



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

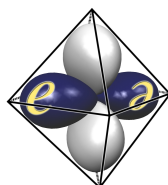
Facultat de Química

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 7

Comparación de los mecanismos de enlaces Cr-Cr cuádruple y quíntuple

La existencia de enlaces cuádruples entre dos átomos metálicos ha sido uno de los desarrollos más interesantes en la teoría del enlace del siglo pasado. Su descubrimiento en la década de 1960 desencadenó una gran cantidad de investigación que condujo a la síntesis y caracterización de una amplia variedad de complejos con enlace cuádruple.¹ Sin embargo, tuvieron que transcurrir unas pocas décadas antes de que Power y colaboradores² dieran a conocer el primer enlace quíntuple Cr-Cr seguido rápidamente por una variedad de sistemas con enlaces quíntuples Cr-Cr³ o Mo-Mo.⁴ En este capítulo vamos a analizar los efectos estructurales y electrónicos asociados con el enlace múltiple metal-metal⁵ y las analogías y diferencias entre los enlaces Cr-Cr cuádruple y quíntuple.

7.1. La historia del enlace múltiple

En su artículo de referencia,⁶ Gilbert N. Lewis describió la capa de electrones de valencia de un átomo como un cubo, por lo que cada uno de sus vértices podría ser ocupado por uno de los ocho electrones requeridos por la regla del octeto.⁷ Para átomos con capas incompletas, la regla del octeto se podría lograr mediante la compartición de uno o dos pares de electrones con un átomo vecino, representado en su modelo como dos cubos que comparten una arista o una cara (figura 7.1).

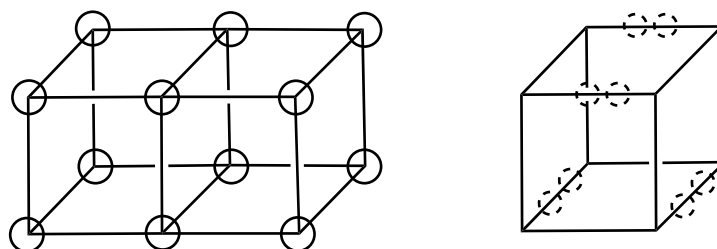


Figura 7.1. Modelo del átomo cúbico de Lewis para un enlace doble (izquierda) y colocación de los pares de electrones en las aristas del cubo para explicar la disposición tetraédrica de los cuatro enlaces de un átomo.

Lewis era consciente de las limitaciones de su modelo del átomo cúbico, ya que no podía explicar ni «el fenómeno de la movilidad de un enlace sencillo» ni representar el enlace triple. Por eso colocó los electrones apareados en cuatro aristas del cubo, de tal forma que representaran la orientación tetraédrica de los cuatro enlaces de un átomo. De esta forma se podían representar los tres tipos de enlaces. En propias palabras del autor: «Como de costumbre, dos tetraedros unidos por uno, dos o tres vértices cada uno representan respectivamente el enlace sencillo, doble y triple». De una manera más

práctica, él representó el enlace triple en el acetileno dibujando tres signos de dos puntos entre los símbolos de los dos átomos de carbono: **H:C:::C:H**. Lewis no fue más lejos, ya que sólo estaba considerando los elementos de los grupos principales, y para él, «el enlace triple representa el mayor grado de unión posible entre dos átomos».

De acuerdo con Mulliken,⁸ «Hund⁹ fue el primero en referirse a enlaces σ y π : un enlace sencillo es un enlace σ , un enlace doble es un enlace σ más un enlace π , un enlace triple es un enlace σ más dos enlaces π , y cada enlace corresponde a un par de electrones en un OM de enlace localizado alrededor de los dos átomos del enlace».

Un nuevo tipo de enlace, el enlace δ , fue introducido en 1956 por Figgis y Martin¹⁰ en su análisis del enlace en la molécula dinuclear de acetato de cobre(II) (figura 7.2). De acuerdo a aquellos autores, fue: «el primer caso en que un enlace δ es la única unión directa entre dos átomos. Sin embargo, el enlace es tan débil que la configuración de la molécula binuclear puede mantenerse sólo gracias a los cuatro grupos acetato puente».

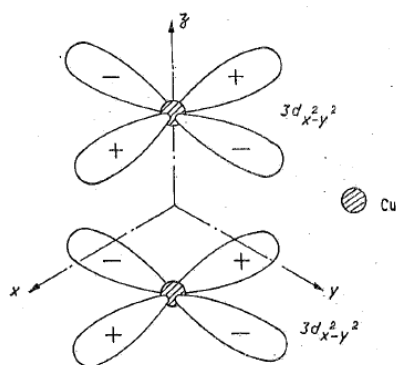


Figura 7.2. Representación por Figgis y Martin del solapamiento de tipo δ entre los orbitales x^2-y^2 de los dos átomos de Cu en el acetato de cobre(II).

Posteriormente se pasó a analizar el diamagnetismo del acetato de cromo(II), cuya estructura había sido resuelta recientemente por Niekerk y Schoening,¹¹⁻¹² y propusieron explícitamente la existencia de componentes σ , π y δ de enlace metal-metal, que supusieron que eran débiles pero «efectivamente suficientes para aparear los spines de los ocho electrones que ocupan los niveles 3d en cada molécula de acetato cromoso y para explicar el diamagnetismo observado». Sin embargo, no expresaron explícitamente que estaban describiendo por primera vez un enlace cuádruple.

Pocos años después, en 1963, Cotton y colaboradores determinaron la estructura de «CsReCl₄», viendo que correspondía a un clúster triangular (figura 7.3).¹³ Observaron unas

distancias Re-Re «muy cortas» (2.47 Å) y llevaron a cabo un análisis de simetría de los orbitales moleculares concluyendo lo siguiente: «Hay sólo seis orbitales enlazantes que están ocupados por los 12 electrones, explicando así el diamagnetismo observado experimentalmente». Aunque solo implícitamente, estaban diciendo que había enlaces dobles Re-Re en el clúster aniónico.

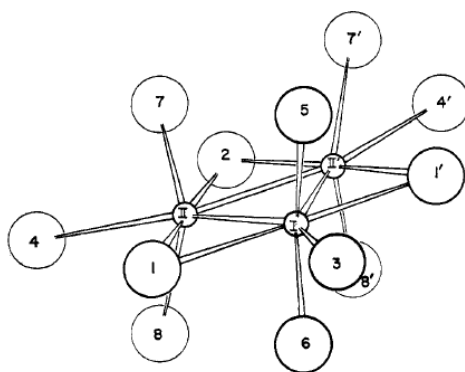


Figura 7.3. La estructura de $\text{Cs}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]$ determinada por Cotton y colaboradores en 1963.

Casi al mismo tiempo, Kuznetsov y Koz'min publicaron la estructura¹⁴ de una sal de lo que ellos formularon como el anión $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{4+}$ y se percataron de la presencia de una distancia Re-Re corta (2.22 Å). A continuación Cotton y colaboradores volvieron a resolver la estructura,¹⁵ verificando que la fórmula correcta era $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, y ofreciendo una explicación teórica convincente del enlace metal-metal que podía explicar tanto el diamagnetismo como la conformación eclipsada y concluyendo lo siguiente: «Este resultaría ser el primer enlace cuádruple descubierto». La historia se cuenta con más detalle en un libro¹ y en una revisión recientes¹⁶ que incluye también la síntesis en 2005 por Power y colaboradores del primer enlace quíntuple Cr-Cr y los desarrollos ocurridos en años posteriores.²

7.2. Variabilidad de las distancias Cr-Cr y el efecto de piramidalidad

Para ilustrar la variabilidad estructural que los enlaces cuádruples y quíntuples han añadido a la química hoy en día, en la figura 7.4 se muestra la distribución de distancias de enlace en función del orden de enlace para los enlaces Cr-Cr, en comparación con los enlaces C-C y Mo-Mo, tal y como se encuentra en una búsqueda en la CSD.¹⁷ Se puede observar que los enlaces múltiples metal-metal no sólo han ampliado los órdenes de enlace que se pueden obtener, sino que también existe una variación mucho más amplia en las

distancias de enlace. Además, la variación de las distancias de enlace Cr-Cr con el mismo orden de enlace es mucho mayor que en el caso de los enlaces Mo-Mo y C-C. Así, mientras que los enlaces C-C varían en una amplia muestra de estructuras que hemos analizado entre 1.54 y 1.16 Å (aunque se ha descrito un enlace C-C tan largo como 1.70 Å),¹⁸ las distancias Cr-Cr varían entre 2.97 y 1.71 Å.¹⁹

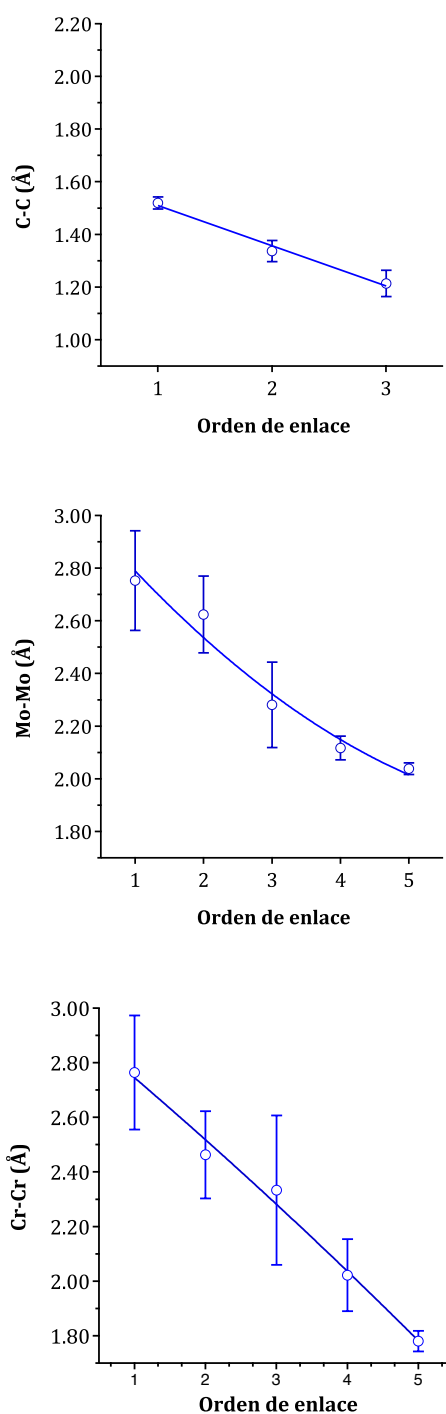


Figura 7.4. Distribución de las distancias de enlace encontradas en la CSD en función del orden de enlace para (desde la parte superior hasta la parte inferior) enlaces C-C, Cr-Cr y Mo-Mo.

En el caso de los enlaces cuádruples Cr-Cr, el amplio intervalo de distancias de enlace encontrado (figura 7.4) condujo al grupo de Cotton a clasificar algunas de ellas como «súper cortas».¹ En otros trabajos se demostró²⁰⁻²¹ que las distancias de enlace y los ángulos de enlace (α en figura 7.6) correlacionan muy bien, independientemente de la existencia de uno o dos ligandos coordinados axialmente, proporcionando así una explicación para el amplio intervalo de distancias de los enlaces cuádruples Cr-Cr. Tal correlación todavía se cumple 20 años más tarde, tras la incorporación de una serie de nuevas estructuras (figura 7.5). Una correlación similar parece estar presente también en los enlaces cuádruples que implican Mo, W, Re o Os y entre ellos los complejos Re-haluro en los que los ligandos no actúan como puente.²⁰⁻²¹

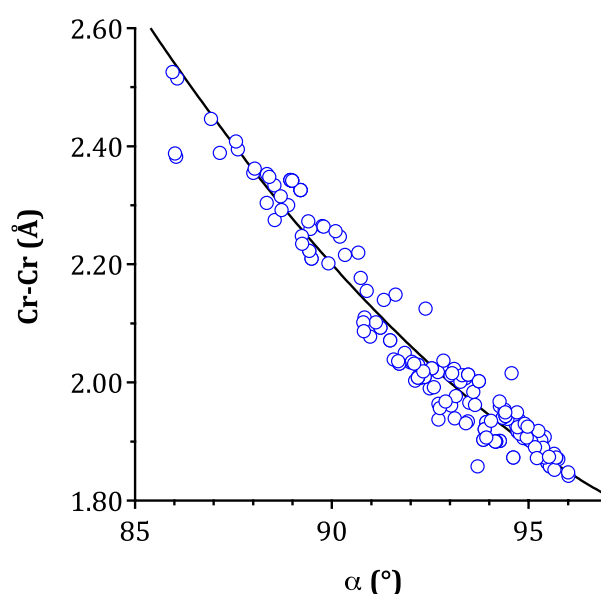


Figura 7.5. Correlación entre la distancia de enlace Cr-Cr y el ángulo de enlace Cr-Cr-L promedio en complejos de Cr(II) con enlace cuádruple con átomos N o O donadores para 184 conjuntos de datos estructurales encontrados en la CSD.

Posteriormente se propuso una explicación de orbitales moleculares para el fortalecimiento del enlace metal-metal a ángulos de enlace mayores, basada en cálculos de Hückel extendidos y confirmados por cálculos CASSCF en compuestos de Os(III) y Os(IV).²⁰⁻²¹ Se argumentó que, más allá de las limitaciones geométricas impuestas por los ligandos puente que unen dos iones Cr^{II} , la piramidalización de la esfera de coordinación alrededor de ellos favorece una hibridación de ambas componentes σ y π del enlace cuádruple (figura 7.6), fortaleciendo así el enlace Cr-Cr a medida que aumenta el ángulo de

enlace. Mingos y Zhenyang publicaron estudios detallados sobre la hibridación en centros metálicos de complejos de metales de transición.²²⁻²³

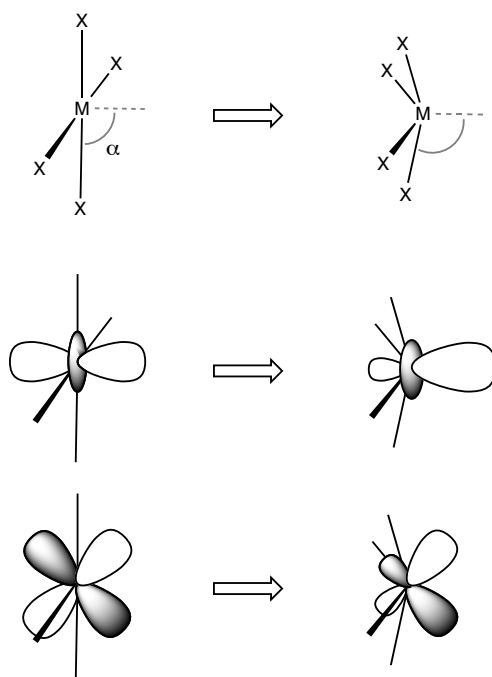


Figura 7.6. Hibridación s y p de los orbitales d del metal tras la piramidalización de los fragmentos MX_4 en un complejo M_2X_8 con enlace múltiple.

7.3. Diagramas de OM representativos para enlaces múltiples Cr-Cr

El esquema de OM más sencillo concebido por Cotton cuando dio a conocer por primera vez un enlace cuádruple puede representarse por los orbitales Kohn-Sham del complejo de Cr(II) modelo que se analizará más tarde en este capítulo, $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_8]^{4+}$. El orden de energía de los OMs de tipo d responsables del enlace metal-metal (figura 7.7) es $\sigma \leq \pi < \delta < \delta^* < \pi^* \leq \sigma^*$, aunque las energías relativas de los orbitales σ y π pueden variar dependiendo del ángulo de enlace Cr-Cr-N, sin llegar a afectar a la descripción general del enlace. Se puede observar que sólo hay un orbital δ enlazante (b_{2g}), ya que el orbital x^2-y^2 del metal (b_{1g}) está implicado en el enlace metal-ligando y está desocupado debido a su fuerte carácter antienlazante metal-ligando.

En el caso del modelo con enlace quintuple $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, aparece un patrón orbital similar (figura 7.8), pero con algunas diferencias significativas. Primero, debido al menor número de coordinación, el orbital x^2-y^2 $a_{1g}(\delta)$ es efectivamente δ enlazante metal-metal. Como resultado, ahora hay cinco OMs enlazantes metal-metal para dar cabida a los

10 electrones de valencia de los dos iones Cr(I) y representar el enlace quintuple, como fue propuesto inicialmente por Power y colaboradores.² Otro aspecto relevante es que el orbital b_{2u} π enlazante ahora carece del carácter antienlazante metal-ligando encontrado en los orbitales $e_{2u}(\pi)$ de los enlaces cuádruples (figura 7.7) y por lo tanto es significativamente más estable.

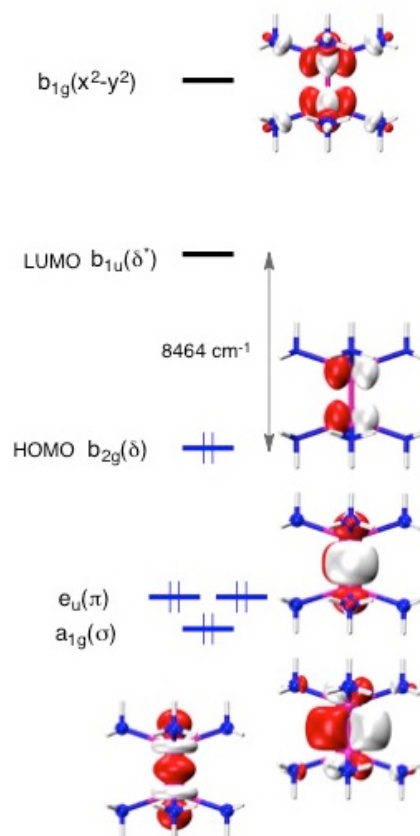


Figura 7.7. Orbitales moleculares del bloque d para el catión $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_8]^{4+}$ con un enlace cuádruple Cr-Cr.

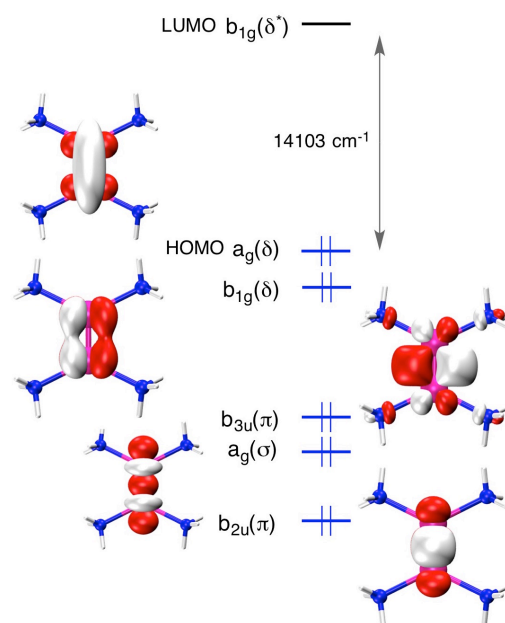


Figura 7.8. Orbitales moleculares del bloque d para el catión $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ con un enlace quintuple Cr-Cr.

Computacionalmente, los enlaces múltiples metal-metal han planteado durante mucho tiempo un problema, ya que la pequeña separación entre los orbitales δ y δ^* da lugar a un carácter multiconfiguracional de la función de onda.²⁴ Naturalmente, ya que la separación orbital aumenta para distancias metal-metal más cortas, se ha encontrado que una descripción monoconfiguracional de la estructura electrónica es una mejor aproximación a distancias de enlace cortas.²¹ Para sistemas con enlace quintuple con ligandos puente y una distancia de enlace Cr-Cr corta, la configuración esperada $\sigma^2\pi^4\delta^4$ puede constituir el 70% de la función de onda CASSCF multiconfiguracional.¹⁹ Sin embargo, para un compuesto paramagnético de Cr(I) con una distancia Cr-Cr larga (2.65 Å), se ha encontrado una función de onda con fuerte carácter multiconfiguracional para el estado singlete, que está casi degenerado con los estados triplete y quintuplete.¹⁹ Sin embargo, en general, los cálculos DFT que tienen en cuenta algo de la correlación electrónica proporcionan resultados más precisos en términos de distancias y ángulos de enlace, como se ha podido observar en los resultados mostrados en el capítulo anterior.²⁵ El carácter multiconfiguracional se vuelve crítico en ausencia de ligandos, como en los diatómos Cr_2 , Mo_2 y W_2 neutros, para los que se ha propuesto un enlace séxtuple metal-metal,²⁶⁻²⁷ aspecto que cae fuera de los objetivos de este capítulo y que no se discutirá aquí.

En el capítulo anterior²⁵ hemos llevado a cabo un estudio teórico y computacional de complejos de Cr^1 con enlace quintuple, en el que se han analizado en profundidad tanto

el efecto de piramidalidad como la influencia de la topología de los ligandos puente. En resumen, se concluye que además del efecto de piramidalidad, hay una dependencia de la distancia de bocado del ligando, tal que los ligandos con bocados mayores dan distancias Cr-Cr más largas para el mismo ángulo de piramidalización a fin de optimizar el enlace metal-ligando. Además, la variación de las distancias de enlace Cr-Cr para ligandos con el mismo bocado depende de la orientación de los orbitales formados por los pares solitarios del ligando. En pocas palabras, la distancia de enlace Cr-Cr óptima se estima alrededor de 1.6 Å, y las distancias experimentales más largas encontradas son el resultado de ajustar el tamaño de la unidad Cr₂ para maximizar las interacciones enlazantes metal-ligando.

7.4. Enlaces cuádruples vs. enlaces quintuples

En esta sección se discuten los resultados de los cálculos en los complejos de Cr^{II} y Cr^I modelo con ligandos monodentados. De esta manera, podemos analizar el efecto de piramidalización sin las restricciones geométricas impuestas por los ligandos puente. Como ligando, hemos elegido la molécula de amoníaco, para mantener un grupo de donadores comparable como en los complejos amidinato conocidos experimentalmente, y explorar el comportamiento de complejos con diferente número de ligandos, [Cr₂(NH₃)_{2n}]^{2+/4+}, donde n = 2, 3 y 4. Las distancias Cr-Cr calculadas se presentan en la figura 7.9 en función del ángulo de enlace, mientras que las geometrías optimizadas se muestran en la figura 7.10 y los datos numéricos se dan en la tabla 7.1.

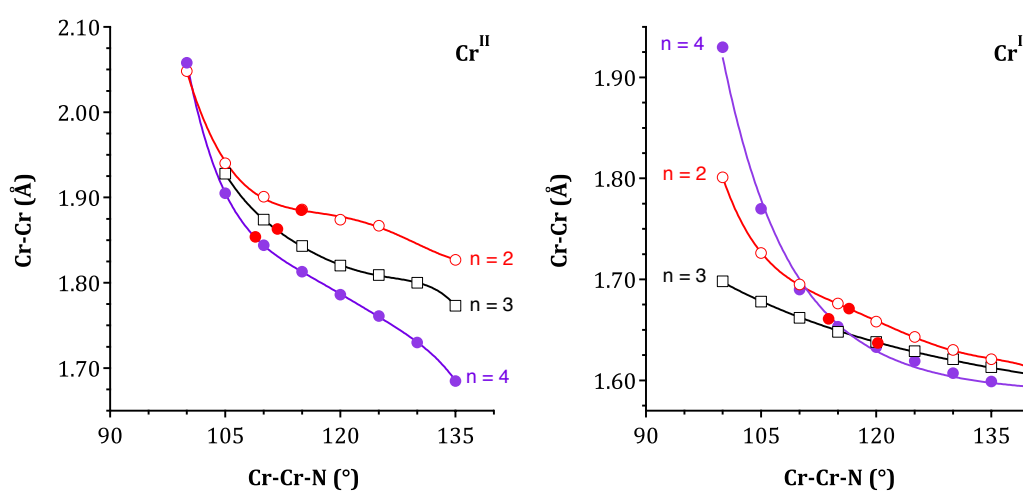


Figura 7.9. Distancia de enlace Cr-Cr calculada en función del ángulo de enlace Cr-Cr-L en complejos modelo [Cr₂(NH₃)_{2n}]⁴⁺ (izquierda) y [Cr₂(NH₃)_{2n}]²⁺ (derecha). Los círculos rellenos corresponden a las estructuras optimizadas.

En la figura 7.9 se puede ver un efecto de piramidalidad similar para los complejos de Cr^{II} y Cr^{I} , con una fuerte dependencia de la distancia de enlace respecto del ángulo de enlace a ángulos pequeños, pero sólo una dependencia moderada a ángulos mayores. También puede verse que el número de ligandos tiene una influencia pequeña en el caso de Cr^{I} pero para Cr^{II} un mayor número de ligandos da lugar a distancias de enlace más cortas para el mismo ángulo de enlace. Por el contrario, las distancias de enlace Cr-N aumentan con el número de ligandos, de acuerdo con la tendencia general de que las distancias de enlace aumentan con el número de coordinación del metal. También se ha encontrado que las distancias de enlace $\text{Cr}^{\text{I}}\text{-N}$ son más largas que las $\text{Cr}^{\text{II}}\text{-N}$ en complejos con el mismo número de ligandos, un hecho que se asocia con el mayor carácter covalente de los enlaces metal-ligando para el estado de oxidación más alto.²⁸

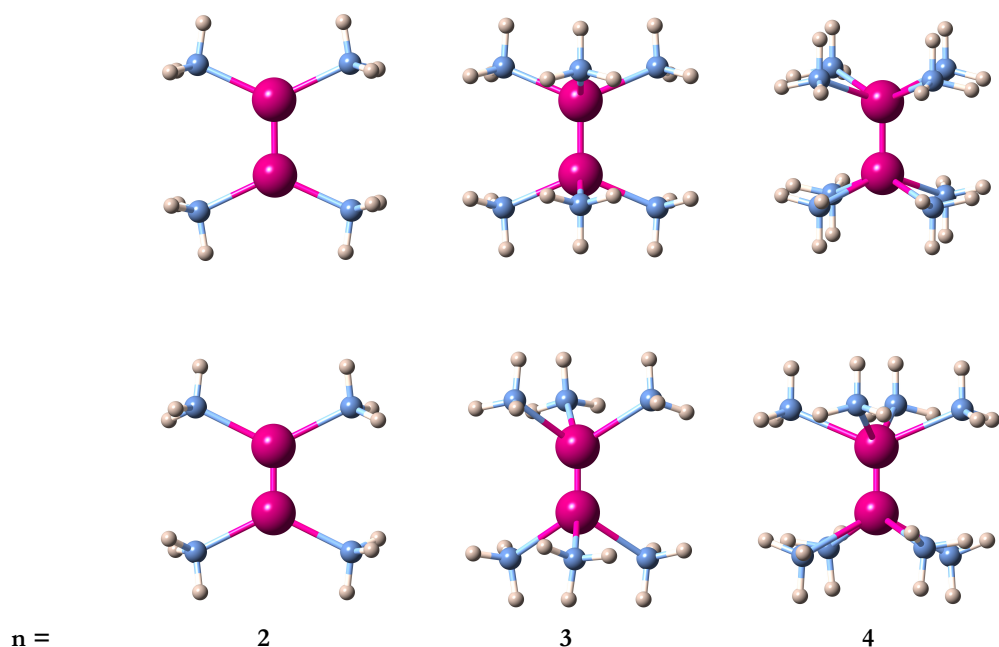


Figura 7.10. Geometrías optimizadas de los complejos $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{2n}]^{n+}$ con enlace Cr-Cr cuádruple ($n = 4$, fila superior) y quintuple ($n = 2$, fila inferior).

Las geometrías optimizadas (figura 7.10 y tabla 7.1) difieren para las versiones de Cr^{II} y Cr^{I} de los complejos $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_8]^{n+}$ y $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_6]^{n+}$. Mientras que los complejos con enlace cuádruple aparecen en una conformación eclipsada, los análogos con enlace quintuple presentan conformaciones alternadas. Sin embargo, los sistemas $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{n+}$ con sólo dos ligandos por átomo metálico presentan una conformación eclipsada para ambos órdenes de enlace.

Compuesto	Conformación	Cr-Cr	Cr-N	$\alpha(^{\circ})$
Cr^{II}				
$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{4+}$	D _{2h} eclipsada	1.885	2.105	114.9
$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_6]^{4+}$	C _{2v} eclipsada	1.863	2.135	111.9
$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_8]^{4+}$	D _{4h} eclipsada	1.854	2.191	109.0
Cr^I				
$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	D _{2h} eclipsada	1.671	2.170	116.5
$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	D _{2d} alternada	1.637	2.291	120.2
$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_8]^{2+}$	D _{4d} alternada	1.661	2.396	113.8

Tabla 7.1. Distancias de enlace Cr-Cr y Cr-N y ángulos de enlace Cr-Cr-L calculados con DFT en complejos modelo $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{2n}]$ de Cr^{II} y Cr^I.

Como era de esperar, a un ángulo de enlace dado, los enlaces quintuplos son más cortos que los cuádruples. Además, la tabla 7.1 muestra que todos los enlaces quintuplos optimizados son significativamente más cortos (1.63-1.67 Å) que el enlace cuádruple más corto (1.85 Å), una diferencia notable si tenemos en cuenta que el enlace adicional es de tipo δ , supuestamente débil. Curiosamente, las estructuras optimizadas para los complejos con enlace quintuple también tienen ángulos de enlace mayores que los análogos con enlace cuádruple, de acuerdo con nuestra conclusión de que los dos conjuntos de complejos con grupos N-donadores siguen la misma dependencia en el ángulo de enlace de la distancia de enlace.²⁵

También hay que señalar que los complejos de Cr^I modelo con ligandos monodentados dan lugar a mayores ángulos de enlace y distancias más cortas que los complejos con ligandos puente en las estructuras experimentales y que en los cálculos mostrados en el capítulo anterior.²⁵ Este comportamiento tiene algunas similitudes y algunas diferencias con el encontrado previamente para sistemas de Cr^{II}, como se puede ver en la figura 7.11. En ella podemos ver que se esperan distancias de enlace Cr-Cr más largas para el mismo ángulo de enlace, en complejos sin puente, tanto de Cr^{II} como de Cr^I. Sin embargo, los complejos sin puente pueden adoptar las geometrías preferidas electrónicamente con ángulos de enlace mayores, dando lugar a distancias cortas, especialmente en el caso de los complejos de Cr^I modelo, que dan lugar a distancias de enlace Cr-Cr muy cortas.

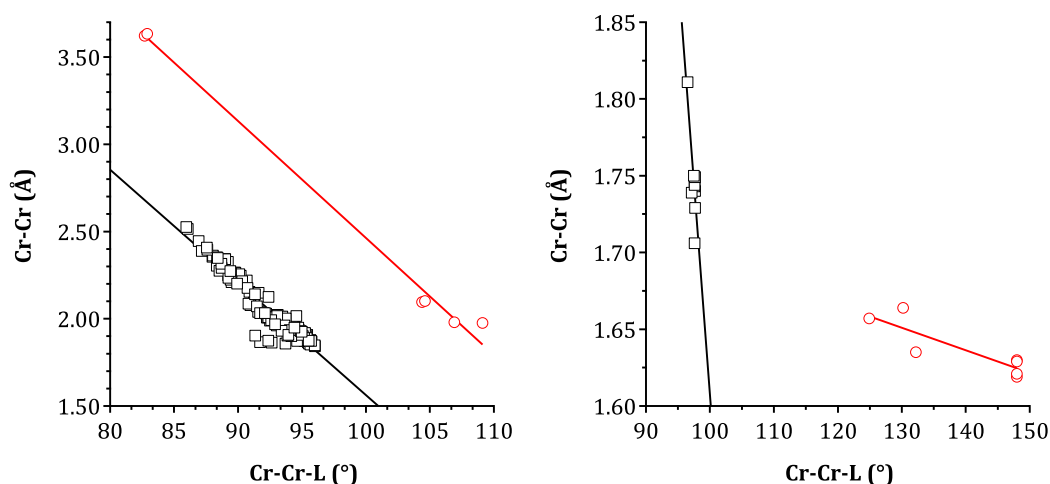


Figura 7.11. Distancias de enlace Cr-Cr en función del ángulo de enlace Cr-Cr-L para complejos $\text{Cr}_2^{\text{II}}\text{L}_8$ (izquierda) y $\text{Cr}_2^{\text{I}}\text{L}_4$ (derecha). Los cuadrados corresponden a complejos puente y los círculos a complejos sin puentes; los datos de Cr^{I} sin puente corresponden a las estructuras calculadas.

7.5. Un primer plano de los orbitales moleculares

Hemos analizado la dependencia de la composición de los orbitales moleculares del bloque d respecto del ángulo de enlace en los seis complejos modelo con ligandos amoníaco y vamos a discutir brevemente las diferencias más significativas entre los dos casos más relevantes, los que tienen el mayor número de análogos experimentales: $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_8]^{4+}$ con enlace cuádruple y $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ con enlace quintuple.

Los orbitales π muestran un aumento de la hibridación p+d con el aumento del ángulo de enlace en los dos casos, lo que explica en parte el efecto de piramidalidad. Además, los orbitales π están fuertemente implicados en la competencia entre el enlace Cr-Cr y los enlaces Cr-N, perdiendo carácter enlazante Cr-Cr y aumentando su participación en el enlace Cr-N conforme el ángulo de enlace aumenta, como puede verse en la figura 7.12.

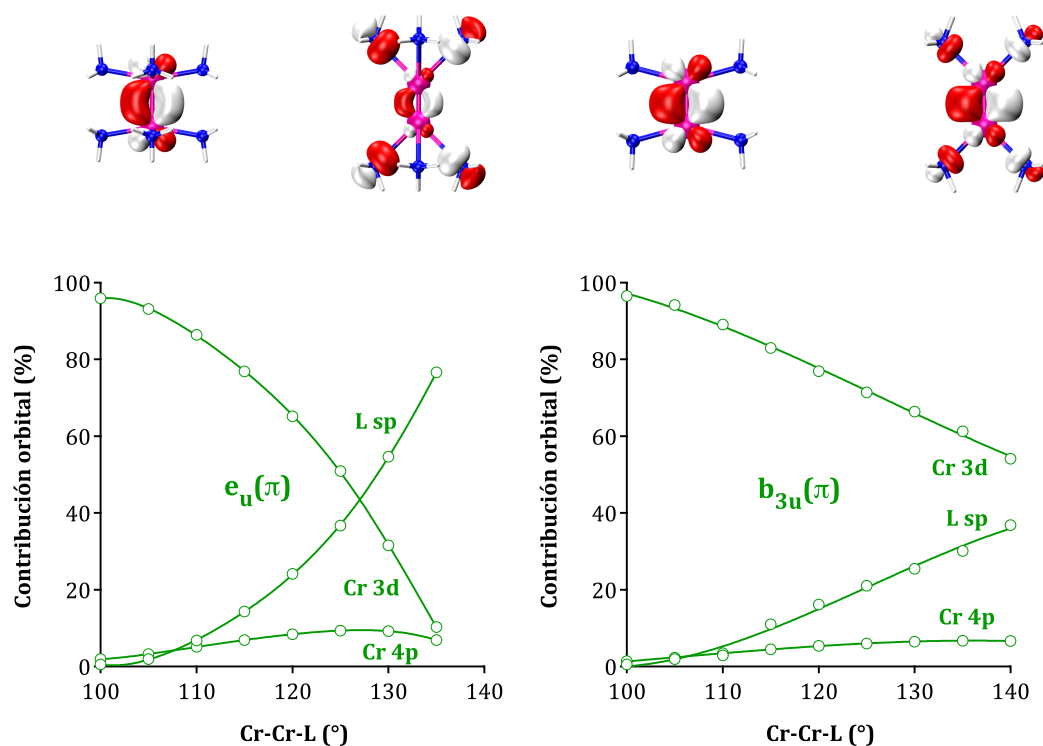


Figura 7.12. Contribuciones al orbital π enlazante Cr-Cr en función del ángulo de enlace Cr-Cr-N en $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_8]^{4+}$ (izquierda) y en $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (derecha). Los gráficos de los OMs mostrados en la parte superior corresponden a los isocontornos de 0.05 a 115° y 135°.

El orbital δ , cuyos planos nodales contienen los ligandos, es prácticamente un orbital d puro del metal en ambos complejos $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_8]^{4+}$ y $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, sin hibridar, según dicta la simetría, y prácticamente insensible a cambios en el ángulo de enlace. Por el contrario, el segundo orbital δ se comporta de manera muy diferente en $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_8]^{4+}$ con enlace cuádruple y en $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ con enlace quintuple. En el primer caso, está fuertemente implicado en el enlace metal-ligando, como es de esperar para una coordinación aproximadamente planocuadrada, y la contribución de los ligandos aumenta significativamente a ángulos de enlace mayores de 120° (figura 7.13, izquierda). En el complejo con enlace quintuple, hay un poco de participación de ligando, y aparece una fuerte hibridación s+d a ángulos de enlace pequeños que disminuye drásticamente conforme el ángulo de enlace aumenta (figura 7.13, derecha).

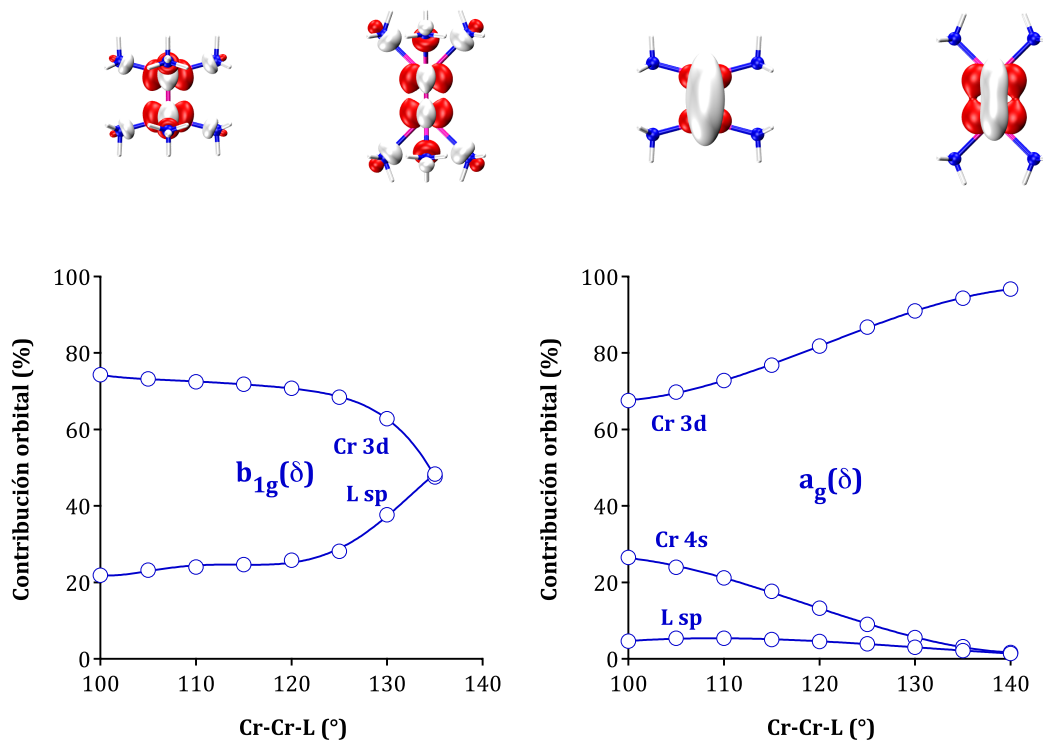


Figura 7.13. Contribuciones a uno de los orbitales moleculares δ Cr-Cr en función del ángulo de enlace Cr-Cr-L en $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_8]^{4+}$ (izquierda) y en $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (derecha). Los gráficos de los OM mostrados en la parte superior corresponden a los isocontornos de 0.05 a 115° y 135° .

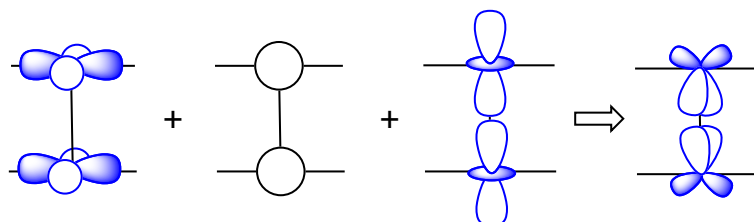


Figura 7.14. Mezcla orbital permitida por simetría que incorpora carácter σ en uno de los OM δ enlazantes.

La interesante mezcla orbital permitida por simetría presente en los complejos Cr_2L_4 (figura 7.13) incorpora carácter σ en uno de los orbitales moleculares δ enlazantes (ver figura 7.14 y el OM dibujado en la parte superior de la figura 7.13, derecha), en su mayoría del orbital atómico 4s del cromo. También hay una cierta mezcla del orbital z^2 , que es máxima alrededor de 115° , cerca del mínimo de energía. Estos resultados dan a entender que la segunda componente δ en los enlaces quintuples Cr-Cr es más fuerte que la presente en los enlaces cuádruples y explica el acortamiento tan significativo al pasar de compuestos de Cr^{II} a compuestos de Cr^{I} , que es más fuerte de lo que cabría esperar de un enlace δ puro. Por otra parte, la componente δ parece presentar un efecto de

piramidalización invertido a diferencia de las componentes σ y π que podría explicar la menor dependencia de la distancia de enlace en el ángulo de enlace. Se puede observar que la hibridación del orbital p_z del metal con este orbital d está permitida por simetría, pero el mismo no es topológicamente adecuado y se mezcla fuertemente con el orbital z^2 (figura 7.6), y prácticamente no hay mezcla $p_z+x^2-y^2$ en nuestros cálculos (figura 7.13, derecha).

Un análisis de simetría indica que la hibridación $\sigma+\delta$ sólo es posible en los grupos puntuales D_{2h} y D_{2d} para $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_4]^{x+}$, pero ni en los grupos D_{3h} o D_{3d} de $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_6]^{x+}$ ni en los grupos D_{4h} o D_{4d} de $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_8]^{x+}$ está permitida por simetría. Tal hibridación es por lo tanto específica de la estequiometría M_2L_2 .

7.6. Conclusiones

El segundo enlace δ en los complejos $[\text{Cr}_2L_4]^{2+}$ con enlace quintuple es más fuerte que el presente en los análogos con enlace cuádruple, como resultado de la hibridación $s+d$ dictada por simetría que introduce carácter σ significativo en el OM a_{1g} formalmente δ enlazante. La fuerza de los cinco enlaces se ve reflejada en distancias de enlace unos 0.2 Å más cortas para complejos de Cr^I respecto a los de Cr^{II} . Por otra parte, el efecto de piramidalidad inverso en este orbital resulta en una variabilidad más pequeña de las distancias de enlace quintuple Cr-Cr en comparación con el amplio intervalo de distancias de enlace encontrado para los enlaces cuádruples.

7.7. Apéndice

Las optimizaciones se han realizado a nivel DFT con el programa Gaussian 09²⁹ utilizando el funcional híbrido B3LYP. Se ha utilizado la base triple- ζ con funciones de polarización por Ahlrichs y colaboradores para todos los átomos.³⁰ Se ha llevado a cabo el posterior análisis vibracional dentro de la aproximación armónica. Para el estudio del efecto de piramidalización, los complejos $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{2n}]^{2+/4+}$ modelo con $n = 2, 3$ y 4 han sido parcialmente optimizados a cada ángulo de enlace Cr-Cr-L fijo. Todas las contribuciones orbitales han sido calculadas mediante un análisis de población de Mulliken.

7.8. Referencias

1. F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3rd edn., Clarendon, Oxford, **2005**.
2. T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310*, 844-847.
3. A. Noor, R. Kempe, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *424*, 75-82.
4. A. K. Nair, N. V. S. Harisomayajula, Y.-C. Tsai, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *424*, 51-62.
5. J. E. McGrady, In *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, Poeppelmeier, K., Ed. J. Reedijk, K. Poeppelmeier; Elsevier: Amsterdam Amsterdam, **2013**; Vol. 9, pp 321-340.
6. G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762-785.
7. R. Abegg, *Z. Anorg. Chem.* **1904**, *39* (1), 330-380.
8. R. Mulliken, *Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding. In: Nobel lectures, chemistry*, 1963-1970. Elsevier, Amsterdam, pp. 131-160, **1972**.
9. F. Hund, *Z. Phys.* **1932**, *73* (1), 1-30.
10. B. N. Figgis, R. L. Martin, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3837-3846.
11. J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, J. F. de Wet, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 501-504.
12. J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Nature* **1953**, *171* (4340), 36-37.
13. J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dollase, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1349-1350.
14. V. G. Kuznetsov, P. A. Koz'min, *Zh. Strukt. Khim. (Russ. J. Struct. Chem.)* **1963**, *4*, 49-55.
15. F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science* **1964**, *145*, 1305-1307.
16. L. R. Falvello, B. M. Foxman, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9441-9456.
17. F. Allen, *Acta Cryst. B.* **2002**, *58*, 380-388.
18. 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*, 308-311.
19. A. Noor, T. Bauer, T. K. Todorova, B. Weber, L. Gagliardi, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9825-9832.
20. J. Losada, S. Alvarez, J. J. Novoa, F. Mota, R. Hoffmann, J. Silvestre, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8998-9000.

21. F. Mota, J. J. Novoa, J. Losada, S. Alvarez, R. Hoffmann, J. Silvestre, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6216-6229.
22. D. Michael, P. Mingos, L. Zhenyang, *Struct. Bond.* **1990**, *72*, 73-111.
23. D. Michael, P. Mingos, L. Zhenyang, *Struct. Bond.* **1989**, *71*, 1-56.
24. M. B. Hall, *Polyhedron* **1987**, *6*, 679-684.
25. A. Falceto, K. H. Theopold, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10966-10977.
26. B. O. Roos, A. C. Borin, L. Gagliardi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1469-1472.
27. M. Brynda, L. Gagliardi, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *471*, 1-10.
28. G. Aullón, S. Alvarez, *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *123*, 67-73.
29. 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**.
30. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.

