillos $\eta^5\text{-Cp}$ (145°). ^cUna frecuencia imaginaria de -2 cm^{-1} corresponde a la rotación de un anillo Cp relativo al otro. ^dConformación alternada. ^eConformación eclipsada. ^fDispersión incluida.

Tabla 6.6. Parámetros geométricos calculados (BLYP) y frecuencias de tensión para los complejos Cr_2L_2 con ligandos quelatantes bi y tridentados.^a

Algunos parámetros geométricos y de enlace se dan en la tabla 6.6, junto a los de los complejos análogos con ligandos monodentados NH_3 para comparar. Podemos ver que los ligandos quelatantes bi o tridentados imponen ángulos de piramidalización más grandes que los obtenidos con ligandos monodentados; por lo tanto se prevé que las distancias Cr-Cr, claramente afectadas por el ángulo de enlace, sean más cortas que las caracterizadas experimentalmente hasta ahora. En consecuencia, se prevén frecuencias de tensión Cr-Cr más elevadas. El compuesto con un ligando α -diiminato (DadH⁻) (figura 6.14) prefiere una coordinación lateral, probablemente dejando espacio para sustituyentes relativamente voluminosos en los átomos de N para proporcionar protección estérica al enlace Cr-Cr sin introducir repulsiones intensas ligando-ligando.

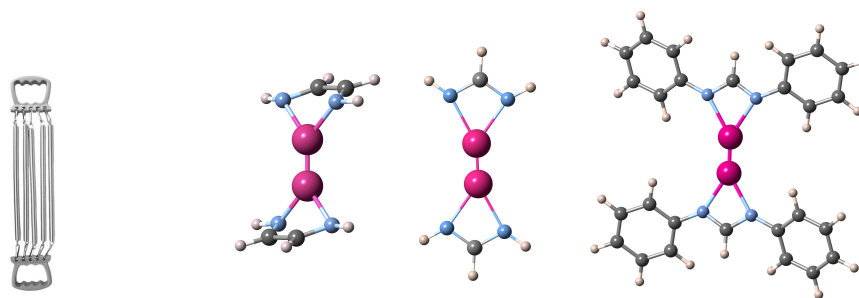


Figura 6.14. Topología de extensor pectoral encontrada en las estructuras optimizadas de (de izquierda a derecha) $[\text{Cr}_2(\text{DadH})_2]$, $[\text{Cr}_2(\text{amidinato})_2]$ y $[\text{Cr}_2(\text{Ph}_2\text{-amidinato})_2]$ con ligandos quelatantes en el estado de spin singlete.

Uno de estos compuestos ya ha sido obtenido experimentalmente por Kempe y colaboradores, con dos ligandos guanidinato que contienen grupos $(\text{Pr})_2\text{Ph}$ voluminosos en los átomos de N donadores,¹⁹ y vale la pena comparar la estructura publicada con los resultados de nuestros cálculos en complejos con amidinato, amidinato sustituido con grupos fenilo o ligando guanidinato sustituido con $(\text{Pr})_2\text{Ph}$. En el caso de este último complejo, hemos introducido correcciones de dispersión en nuestros cálculos para calibrar mejor las interacciones de van der Waals débilmente atractivas que afectan a los grupos isopropil de los dos ligandos.⁴⁰⁻⁴¹ En nuestros cálculos de estos tres complejos en su estado singlete que es compatible con un enlace quintuple Cr-Cr, se predicen distancias de alrededor de 1.62 Å, mientras que la distancia de enlace experimental es 2.65 Å. Sin embargo, los cálculos para el estado de spin alto ($S = 4$), correspondiente a un enlace Cr-Cr sencillo formal y una configuración electrónica $\sigma^2\pi^2\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}$, predicen también una distancia larga (2.72-2.79 Å). En el caso de los complejos con guanidinato voluminosos, los cálculos dan como resultado que el estado singlete se encuentra 17.8 kcal.mol⁻¹ por debajo del estado de spin $S = 4$. En conjunto, estos resultados son coherentes con la larga distancia experimental encontrada a 193 K y con un momento magnético que decrece con la disminución de la temperatura, aproximándose a cero a baja temperatura.¹⁹ La posible existencia de un comportamiento de transición de spin y los cambios estructurales asociados en este compuesto, merecen sin duda una mayor atención tanto desde el punto de vista experimental como teórico.

6.8. Conclusiones

Nuestros cálculos en sencillos complejos modelo de cromo(I) con ligandos monodentados indican que estas moléculas hipotéticas muestran una correlación entre el ángulo de enlace (α) y la distancia de enlace, y las geometrías optimizadas sugieren que pueden alcanzarse distancias Cr-Cr más cortas que las conocidas actualmente. Al parecer, enlaces cromo-ligando más covalentes dan como resultado enlaces Cr-Cr más largos.

En complejos Cr_2L_2 con ligandos puente N-donadores relativamente rígidos, la relación lineal entre el ángulo de enlace α y la distancia de enlace Cr-Cr viene determinada por la distancia de bocado $\text{N}\cdots\text{N}$ más o menos constante y las distancias de enlace Cr-N, y ambos parámetros de enlace se pueden ajustar a los requisitos estéricos de los sustituyentes. Para ligandos con un esqueleto RNCNR, la misma correlación organiza los datos estructurales tanto en complejos de cromo(II) con enlace cuádruple y complejos de cromo(I) con enlace quíntuple. Un efecto más importante está asociado con cambios en la orientación de los pares solitarios, y con cambios en el grado de localización de los mismos determinado por modificaciones del esqueleto del ligando. Estos efectos se hacen evidentes por una fuerte dependencia de la distancia de enlace Cr-Cr respecto del grado de asimetría angular de los dos ángulos de enlace Cr-N-R en el átomo donador (el resultado directo de una orientación inapropiada del orbital del par solitario) y por una correlación inversa entre las distancias de enlace Cr-N y Cr-Cr.

Como consecuencia, las tendencias que acaban de analizarse pueden predecir distancias Cr-Cr en promedio más cortas usando un menor número de espaciadores entre los dos átomos donadores. De este modo, hemos podido predecir gracias a nuestros cálculos que un complejo de cromo(I) con una piridazina puente tiene una distancia Cr-Cr corta récord de 1.69 Å. Extrapolando a un esqueleto puente todavía más pequeño, los ligandos constituidos por un único átomo puente en complejos Cr_2X_2 (X = amida, haluro) favorecen distancias Cr-Cr todavía más cortas, en torno a 1.66 Å. En total, los complejos experimentales y calculados presentan una correlación exponencial inversa entre las distancias de enlace Cr-Cr y Cr-N.

Nuestro análisis orbital de complejos Cr_2L_4 con ligandos monodentados y complejos Cr_2L_2 con ligandos bidentados puente está de acuerdo con un modelo de enlace ideal que implica el uso de orbitales híbridos sp^2 en los átomos de cromo para el enlace Cr-N y de los cinco orbitales 3d para el enlace Cr-Cr.¹⁵ Sin embargo, la hibridación de los OMs del enlace metal-metal mediante la mezcla de orbitales 4s y 4p fortalece estos enlaces a

costa de debilitar los metal-ligando. Una hibridación de este tipo confiere un grado significativo de carácter de enlace σ Cr-Cr a un OM δ formalmente enlazante, lo que explica un segundo enlace « δ » más fuerte de lo esperado. La hibridación de estos OMs depende del ángulo de enlace Cr-L de dos formas distintas: mientras que las componentes σ y π aumentan su grado de hibridación al aumentar el ángulo de enlace (efecto de piramidalización positivo), la hibridación del orbital δ presenta un efecto de piramidalización negativo (i.e., disminuye al incrementar el ángulo de enlace). Este comportamiento orbital es diferente del que presentan los análogos de Cr(II) con enlace cuádruple con cuatro ligandos puente, Cr_2L_2 , con sólo efectos de piramidalización positivos σ y π , y puede explicar el intervalo mucho más estrecho de las distancias de enlace Cr-Cr encontrado para los enlaces quintuples.

La sustitución del N-donador por átomos de oxígeno más electronegativos no parece tener un efecto significativo sobre la distancia del enlace Cr-Cr ni sobre los parámetros vibracionales. Tampoco la presencia de sustituyentes arilo voluminosos en los átomos de N de los complejos Cr_2L_2 afectan al enlace Cr-Cr, pero en los análogos Cr_2L_3 con mayor congestión estérica los sustituyentes voluminosos favorecen una distancia Cr-N más larga y una distancia Cr-Cr más corta, coherente con el efecto de compensación encontrado entre estos dos tipos de enlaces. Se ha predicho que la adición de un cuarto ligando puente resulta en un debilitamiento significativo del enlace Cr-Cr, de acuerdo con la participación de uno de los orbitales δ en el enlace metal-ligando, a expensas de debilitar el enlace Cr-Cr.

Por último, hemos analizado una estrategia alternativa para fortalecer el enlace Cr-Cr, mediante la coordinación de ligandos bidentados o tridentados de manera quelatante en lugar de un modo puente. De esta manera, los grandes ángulos de enlace Cr-Cr-L forzados por ligandos con ángulos de bocado pequeños favorecen distancias de enlace Cr-Cr más bien cortas, acercándose a lo que parece ser un límite inferior de 1.60 Å. Se mantiene una buena correlación entre la distancia de enlace y la frecuencia de tensión para todas las estructuras calculadas, incluyendo todos los complejos puente y quelato (ver anexo 6.1). Estamos convencidos de que siguiendo estrategias de síntesis diferentes de las que se han utilizado hasta ahora aparecerán nuevas características estructurales y de reactividad en complejos con enlace quintuple en un futuro cercano.

6.9. Apéndice

Todas las optimizaciones se han obtenido a nivel DFT con el programa Gaussian 09.⁴² Se han probado diferentes funcionales híbridos, y se ha encontrado que el funcional de intercambio-correlación BLYP da los mejores resultados, con geometrías moleculares más cercanas a los datos experimentales. El análisis de las frecuencias vibracionales se ha hecho en las geometrías optimizadas y dentro de la aproximación armónica. Se ha utilizado la base TZVP⁴³ para todos los átomos. En los cálculos para $[\text{Cr}_2((i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{guanidinato})_2]$ se han introducido términos de dispersión empírica de Grimme utilizando el correspondiente funcional BLYP-D⁴⁴⁻⁴⁶ para calibrar mejor las interacciones interligando.

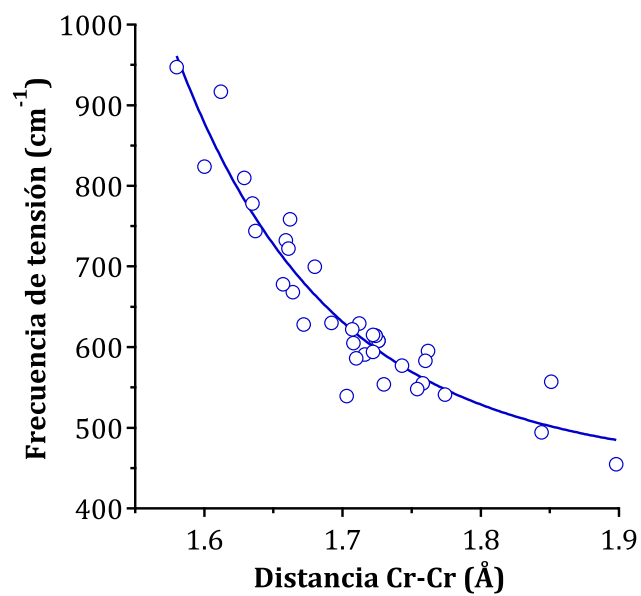
Anexo 6.1. Contribución de los OA s y p del metal y del ligando a los OMs enlazantes Cr-Cr del bloque d para una serie de modelos $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ parcialmente optimizados

α	Cr-Cr	Cr-N	$a_g(\sigma)$				$a_g(\delta)$				$b_{3u}(\pi)$		
			s(Cr)	p(Cr)	d(Cr)	N	s(Cr)	p(Cr)	d(Cr)	N	p(Cr)	d(Cr)	N
100	1.801	2.062	0.83	0.79	47.79	0.27	13.51	0.51	33.75	0.44	0.65	48.34	0.31
110	1.698	2.161	0.15	1.82	47.13	0.48	10.99	0.41	36.16	0.65	1.62	44.31	1.88
120	1.659	2.180	0.77	2.68	45.69	0.36	7.14	0.27	40.52	0.77	2.47	37.98	5.42
130	1.630	2.212	2.63	3.45	42.95	0.22	3.21	0.10	45.14	0.78	2.99	32.56	8.99
140	1.613	2.279	5.81	3.48	38.72	0.63	1.06	0.01	48.14	0.50	3.17	26.21	13.17
150	1.599	2.563	9.17	2.26	31.22	2.99	0.17	0.00	49.62	0.18	2.18	5.30	24.95

Anexo 6.2. Contribución de los OA s y p del metal y del ligando a los OMs enlazantes Cr-Cr del bloque d para un grupo de complejos calculados con ligandos que tienen diferente número de átomos separadores entre los dos átomos donadores

L	α	Cr-Cr	Cr-N	$a_g(\sigma)$			$a_g(\delta)$			$b_{3u}(\pi)$	
				s(Cr)	p(Cr)	d(Cr)	s(Cr)	p(Cr)	d(Cr)	p(Cr)	d(Cr)
DaTren ⁻	115.2	1.852	1.883	0.59	0.42	47.05	9.14	1.20	33.65	2.02	24.73
NacNac ⁻	109.9	1.851	1.920	0.90	0.49	47.15	13.95	0.82	31.32	0.96	43.77
Dad ⁻	105.9	1.762	1.927	0.42	1.01	47.32	12.73	0.54	31.56	0.98	43.93
NBzN	105.3	1.760	1.959	0.43	0.94	47.30	9.49	0.69	33.55	0.63	45.86
Dad	105.6	1.743	2.004	0.33	1.07	47.26	9.42	0.60	34.44	1.00	46.00
Amidinato ⁻	97.9	1.726	2.012	0.46	1.57	47.14	15.45	0.22	31.50	1.29	45.64
Pdz	85.7	1.692	2.148	0.16	1.63	47.43	12.37	0.15	35.40	0.21	48.39

Anexo 6.3. Relación entre la distancia de enlace Cr-Cr y la frecuencia de tensión Cr-Cr para todos los compuestos de Cr(I) optimizados en este capítulo. El ajuste de mínimos cuadrados que se muestra corresponde a la expresión $\nu(\text{Cr-Cr}) = 444 + 2.99 \times 10^5 d^{-13.9}$



6.9. Referencias

1. T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310* (5749), 844-847.
2. K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, O. Dmitrenko, C. R. Landis, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (46), 14162-14163.
3. N. V. S. Harisomayajula, A. K. Nair, Y.-C. Tsai, *Chem. Commun.* **2014**, *50* (26), 3391-3412.
4. F. R. Wagner, A. Noor, R. Kempe, *Nature Chem.* **2009**, *1* (7), 529-536.
5. Y.-C. Tsai, C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, G.-H. Lee, Y. Wang, T.-S. Kuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (38), 7250-7253.
6. Y.-C. Tsai, H.-Z. Chen, C.-C. Chang, J.-S. K. Yu, G.-H. Lee, Y. Wang, T.-S. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (35), 12534-12535.
7. L. J. Clouston, R. B. Siedschlag, P. A. Rudd, N. Planas, S. Hu, A. D. Miller, L. Gagliardi, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (35), 13142-13148.
8. A. Noor, R. Kempe, *Chem. Rec.* **2010**, *10* (6), 413-416.
9. A. K. Nair, N. V. S. Harisomayajula, Y.-C. Tsai, *Dalton Trans.* **2014**, *43* (15), 5618-5638.
10. A. K. Nair, N. V. S. Harisomayajula, Y.-C. Tsai, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *424*, 51-62.
11. A. Noor, R. Kempe, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *424*, 75-82.
12. S.-A. Hua, Y.-C. Tsai, S.-M. Peng, *J. Chin. Chem. Soc.* **2014**, *61* (1), 9-26.
13. C. Ni, P. P. Power, *Struct. Bonding (Berlin Ger.)* **2010**, *136*, 59-111.
14. M. Brynda, L. Gagliardi, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *471* (1-3), 1-10.
15. J. E. McGrady, In *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, Poeppeelmeier, K., Ed. J. Reedijk, K. Poeppeelmeier; Elsevier: Amsterdam Amsterdam, **2013**; Vol. 9, pp 321-340.
16. S. Ndambuki, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (7), 3860-3869.
17. L.-C. Wu, C.-W. Hsu, Y.-C. Chuang, G.-H. Lee, Y.-C. Tsai, Y. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (45), 12602-12615.
18. G. Merino, K. J. Donald, J. S. D'Acchioli, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (49), 15295-15302.
19. A. Noor, T. Bauer, T. K. Todorova, B. Weber, L. Gagliardi, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (30), 9825-9832.
20. S. Horvath, S. I. Gorelsky, S. Gambarotta, I. Korobkov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (51), 9937-9940.

21. M. Ardon, A. Bino, S. Cohen, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (22), 3450-3455.
22. F. A. Cotton, G. N. Mott, *Inorg. Chem.* **1983**, *22* (7), 1136-1139.
23. X.-Y. Liu, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (6), 1055-1060.
24. J. Losada, S. Alvarez, J. J. Novoa, F. Mota, R. Hoffmann, J. Silvestre, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (24), 8998-9000.
25. F. Mota, J. J. Novoa, J. Losada, S. Alvarez, R. Hoffmann, J. Silvestre, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (14), 6216-6229.
26. S. Alvarez, P. Alemany, G. Aullon, A. A. Palacios, J. J. Novoa, Heterodox Bonding Effects between Transition Metal Atoms. In *The Synergy Between Dynamics and Reactivity at Clusters and Surfaces*, Farrugia, L. J., Ed. Springer Netherlands: Dordrecht, **1995**; pp 241-255.
27. G. Aullon, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (17), 3712-3719.
28. G. Aullón, P. Alemany, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (17), 5061-5067.
29. 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.
30. A. Noor, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (38), 7246-7249.
31. C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, C.-H. Yen, G.-H. Lee, Y. Wang, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (51), 9933-9936.
32. Y.-L. Huang, D.-Y. Lu, H.-C. Yu, J.-S. K. Yu, C.-W. Hsu, T.-S. Kuo, G.-H. Lee, Y. Wang, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (31), 7781-7785.
33. A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635* (8), 1149-1152.
34. D. Aguila, E. Escribano, S. Speed, D. Talancon, L. Yerman, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2009**, (33), 6610-6625.
35. S. Alvarez, J. Cirera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (19), 3012-3020.
36. C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (22), 7335-7345.
37. A. Falceto, E. Carmona, S. Alvarez, *Organometallics* **2014**, *33* (22), 6660-6668.
38. I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305* (5687), 1136-1138.
39. E. Carmona, A. Galindo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (35), 6526-6536.
40. S. Grimme, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (52), 12639-12642.
41. P. R. Schreiner, L. V. Chernish, P. A. Gunchenko, E. Y. Tikhonchuk, H. Hausmann, M. Serafin, S. Schlecht, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, *Nature* **2011**, *477* (7364), 308-311.

42. 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**.
43. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (8), 5829-5835.
44. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.
45. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25* (12), 1463-1473.
46. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27* (15), 1787-1799.