

INTERACCIONES DEBILES EN ESTADO SOLIDO

Memoria presentada en el Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona, para aspirar al grado de Doctor en Química por Eliseo Ruiz Sabín.

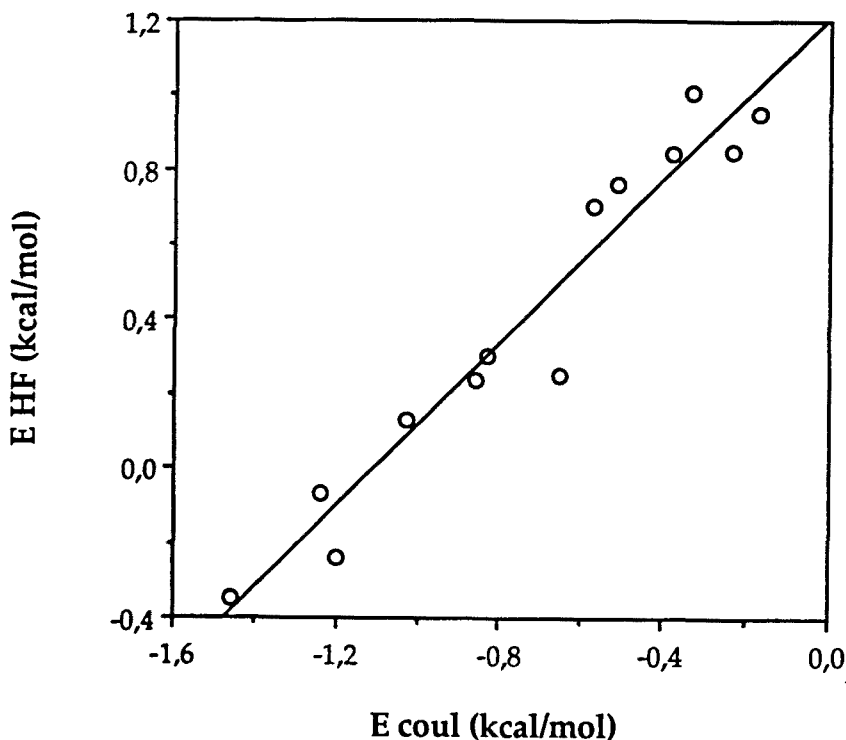


Figura 7. Representación de la energía de interacción (kcal/mol) calculada a nivel HF para la serie de sistemas bimoleculares (14 sistemas con $\varphi = 45^\circ$) de las tablas VII y VIII en función de la energía de interacción electrostática (kcal/mol) calculada con el sistema de cargas puntuales. El coeficiente de regresión obtenido para el ajuste de la recta mediante mínimos cuadrados es 0.94.

Como habíamos visto para los dímeros (tabla VII), la orientación más estable se produce con los anillos en forma de T. Si comparamos los valores de la energías de interacción para el dímero $C_6H_5F \cdots C_6H_5F$ con las dos orientaciones posibles (momentos dipolares paralelos y antiparalelos) podemos obtener la contribución de la interacción dipolo-dipolo que resulta ser del orden de un 15% de la energía de interacción total. Ello indica que la orientación de las moléculas con los momentos dipolares en situación antiparalela no es demasiado importante para la energía de interacción. Un ejemplo de la pequeña influencia de la interacción dipolo-dipolo nos la da el hecho de que el complejo $C_6H_6 \cdots 1,4-C_6H_4F_2$ es el que posee mayor energía de interacción de entre todos los sistemas estudiados (tabla VIII), a pesar de tratarse de dos moléculas sin momento dipolar permanente. Es remarcable este hecho ya que habitualmente en este tipo de compuestos se tiende a asociar la magnitud del momento dipolar con la formación de interacciones anfitrión-huésped más estables.

Si comparamos las energías de los sistemas con C_6H_5F y C_6H_6 , se observa que el valor más estable corresponde a la situación con el C_6H_5F en la posición lateral ($C_6H_6 \cdots C_6H_5F$), debido al mayor carácter σ aceptor del fluorobenceno respecto al benceno que estabiliza la interacción $\pi(\text{frontal}) \cdots \sigma(\text{lateral})$. La presencia de dos sustituyentes F en la molécula situada en la posición lateral acentúa más este carácter σ aceptor y la energía de interacción es la más alta obtenida (sistema $C_6H_6 \cdots 1,4-C_6H_4F_2$). Si colocamos el fluorobenceno en la posición frontal, la energía de interacción $C_6H_5F \cdots C_6H_6$ es también menor que en el caso del dímero de benceno. Esto también se pone de manifiesto al comparar el complejo $C_6H_6 \cdots C_6H_5F$ con el $C_6H_5F \cdots C_6H_5F$, en el cual sustituyendo el benceno por un fluorobenceno se obtiene una energía de interacción menor. Esto nos indica que el fluorobenceno se comporta como un peor π dador que el benceno, resultado que coincide con el obtenido para la interacción con el amoníaco (ver tabla VI), donde la interacción del benceno con el amoníaco es mayor que la del fluorobenceno. Para comprender este hecho es necesario analizar la densidad electrónica sobre cada átomo del fluorobenceno. Analizando las ocupaciones electrónicas se observa un incremento en la densidad electrónica sobre el anillo respecto al caso del benceno, pero el C_{ipso} queda con una fuerte carga positiva (aproximadamente +0.6) mientras que en el resto de los átomos del anillo en todos estos compuestos las cargas oscilan entre -0.1 y -0.2. Esta pérdida importante de densidad electrónica en el C_{ipso} hace que, a pesar de que aumenta la densidad electrónica en el anillo debido al carácter π dador del F, las energías de interacción calculadas sean menores. A partir de los valores obtenidos de las energías de interacción puede apreciarse que el factor que influye más en la interacción es el carácter σ aceptor de la molécula situada en la posición lateral, y no el carácter π dador de la molécula en la posición frontal.

Si analizamos ahora el caso del benzonitrilo, la posición más estable corresponde al complejo $C_6H_6 \cdots C_6H_5CN$, con el benceno situado en la posición frontal (tabla VIII) actuando como π dador respecto al benzonitrilo, y favorecida por el carácter σ aceptor del benzonitrilo. Partiendo de los valores obtenidos puede también apreciarse el mayor carácter σ aceptor del benzonitrilo respecto al fluorobenceno como indica el que la energía de interacción del complejo $C_6H_6 \cdots C_6H_5CN$ sea mayor que en el caso del flúor ($C_6H_6 \cdots C_6H_5F$).

Para obtener una serie de conclusiones de tipo general podemos analizar la influencia del sustituyente en dos series de sistemas: (i) uno, tomando el benceno en la posición frontal, y analizar las variaciones de la energía de interacción según la molécula substituida situada en la posición lateral, y (ii) el caso inverso

colocando el benceno en la posición lateral y variando la molécula substituida situada en la posición frontal. Para la primera serie hemos visto que el carácter aceptor del sistema σ del anillo en la posición lateral es el que controla la energía de interacción. En vista de este hecho, podemos esperar una relación entre las energías de interacción para esta serie de compuestos y el valor de σ_I del substituyente en la posición lateral. Los valores de la energías de interacción para estos sistemas se muestran en la tabla IX.

Tabla IX. Energías de interacción (kcal/mol) calculadas a nivel HF y MP2 con la base 6-31+G para las series de sistemas $C_6H_6 \cdots C_6H_5X$ y $C_6H_5X \cdots C_6H_6$. Se indican los valores de σ_I del substituyente del anillo lateral para la primera serie y los σ_R^o del substituyente del anillo frontal de la segunda serie.

frontal	lateral	HF	MP2	σ_I
C_6H_6	$C_6H_5COO^-$	+1.18	-1.02	-0.35
C_6H_6	C_6H_6	+0.70	-1.29	+0.00
C_6H_6	C_6H_5OH	+0.49	-1.45	+0.25
C_6H_6	C_6H_5F	+0.13	-1.70	+0.50
C_6H_6	C_6H_5CN	-0.24	-2.08	+0.56
C_6H_6	$C_6H_5NO_2$	-0.60	-2.31	+0.65
		HF	MP2	σ_R^o
C_6H_5OH	C_6H_6	+0.63	-1.44	-0.44
C_6H_5F	C_6H_6	+0.84	-1.18	-0.34
C_6H_5Cl	C_6H_6	+0.77	-1.36	-0.20
C_6H_6	C_6H_6	+0.70	-1.29	+0.00
C_6H_5CN	C_6H_6	+1.01	-1.25	+0.14
$C_6H_5NO_2$	C_6H_6	+1.29	-1.07	+0.19

La gráfica de la figura 8 muestra la tendencia de las energías de interacción para todos los sistemas $C_6H_6 \cdots C_6H_5X$ analizados en función del parámetro σ_I . A medida que el parámetro σ_I es mayor la energía de interacción aumenta, esto nos indica que tenemos la máxima estabilidad al colocar un substituyente que disminuye la

densidad electrónica del sistema σ y que aumenta la capacidad del anillo de actuar como σ -aceptor. Esta correlación simple parece indicar que es posible fijar fácilmente un orden de estabilidad para los sistemas $C_6H_6 \cdots C_6H_5X$ en función de un parámetro simple como es σ_I , tabulado para un gran número de sustituyentes³⁵.

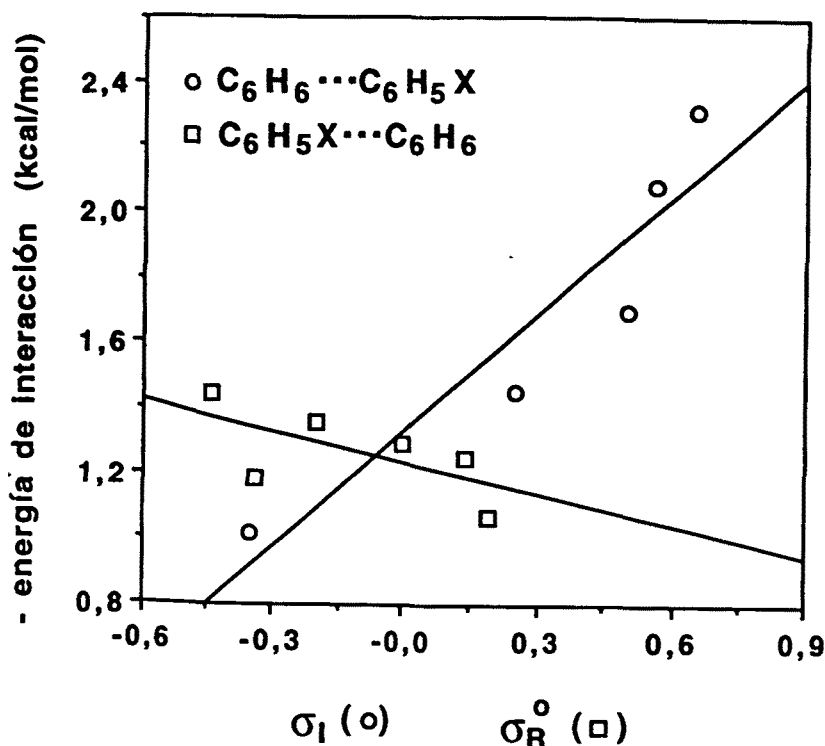


Figura 8. Representación del valor absoluto de la energía de interacción calculada a nivel MP2 para los sistemas $C_6H_6 \cdots C_6H_5X$ (círculos) en función del valor del parámetro σ_I del sustituyente X y para los sistemas $C_6H_5X \cdots C_6H_6$ (cuadrados) en función del valor del parámetro σ_R^0 del sustituyente X.

Si estudiamos la otra serie de sistemas $C_6H_5X \cdots C_6H_6$ se aprecia (ver figura 8) que sólo uno de los puntos, el F como sustituyente, se aleja del comportamiento esperado. Pero prescindiendo de este caso, se cumple que una disminución del valor de σ_R^0 provoca un incremento de la interacción, de acuerdo con la idea de que la interacción es favorecida por la presencia de anillos en la posición frontal con sustituyentes que incrementan la densidad electrónica del sistema π .

El efecto de los sustituyentes en los anillos lateral y frontal puede analizarse conjuntamente mediante un ajuste multilineal de la energía de interacción en función de los parámetros σ_I y σ_R^0 . Se ha realizado el ajuste mediante mínimos

cuadrados con los 11 compuestos bimoleculares de la tabla IX obteniendo la siguiente ecuación:

$$E(\text{MP2}) = -1.3 - 1.3 \sigma_I + 0.3 \sigma_R^\circ \quad (\text{kcal/mol}) \quad [6]$$

con un coeficiente de regresión de 0.93 y un error standard estimado en 0.20 kcal/mol. La inclusión de los sistemas bimoleculares $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}\cdots\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ de la tabla VII empeoran el coeficiente de regresión pero prácticamente no alteran los demás parámetros de ajuste. Los valores de los coeficientes obtenidos nos indican que el factor fundamental para estas interacciones π - σ es el carácter aceptor del sistema σ del anillo colocado en la posición lateral ya que, como se observa en la figura 8, la variación de la energía de interacción en función del parámetro σ_R° es menor que la que se produce al modificar σ_I .

Estos resultados obtenidos para los sistemas bimoleculares formados por dos anillos aromáticos están en concordancia con las reglas 5 y 6 propuestas por Hunter y Saunders¹⁹ para las interacciones entre anillos aromáticos: la regla 5 indica que para un anillo neutro o poco polarizado (σ_p° próximo a 0), y una orientación en forma de T ($\varphi = 45^\circ$), la interacción es favorable con un anillo π deficiente en la posición lateral y con un π dador en la posición frontal. Mientras que la regla 6 hace referencia a la polarización σ , y dice que la interacción favorable se produce con un anillo σ aceptor en la posición lateral y σ dador en la posición frontal.

Comparando las ecuaciones 5 y 6, obtenemos como conclusiones que el sistema σ de un anillo aromático se comporta como dador frente al amoníaco, mientras es σ -aceptor colocado en la situación denominada lateral (ver 7) frente a otro anillo aromático. El sistema π en la interacción con el amoníaco y en el caso del anillo en la situación frontal se comporta como un π -dador en ambos casos, y tiene una importancia parecida en ambos casos, como indica el valor similar del coeficiente de σ_R° en las ecuaciones 5 y 6.

Este tipo de reglas nos permitirá prever las posiciones de los anillos aromáticos en el caso de que tengamos una red anfitrión en la que realicemos una enclatración competitiva de dos moléculas. Si ambas moléculas tienen un grado de interacción similar con la red anfitrión, podríamos predecir la orientación relativa más favorable de ambas moléculas. Asimismo, si disponemos de una cavidad muy grande donde el comportamiento electrónico de la red anfitrión (electrófilo o nucleófilo) varía según la zona, este tipo de reglas nos permitirían conocer qué tipo de moléculas aromáticas se enclatrarán en cada zona de la cavidad.

Apéndice

Los cálculos se han realizado con los programas GAUSSIAN 90 y GAUSSIAN 92¹. Para el cálculo de las energías de interacción se han utilizado las bases 6-31+G y 6-31++G**. El error de superposición de base en los valores de las energías de interacción ha sido corregido mediante el método counterpoise⁹. Para los cálculos en sistemas con capas abiertas se emplearon los métodos PUHF y PMP2 para corregir la contaminación de spin.

Las geometrías empleadas en los cálculos corresponden a las experimentales de los clatratos sin optimizar. En los cálculos del primer apartado con benceno se ha empleado la estructura experimental del clatrato $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ ¹⁸. Para el pirrol se utilizó la estructura presente en el clatrato $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cd}(\text{en})\cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ³⁶ y el valor del ángulo ϕ optimizado en el capítulo anterior. En los cálculos la estructura de la anilina empleada fue la de la fase gas^{37,38} y lo mismo se hizo en el caso del tolueno³⁹. Para la interacción benceno...etilendiamina se utilizó la estructura del clatrato de etilendiamina $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cd}(\text{en})\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ²⁴. Para los diferentes derivados del benceno se mantuvo la estructura del anillo aromático del benceno empleando los valores de ángulos y distancias de enlace del sustituyente en fase gas³⁹.

Referencias

- (1) GAUSSIAN92: Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, P. M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Schlegel, H. B.; Robb, M. A.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Pople, J. A. In Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 1992; pp .
- (2) Hobza, P.; Zahradnik, R. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 871.
- (3) van Lenthe, J. H.; van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M.; van Duijneveldt, F. B. In *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*; K. P. Lawley, Ed.; Wiley.
- (4) Stone, A. J.; Price, S. L. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3325.
- (5) Krijn, M. P. C. M.; Feil, D. J. *Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5787.
- (6) Sim, F.; St-Amant, A.; Papai, I.; Salahub, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4391.
- (7) Scheiner, S. In *Reviews in Computational Chemistry*; B. K. Lipkowitz and D. B. Boyd, Ed.; VCH Publishers: New York, 1991; Vol. II.
- (8) Moller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- (9) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- (10) Novoa, J. J.; Tarron, B.; Whangbo, M.-H.; Williams, J. M. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5179.
- (11) Cheney, B. V.; Schulz, M. W.; Cheney, J.; Richards, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4195.
- (12) Scheiner, S. In *Aggregation Processes in Solution*; E. Wyn-Jones and J. Gormally, Ed.; Eds. Elsevier: Amsterdam, 1983.
- (13) Uemasu, I.; Iwamoto, T. *Chem. Lett.* **1982**, 973.
- (14) Karlström, G.; Linse, P.; Wallqvist, A.; Jönsson, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3777.

-
- (15) Hobza, P.; Selzie, H. L.; Schlag, E. W. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5893.
- (16) Cox, E. G.; Cruickshank, D. W. J.; Smith, J. A. S. *Proc. Roy. Soc.* **1958**, *247*, 1.
- (17) Miyoshi, T.; T., I.; Y., S. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 59.
- (18) Rayner, H. H.; Powell, H. M. *J. Chem. Soc.* **1952**, 319.
- (19) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- (20) Iwamoto, T.; Kiyoki, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2414.
- (21) Iwamoto, T.; Nakano, T.; Morita, M.; Miyoshi, T.; Miyamoto, T.; Sasaki, Y. *Inorg. Chim. Acta* **1968**, *2*, 313.
- (22) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Del Bene, J. E. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3664.
- (23) Iwamoto, T. *J. Mol. Struct.* **1981**, *75*, 51.
- (24) Kitazawa, T.; Nishikiori, S.; Kuroda, R.; Iwamoto, T. *J. Incl. Phenom.* **1989**, *7*, 369.
- (25) Iwamoto, T. In *Inclusion Compounds*; Atwood J.L., Davies J. E. D. and MacNicol D.D., Ed.; Academic Press: London, 1984; Vol. 1; pp 29-57.
- (26) Iwamoto, T. In *Inclusion Compounds*; Atwood J.L., Davies J. E. D. and MacNicol D.D., Ed.; Oxford University Press: Oxford, 1991; Vol. 5; pp 177-212.
- (27) Taft, R. W. *J. Phys. Chem* **1960**, *64*,
- (28) Niwa, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 226.
- (29) Bader, R. F. W.; Chang, C. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2946.
- (30) Marriot, S.; Silvestro, A.; Topsom, R. D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1988**, 457.
- (31) Jaffé, H. H. *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 191.
- (32) Williams, D. E.; Xiao, Y. *Acta Cryst.* **1993**, *A49*, 1.
- (33) Sing, U. C.; Kollman, P. A. *J. Comp. Chem.* **1984**, *5*, 129.
- (34) Besler, B. H.; Merz, K. M.; Kollman, P. A. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 431.

-
- (35) Hine, J. *Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry*; Wiley: New York, 1975.
- (36) Iwamoto, T.; Kiyoki, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2414.
- (37) Lister, D. G.; Tyler, J. K. *Chem. Commun.* **1966**, 152.
- (38) Fukuyo, M.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. *Acta Cryst. B* **1982**, *38*, 640.
- (39) Landolt-Börstein *Neue Serie II/15* **1987**, 1.

CAPITULO 4

CLATRATOS CON RED ANFITRION $\text{Cd}(\text{CN})_2$

Introducción

Estructura electrónica de la red anfitrión $\text{Cd}(\text{CN})_2$

Estructura electrónica del clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2\text{-CCl}_4$

Estructura electrónica del clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2\text{-neopentano}$

Apéndice

Referencias

Dentro de las diferentes familias de clatratos inorgánicos existentes, recientemente se han sintetizado clatratos utilizando el $\text{Cd}(\text{CN})_2$ como red anfitrión¹. La estructura de la red anfitrión es similar a la del SiO_2 (cristobalita)², en la cual tenemos los átomos de Cd con coordinación tetraédrica de cianuros, formando una red tridimensional (ver figura 1). La principal diferencia estructural con la cristobalita reside en la longitud de las aristas Cd-C-N-Cd ($\text{Cd}\cdots\text{Cd}=5.5 \text{ \AA}$) mientras que la distancia Si-O-Si es 3.3 \AA . Debido a esta mayor longitud de las aristas, las cavidades que se forman dentro del $\text{Cd}(\text{CN})_2$ son mayores y permiten la formación de clatratos. Esta semejanza con la estructura del SiO_2 se puede extender también a fragmentos moleculares, habiéndose sintetizado el ion $[\text{Cd}_2(\text{CN})_7]^{3-}$ equivalente al pirosilicato³ $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ y cadenas de fórmula $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ similares a las cadenas SiO_3^{2-} encontradas en los piroxenos⁴ $\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. Estos datos muestran que este tipo de compuestos presenta analogías estructurales con las zeolitas debido a la coordinación tetraédrica en ambos casos. Además, la cristalización del $\text{Cd}(\text{CN})_2$ con agua y butanol dan lugar a la aparición de átomos de Cd con coordinación octaédrica^{5,6} (cuatro CN y dos H_2O). La presencia de coordinación octaédrica y tetraédrica simultáneamente permite la formación de nuevas estructuras con cavidades de diferentes formas en las cuales se sitúa el butanol (cavidades de tipo *panel de abeja*).

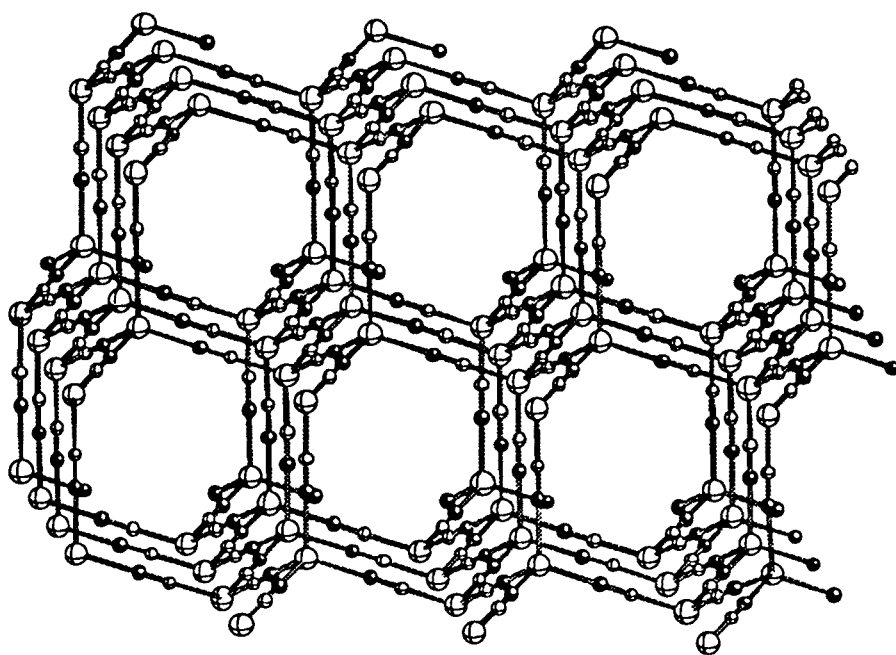


Figura 1. Estructura de la red anfitrión de $\text{Cd}(\text{CN})_2$. Las esferas blancas grandes representan los átomos de Cd, mientras que las pequeñas los de C. Las esferas negras representan los átomos de N.

Existe una diferencia importante entre los clatratos de $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3$ y los de red anfitrión $\text{Cd}(\text{CN})_2$. En los primeros se produce un apilamiento de planos, mientras que en este caso tenemos realmente un estructura tridimensional. Dentro la estructura del $\text{Cd}(\text{CN})_2$ se generan una serie de cavidades con una forma análoga a la de una molécula de adamantano $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (ver figura 1). Se han conseguido sintetizar clatratos colocando dentro de este tipo de cavidades diferentes moléculas orgánicas, como ciclohexano o derivados halogenados del etano⁷ ($\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$, $\text{CCl}_2\text{F-CClF}_2$, $\text{CCl}_3\text{-CF}_3$), así como la serie de moléculas tetraédricas⁸ CCl_4 , MeCCl_3 , Me_2CCl_2 , Me_3CCl y CMe_4 , colocando una molécula en cada cavidad de la estructura, y obteniéndose clatratos de fórmula $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CX}_4$ (ver figura 2).

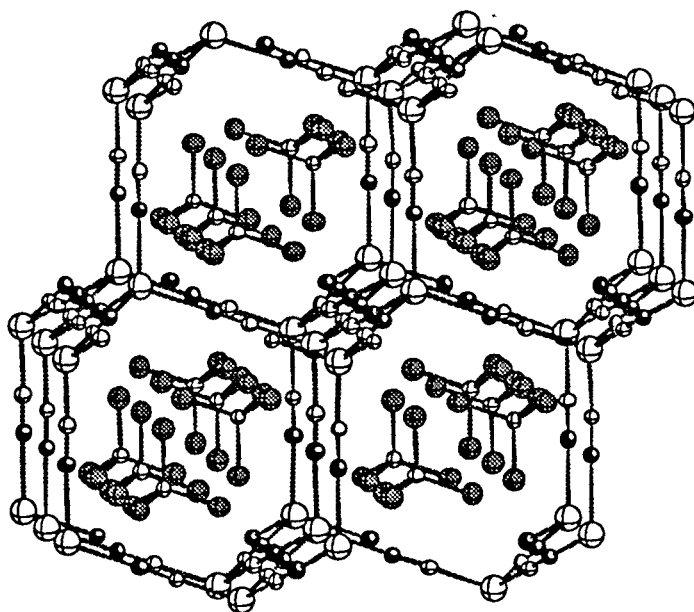
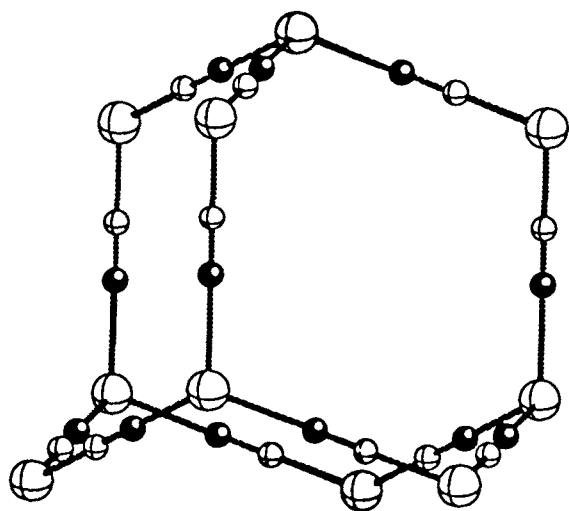


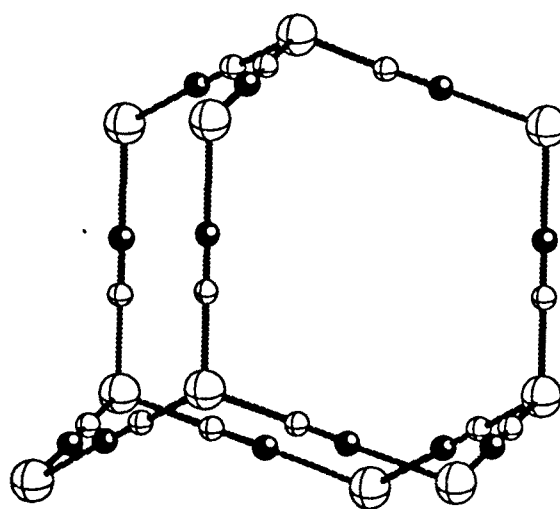
Figura 2. Estructura del clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$. Las esferas blancas grandes representan los átomos de Cd, y las pequeñas los de C. Las esferas negras y grises representan los átomos de N y de Cl, respectivamente. En la estructura que se muestra todas las cavidades en forma de adamantano están ocupadas por una molécula de CCl_4 .

Mediante la resolución por difracción de rayos X de la estructura de los clatratos de $\text{Cd}(\text{CN})_2$ no es posible distinguir los átomos de C y N del grupo CN. Estudios de difracción previos de la estructura de la red anfitrión indican que únicamente existen dos átomos de Cd diferentes del tipo CdC_4 y CdN_4 . Pero en el estudio mediante RMN de ^{113}Cd del $\text{Cd}(\text{CN})_2$ ⁹ y del clatrato de ciclohexano¹⁰, ambos compuestos muestran cinco señales atribuidas a la presencia de las especies CdC_4 , CdC_3N , CdC_2N_2 , CdCN_3 y CdN_4 . Esto indica la existencia de un desorden estático,

ya que si fuera dinámico obtendríamos una señal única para todos los átomos de Cd, lo que transforma a estos materiales en vidrios orientacionales. Para simplificar el sistema lo analizaremos suponiendo que no hay desorden, con únicamente dos tipos de átomos de Cd, CdC_4 y CdN_4 (teniendo en cuenta todos los casos posibles existen 256 tipos de cavidades diferentes). En la estructura tridimensional completa tenemos ocho cavidades en cada celda unidad, y experimentalmente se encuentra que se coloca una molécula en cada cavidad. Respecto a las cavidades tenemos dos tipos de átomos de Cd: (i) aquellos que están coordinados con 3 grupos CN de la misma cavidad y por los que pasa un eje ternario dirigido hacia el centro de la cavidad y (ii) el segundo tipo de átomos de cadmio están únicamente coordinados con dos grupos CN de la misma cavidad (ver 1a y 1b). Debido al diferente entorno de coordinación de los átomos de cadmio tendremos dos tipos de cavidades diferentes, uno en el cual los átomos de Cd situados en el eje de orden 3 (los más próximos a los grupos CH_3 o Cl) son de tipo CdN_4 (cavidad tipo N3, 1a), mientras que en el otro tipo son CdC_4 (cavidad C3, 1b).



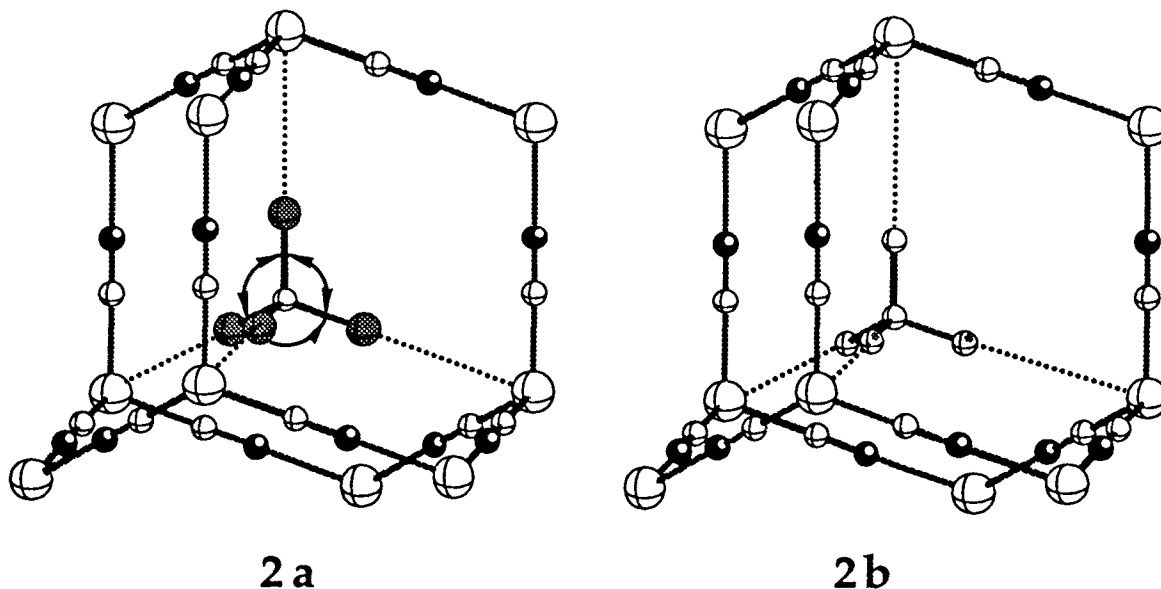
1 a



1 b

El estudio mediante difracción de los clatratos de CCl_4 y CMe_4 muestra un comportamiento distinto de las moléculas enclatradas. Mientras se ha determinado una estructura para el clatrato de neopentano con una orientación definida de las moléculas dentro de la cavidad, en el caso del CCl_4 se encuentra desorden de los átomos de Cl alrededor de los ejes ternarios de la cavidad⁷ (2a). La orientación del neopentano dentro de la cavidad puede describirse como un trípode a lo largo de los cuatro ejes de orden 3, quedando el átomo de C de cada uno de los cuatro metilos sobre uno de los ejes ternarios⁸ (2b). En el caso del CCl_4

cada átomo de Cl está estadísticamente distribuido alrededor de cada uno de los cuatro ejes.



A continuación estudiaremos la estructura electrónica de la red anfitrión $\text{Cd}(\text{CN})_2$ y posteriormente sus clatratos con CCl_4 y neopentano, analizando las interacciones que se producen dentro de la estructura. En estos clatratos, a diferencia de los de Hofmann, las moléculas enclatradas no son aromáticas y la interacción de la red anfitrión no puede producirse con el anillo aromático de la molécula enclatrada. La no presencia de anillos aromáticos en la molécula enclatrada nos indica que en los clatratos con $\text{Cd}(\text{CN})_2$ tendremos interacciones distintas de las encontradas en los clatratos de Hofmann.

Estructura electrónica de la red anfitrión $\text{Cd}(\text{CN})_2$

La estructura electrónica del $\text{Cd}(\text{CN})_2$ es relativamente sencilla comparada con la red anfitrión de los clatratos de Hofmann. Las densidades de estados se muestran en la figura 3 (proyecciones de los átomos de C figura 3a y de N figura 3b). Por debajo del nivel de Fermi tenemos situados los picos correspondientes al CN, no apareciendo picos del Cd, ya que sólo utilizamos los orbitales 5s y 5p del Cd. Estos picos podemos clasificarlos en tres grupos:

- i) un pico situado a -30 eV corresponde a la combinación s-p enlazante del CN.
- ii) en la zona entre -22 y -18 eV están situados las bandas correspondientes a los orbitales no enlazantes del grupo CN (con muy débil carácter enlazante C-N), con pequeñas contribuciones de orbitales del Cd.

iii) las bandas situadas entre -16 y -13 eV corresponden mayoritariamente a los orbitales de tipo π con carácter enlazante C-N.

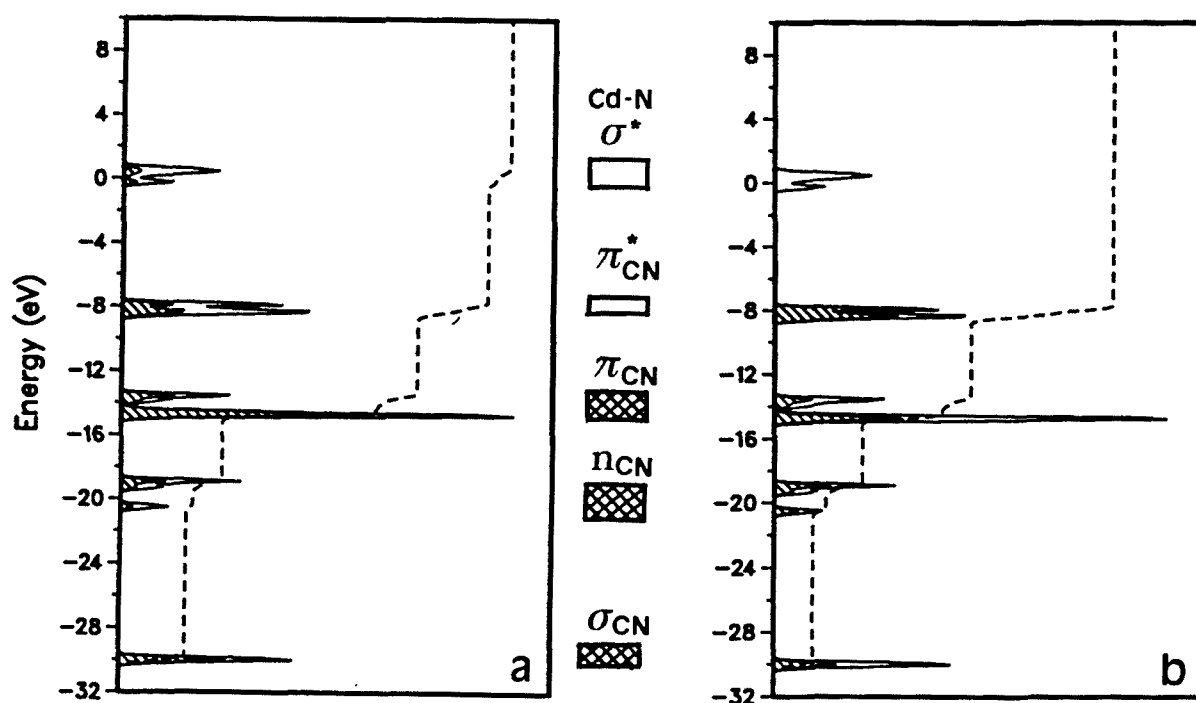


Figura 3. Densidad de estados total de la red anfitrión $\text{Cd}(\text{CN})_2$. También se muestran las contribuciones de los átomos de C (zona sombreada en a) y N (zona sombreada en b).

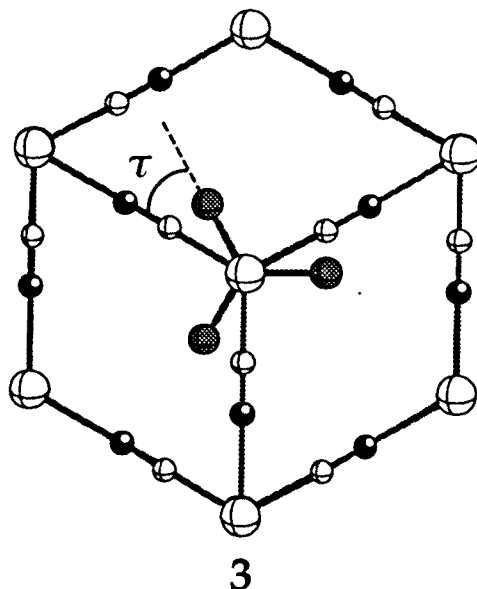
Por encima del nivel de Fermi aparecen en primer lugar las bandas de tipo π^* (C-N) situadas entre -9 y -7 eV. Las bandas alrededor de 0 eV corresponden principalmente a orbitales σ^* (Cd-N), mientras que las dos bandas correspondientes a los orbitales σ^* (Cd-C) (no se muestran en la figura 3), aparecen fuera de la ventana de energía utilizada.

Estructura electrónica del clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$

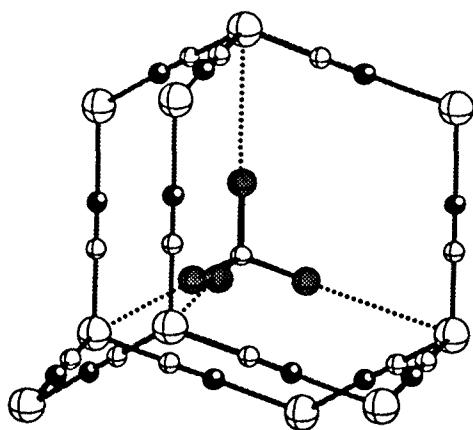
Orientación de las moléculas de CCl_4 dentro de las cavidades de la red $\text{Cd}(\text{CN})_2$

Respecto a la estructura de este clatrato sólo se disponen de los datos de difracción de rayos X. No se tiene constancia de información relativa a la energía de interacción entre el CCl_4 y la red anfitrión como en el caso de los clatratos de Hofmann. No se ha podido encontrar una orientación definida de la molécula de CCl_4 dentro de la cavidad, sino que se encuentran los átomos de Cl desordenados alrededor de los ejes ternarios de la cavidad.

En primer lugar analizaremos la estabilidad relativa de las diferentes orientaciones de la molécula de CCl_4 dentro de la cavidad. En un primer modelo se toma una molécula por celda unidad para apreciar la influencia de la red sobre la orientación evitando la influencia entre moléculas vecinas. En un segundo modelo analizaremos la orientación cuando todas las cavidades están ocupadas.

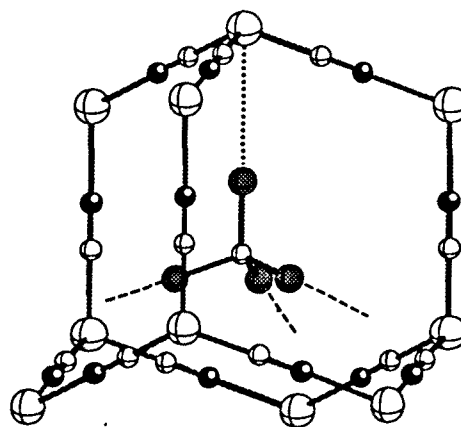


Como hemos indicado en el apartado anterior, se han escogido dos tipos diferentes de cavidades. Definimos el ángulo τ para describir la orientación del CCl_4 dentro de la cavidad (ver 3). A continuación estudiaremos dos orientaciones de la molécula: A $\tau = 0^\circ$, cada átomo de Cl está situado sobre un eje ternario (4a), y cada átomo de Cl se encuentra próximo a tres grupos CN. A $\tau = 60^\circ$, un átomo de Cl sigue estando sobre un eje ternario, mientras los otros tres átomos de Cl están hacia el centro de las caras hexagonales de la cavidad (4b).



$\tau = 0^\circ$

4 a



$\tau = 60^\circ$

4 b

Los valores de la energías calculadas con el método extended Hückel tight binding (EHTB) para las diferentes orientaciones del CCl_4 se encuentran en la tabla I.

Tabla I. Valores de las energías calculadas (eV) con el método EHTB para diferentes orientaciones de la moléculas de CCl_4 dentro de las cavidades tipo N3 y C3 del $\text{Cd}(\text{CN})_2$ con una molécula por celda unidad y del clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$ con ocho moléculas de CCl_4 por celda unidad. Además para el clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$ se ha calculado la energía para la rotación simultánea de todas las moléculas presentes en cada tipo de cavidad.

τ (°)	cavidad N3	cavidad C3
1 CCl_4 /celda unidad		
0	-3543.17	-3542.47
30	-3543.12	-3542.69
60	-3543.03	-3542.84
8 CCl_4 /celda unidad		
0	-7501.60	
30	-7500.14	
60	-7496.66	
giro 1 CCl_4	60	-7500.95
		-7501.43

Los valores de la tabla anterior nos indican que es más favorable la colocación de una molécula de CCl_4 dentro de una cavidad N3 que en una tipo C3. Además, en la cavidad N3 la orientación con una situación eclipsada ($\tau = 0^\circ$) es ligeramente más estable. Sin embargo en el caso de la cavidad C3 la situación más favorable corresponde a un ángulo $\tau = 60^\circ$. Posteriormente, al analizar los orbitales que intervienen en los enlaces podremos entender la diferente orientación predicha para las cavidades de tipo C3 y N3.

Si analizamos la energías calculadas para la ocupación total de las cavidades, vemos que la situación más favorable se produce con todas las moléculas de CCl_4 en posición eclipsada ($\tau = 0^\circ$), coincidiendo con los resultados experimentales obtenidos mediante difracción de rayos X. El giro simultáneo de todas las moléculas produce un incremento de la energía, ya que al dirigir los átomos de Cl hacia el centro de las caras hexagonales de las cavidades se producen repulsiones

con las moléculas de CCl_4 vecinas. Si giramos independientemente a un ángulo $\tau = 60^\circ$ una molécula de cada una de las dos cavidades, en ambos casos (C3 y N3) aumenta la energía. El resultado obtenido indica que la barrera de rotación por molécula es menor dentro de las cavidades C3 (4 kcal/mol) que en las N3 (15 kcal/mol).

Interacción de las moléculas de CCl_4 con la red anfitrión

Si realizamos un cálculo para la estructura completa del $\text{Cd}(\text{CN})_2$ con todas las cavidades ocupadas por moléculas de CCl_4 , y representamos la densidad de estados total del sistema (ver figura 4) aparecen superpuestos los picos correspondientes a las bandas de la red anfitrión y los de las bandas de los orbitales de las moléculas de CCl_4 . Aparentemente, en la densidad de estados de la red de $\text{Cd}(\text{CN})_2$ no aparecen variaciones importantes respecto a la estructura antes de la enclatración. Para poder apreciar las modificaciones producidas por interacciones débiles de los átomos de la red con moléculas de CCl_4 , es necesario recurrir al análisis de las curvas COD, como veremos posteriormente.

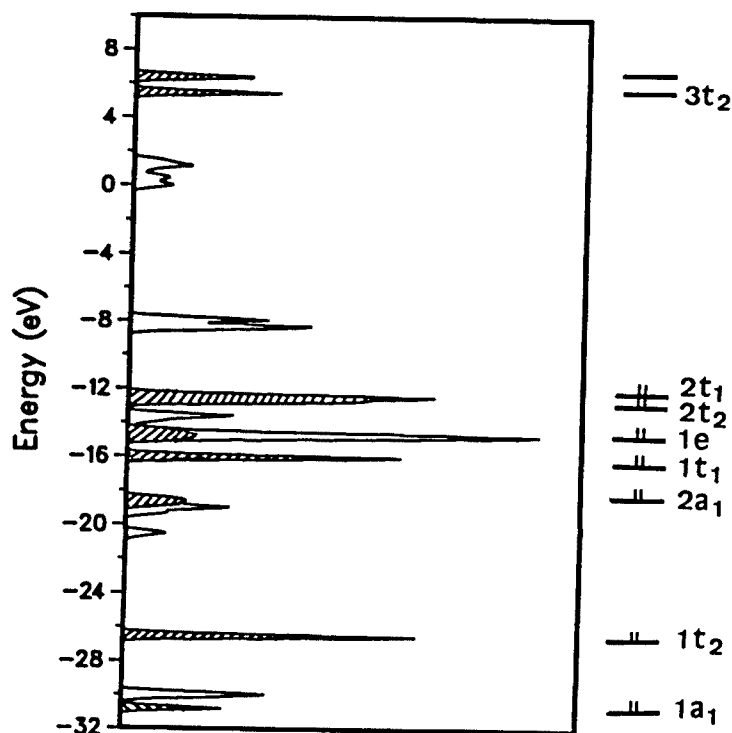


Figura 4. Densidad de estados total del clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$, la contribución de las moléculas de CCl_4 corresponde a las zonas sombreadas.

En la figura 4 están indicados, clasificados por simetría, los orbitales del CCl_4 que dan lugar a las bandas que aparecen en la densidad de estados del clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$. Para estudiar la influencia de la enclatración en la estructura electrónica del CCl_4 , analizaremos los valores de las curvas ICOD de los orbitales del CCl_4 en el nivel de Fermi (tabla II). Se analizarán las orientaciones correspondientes a los dos mínimos de energía encontrados para las cavidades N3 y C3 con las orientaciones $\tau = 0$ y 60° , respectivamente.

Tabla II. Valores de las funciones ICOD en el nivel de Fermi ($\times 10^4$) de los orbitales del CCl_4 dentro de las cavidades N3 y C3 de la red de $\text{Cd}(\text{CN})_2$ para diferentes orientaciones.

orbital	cavidad N3		cavidad C3	
	$\tau = 0^\circ$	$\tau = 60^\circ$	$\tau = 0^\circ$	$\tau = 60^\circ$
1a ₁	-8	-3	-7	-2
1t ₂	-84	-24	-63	-18
2a ₁	-133	-38	-83	-28
1t ₁	-240	-68	-150	-50
1e	-2	-22	-12	-16
2t ₂	-345	-130	-279	-105
2t ₁	-15	-15	-66	-34
3t ₂	+1	+1	+3	+2
3a ₁	+1	+1	+1	+1
total	-825	-298	-656	-250

A partir de los datos de la tabla anterior puede observarse que la interacción se produce debido a una transferencia de carga de niveles ocupados del CCl_4 a orbitales vacíos de la red de $\text{Cd}(\text{CN})_2$ (valores negativos). Los orbitales del CCl_4 que intervienen de un modo más importante en la interacción son los 2a₁, 1t₁ y 2t₂. Para ambas cavidades las transferencias de carga más elevadas se producen en el caso en que la molécula de CCl_4 está eclipsada respecto a la red ($\tau = 0^\circ$). El caso de mayor transferencia es también el más estable, que es la cavidad N3 con $\tau = 0^\circ$.

Si analizamos las curvas COD podremos ver qué tipo de bandas de la red son las que interaccionan con los orbitales del CCl_4 y reciben la transferencia de carga. Inicialmente analizaremos las curvas COD correspondientes a la cavidad N3. En la figura 5 se muestran las curvas COD para el orbital 2a₁ (fig. 5a), uno de los orbitales

$1t_1$ (fig. 5b) y uno de los $2t_2$ (fig. 5c). Las tres figuras son prácticamente idénticas con un pico intenso situado aproximadamente a 0 eV. Esto nos indica que la interacción se produce con las bandas σ^* (Cd-N). Aparecen también transferencias muy débiles sobre los niveles π^* (C-N) situadas a -9 eV. Para los orbitales t_1 y t_2 aparece también un pico pequeño a 4 eV que corresponde a una mezcla con otros orbitales del CCl_4 ($3t_2$) por la pérdida de simetría que se produce al enclatrar la molécula. Al colocar la molécula en la orientación $\tau = 60^\circ$ estamos dirigiendo tres átomos de Cl hacia el centro de las caras hexagonales de la cavidad con lo cual disminuimos el solapamiento de sus orbitales con los de las bandas antienlazantes Cd-N y la mezcla de los niveles entre el CCl_4 y la red es menor.

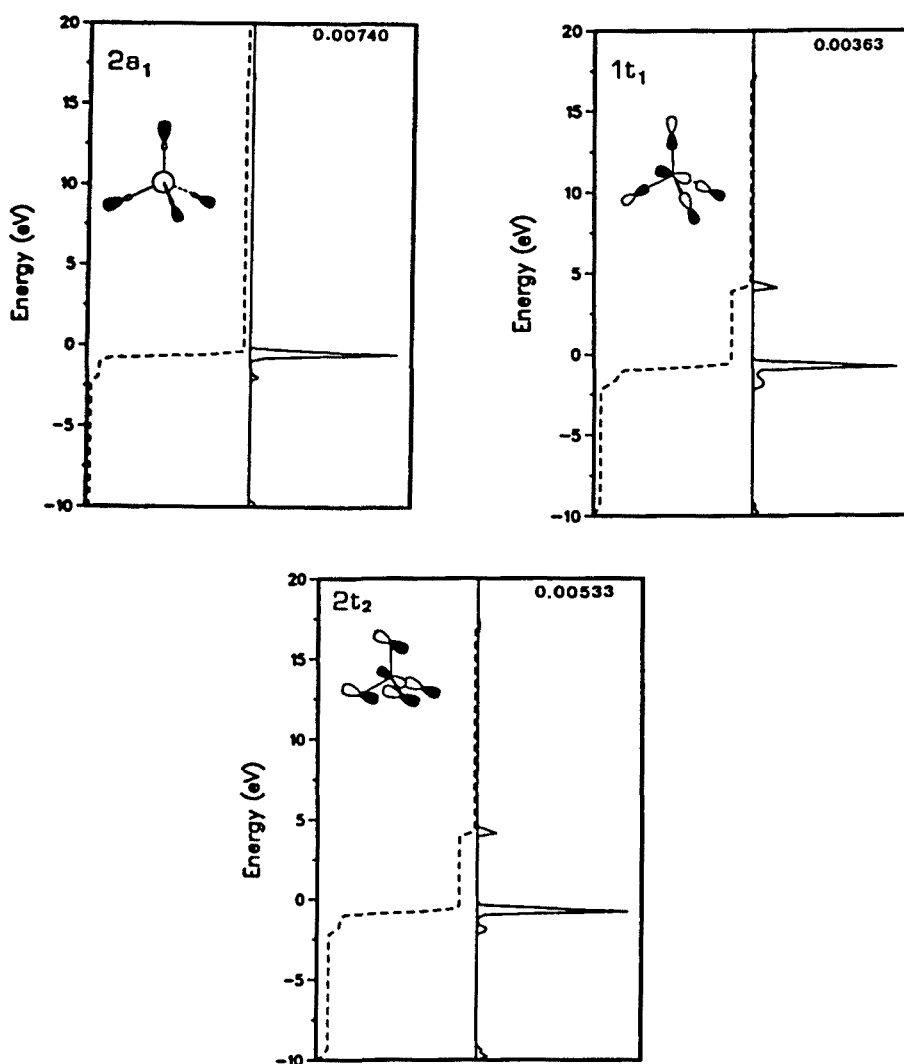


Figura 5. Curvas COD (—) e ICOD (---) para el orbital $2a_1$ (a), y para uno de los orbitales $1t_1$ (b) y $2t_2$ (c) del CCl_4 con un ángulo $\tau = 0^\circ$ dentro de una cavidad de tipo N_3 en el clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$. El máximo de la escala para la curva COD corresponde con el número indicado en la esquina superior derecha.

Las curvas COD para los mismos orbitales, $2a_1$, $1t_1$ y $2t_2$, para la cavidad C_3 y $\tau = 0^\circ$ se muestran en la figura 6. En este caso sí que aparecen picos intensos en la zona de energías correspondiente a las bandas π^* (C-N). Ello es debido a que estas bandas tienen contribución mayoritaria de los átomos de C, y se produce transferencia de la molécula enclatrada sobre ellas. Asimismo aparecen otros picos intensos situados entre +20 y +30 eV correspondientes a combinaciones de orbitales s y p del C y Cd con carácter antienlazante Cd-C. En este caso el giro del CCl_4 hasta $\tau = 60^\circ$, no produce una disminución tan grande de la transferencia debido a que la interacción con los orbitales π^* (C-N) se mantiene aún después del giro de la molécula.

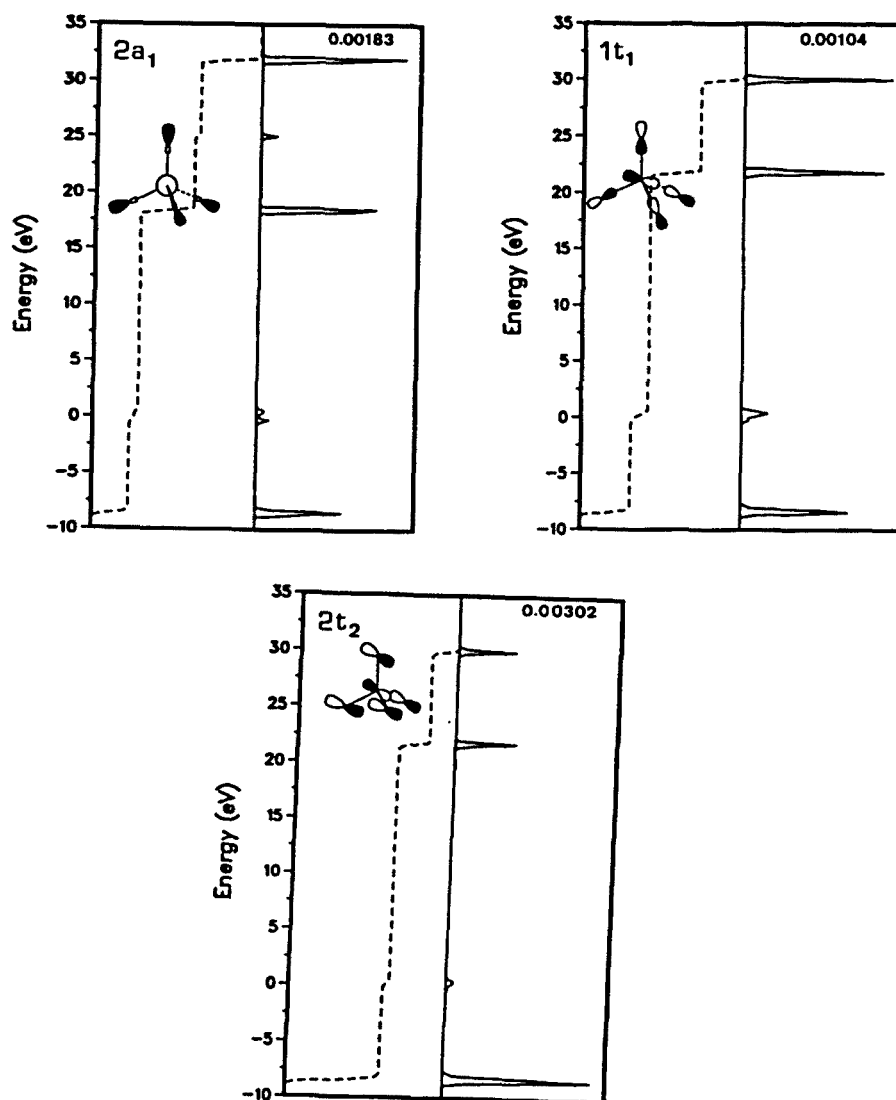


Figura 6. Curvas COD (—) e ICOD (---) para el orbital $2a_1$ (a), y para uno de los orbitales $1t_1$ (b) y $2t_2$ (c) del CCl_4 con un ángulo $\tau = 0^\circ$ dentro de una cavidad de tipo C_3 en el clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$. El máximo de la escala para la curva COD corresponde con el número indicado en la esquina superior derecha.

Estos valores de las transferencias se ven refrendados por los valores obtenidos para las poblaciones de solapamiento que se muestran en la tabla III. Estos valores nos muestran que al introducir una molécula de CCl_4 en una cavidad de tipo N3 el enlace Cd-C no sufre variaciones, como era de esperar según las transferencias electrónicas que hemos comentado previamente. Del mismo modo, al introducir la molécula en la cavidad C3 los enlaces Cd-N no sufren alteraciones importantes. El giro de la molécula hasta $\tau = 60^\circ$ produce un aumento en la fuerza del enlace Cd-C para las cavidades C3 y del enlace Cd-N para las cavidades N3, debido a una menor transferencia electrónica sobre los orbitales antienlazantes Cd-C y Cd-N respectivamente.

Tabla III. Valores de las poblaciones de solapamiento de los enlaces presentes en las diferentes estructuras estudiadas con una molécula de CCl_4 por celda unidad dentro de las cavidades C3 y N3 de la red de $\text{Cd}(\text{CN})_2$ para distintas orientaciones.

Enlace	Cd(CN) ₂ ó CCl ₄ aislados	cavidad N3		cavidad C3	
		$\tau = 0^\circ$	$\tau = 60^\circ$	$\tau = 0^\circ$	$\tau = 60^\circ$
Cd - C	0.6199	0.6199	0.6195	0.6151	0.6195
Cd - N	0.3978	0.3923	0.3960	0.3980	0.3976
C - N	0.8758	0.8757	0.8757	0.8750	0.8755
C - Cl	0.6500	0.6462	0.6490	0.6475	0.6490

Las poblaciones de solapamiento C-N prácticamente no están afectadas por la enclatración en las cavidades de tipo N3, mientras que en el caso de las C3 hemos visto que se producía una transferencia sobre los orbitales $\pi^*(\text{C-N})$ debilitando ligeramente el enlace C-N. Los valores de las poblaciones de solapamiento de los enlaces de la red de $\text{Cd}(\text{CN})_2$ (tabla III), están promediados para todos los enlaces del mismo tipo, por lo que se obtienen variaciones más pequeñas que si estudiamos sólo los enlaces próximos a la molécula de CCl_4 . En todos los casos las poblaciones C-Cl disminuyen respecto a la molécula de CCl_4 aislada, debido al carácter enlazante C-Cl de los orbitales $2a_1$, $1t_1$ y $2t_2$ que transfieren densidad electrónica a la red.

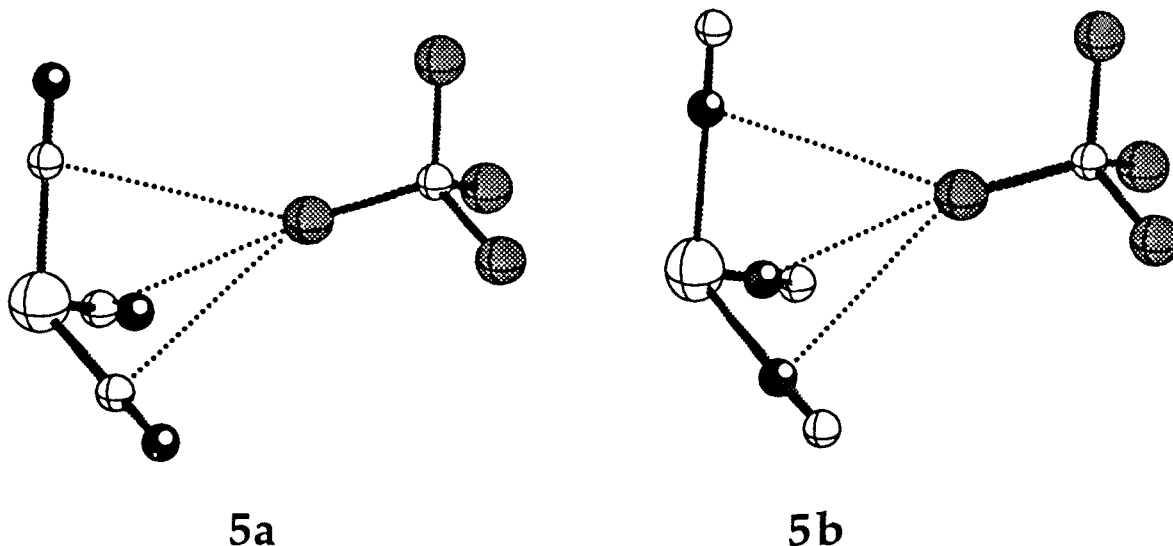
No se dispone de datos de frecuencias de vibración experimentales que permitirían compararlos con los valores de las poblaciones de solapamiento calculadas.

Respecto a las distancias de enlace, para la red de $\text{Cd}(\text{CN})_2$ el valor de la distancia Cd-CN-Cd es 5.460 Å mientras que para el clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$ es 5.505 Å. Este incremento de la distancia puede deberse a motivos estéricos para colocar las moléculas en los interiores de las cavidades, pero también, la transferencia electrónica producida al situar las moléculas en las cavidades provocaría un debilitamiento de los enlaces de la red que resultaría en un aumento de la distancia Cd-C-N-Cd.

Análisis cuantitativo de interacciones anfitrión-huésped en el clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$

En este apartado se ha analizado las interacciones de la molécula de CCl_4 con la red anfitrión. Debido a la imposibilidad de emplear métodos de cálculos de tipo ab initio periódicos debido al gran número de átomos presentes en la celda elemental, se ha modelado la red anfitrión empleando un modelo no periódico a fin de poder realizar cálculos que nos indiquen el valor de la energía de interacción del CCl_4 y la red anfitrión.

Para obtener las energías de interacción utilizaremos métodos ab initio¹¹ (HF y MP2), y una metodología similar a la presentada previamente para el cálculo de las energías de interacción en los clatratos de Hofmann. El primer problema que se nos presenta es cómo escoger un modelo no periódico que simule la red anfitrión. En este caso hemos visto que la interacción se produce principalmente entre los átomos de Cl colocados sobre los ejes de orden 3 de la cavidad y la red anfitrión. Para calcular la energía de interacción en esta orientación hemos aislado una molécula de CCl_4 junto con los fragmentos $(\text{CN})_3$ y $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ (para ambos casos tenemos dos geometrías posibles según se trate de cavidades C3 o N3, ver 5a y 5b para el modelo con Cd). Esta elección de los modelos se ha hecho teniendo en cuenta la proximidad de los átomos de la red, y para ver cuál es la influencia del metal en la interacción. También se ha analizado la influencia del cuarto grupo CN coordinado al Cd en el modelo. La inclusión de este CN sólo produce un aumento de la energía de interacción debido a la reducción de la transferencia de densidad electrónica de los otros grupos CN sobre el Cd. Este incremento en la energía de interacción es prácticamente constante para ambas cavidades, por este motivo sólo utilizaremos tres grupos CN para reducir el coste computacional.



La base empleada para los átomos de carbono y cloro es una 6-31+G* que incluye funciones de polarización y difusas para todos los átomos. Para el cadmio se han utilizado los pseudopotenciales de Hay-Wadt¹² (de tipo "large core") con una base de tipo doble-zeta para la capa de valencia. Los cálculos de la energía de interacción se han efectuado usando el método counterpoise para corregir el error de superposición de base¹³ (BSSE). En el cálculo se ha empleado la geometría experimental sin optimizar. Al no realizar la optimización no se han efectuado correcciones de la energía en el punto cero (ZPE).

Tabla IV. Valores de las energías totales (E_{tot} en hartrees) y de interacción (E_{int} en kcal/mol) a nivel HF y MP2 para la molécula de CCl_4 con los fragmentos $(\text{CN})_3$ y $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ considerando los dos tipo de cavidades N3 y C3 presentes en el clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$.

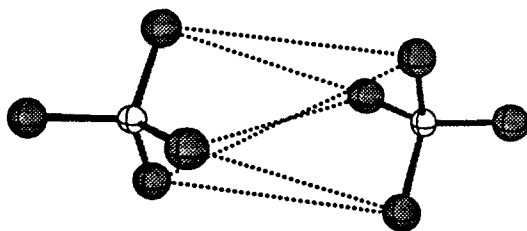
	E_{tot} (hartrees)		E_{int} (kcal/mol)	
	HF	MP2	HF	MP2
cavidad N3				
$\text{Cl}_3\text{CCl} \cdots (\text{CN})_3$	-2152.3855	-2153.9246	-10.98	-13.47
$\text{Cl}_3\text{CCl} \cdots [\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$	-2199.3046	-2200.8971	+1.89	-0.12
cavidad C3				
$\text{Cl}_3\text{CCl} \cdots (\text{CN})_3$	-2152.3337	-2153.8641	-11.54	-14.41
$\text{Cl}_3\text{CCl} \cdots [\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$	-2199.3062	-2200.9474	+1.80	-0.82

Si analizamos los valores de la tabla anterior vemos el importante efecto que tiene la presencia del metal en el cálculo. Si no se incluye el átomo de Cd, se obtienen unos valores de la energía de interacción muy grandes debido a la gran concentración de densidad electrónica sobre el grupo CN, que produce una interacción muy fuerte con los átomos de Cl. Al incluir el átomo de Cd se reduce considerablemente la densidad electrónica sobre los grupos CN (la carga del Cd obtenida es +0.47 en el $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ y +1.03 en $[\text{Cd}(\text{NC})_3]^-$), lo que debilita de modo crítico el enlace. Si analizamos los valores de las cargas vemos que en el caso de no incluir el Cd en el cálculo, se produce una transferencia importante del Cl sobre el grupo CN, de modo que favorece una interacción de tipo electrostático $\text{CN}^{\delta-} \cdots \text{Cl}^{\delta+}$. En presencia del Cd, la transferencia es mucho menor y se produce principalmente sobre el Cd (como habíamos visto en los cálculos EHTB). Los dos efectos que induce la presencia el átomo metálico son la menor densidad electrónica sobre el grupo CN y la disminución de la transferencia electrónica del cloro sobre el cianuro, reduciendo el valor de la energía de interacción. Una interacción del tipo $\text{CN}^{\delta-} \cdots \text{Cl}^{\delta+}$ también ha sido propuesta para otros compuestos, como por ejemplo, 2,3-diciano-5,6-dicloro-1,4-dimetoxibenceno donde estas interacciones producen la formación de "cintas moleculares" debido al contacto de los grupos CN con los átomos de cloro de la molécula vecina¹⁴.

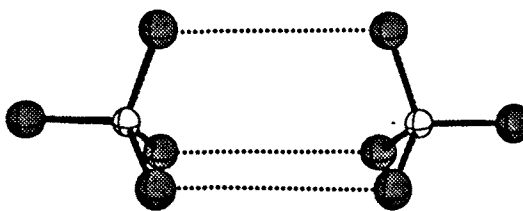
También la inclusión del Cd produce un efecto de inversión de la estabilidad de las orientaciones de los grupos cianuro. Sin metal, la forma más favorable corresponde a $(\text{NC})_3$, mientras con el Cd es más estable $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$. Esto es debido a la mayor estabilidad del CN coordinado mediante el átomo de carbono¹⁵. Si comparamos los valores de la energía para los modelos de las cavidades N3 y C3, vemos que la interacción con el $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ a nivel MP2 es mayor que con $[\text{Cd}(\text{NC})_3]^-$ posiblemente debido a la menor densidad electrónica sobre el Cd en el caso del $[\text{Cd}(\text{NC})_3]^-$. La diferencia en los valores de la energía de interacción entre ambos modelos (con y sin el átomo de cadmio) es considerable. Debido a la imposibilidad de realizar un cálculo de las mismas características para la estructura periódica, podemos comparar los resultados con un cálculo a nivel extended Hückel para ambos modelos con el cálculo periódico (EHTB) para analizar cuál es el modelo que reproduce mejor los resultados de la red obtenidos con la estructura periódica. Se han escogido los modelos correspondientes a la cavidad de tipo C3 y se ha comparado los valores de las cargas atómicas. Por ejemplo, para el átomo de C de los grupos CN, las cargas que se obtienen son -0.372 $(\text{CN})_3$, +0.411 $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ y +0.365 (cálculo periódico), los valores para el átomo de N son -0.872 $(\text{CN})_3$, -0.862 $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ y -0.513 (cálculo periódico). Los resultados anteriores nos indican que el

modelo con Cd reproduce mejor la densidad electrónica de los átomos más próximos al Cl (Cd y C) que son los principales responsables de la interacción. Sin embargo, la descripción del átomo de N es similar en ambos casos por la ausencia del átomo de Cd coordinado al N. Pero como se ha indicado anteriormente con el modelo con Cd, la densidad electrónica sobre el C es menor que en el caso periódico lo que provocaría una energía de interacción menor. A modo de conclusión, podemos indicar que el modelo con Cd reproduce mejor las interacciones pero se trata de un límite inferior respecto al modelo periódico con la estructura completa.

Hasta ahora sólo hemos analizado las interacciones de la molécula de CCl_4 con la red anfitrión, pero otro factor a estudiar es la interacción que se produce entre moléculas de CCl_4 vecinas. Si colocamos las moléculas dentro de las cavidades como nos indican los resultados experimentales, eclipsando los átomos de Cl con los grupos CN alrededor de los ejes de orden 3, obtenemos una disposición alternada entre las moléculas de CCl_4 vecinas (6a). Por ejemplo, cada molécula situada en una cavidad N_3 , suponiendo una red ideal con todos los Cd de tipo CdN_4 ó CdC_4 , está rodeada de otras cuatro moléculas vecinas en posición alternada situadas en cavidades de tipo C_3 . Como experimentalmente se encuentra desorden en las posiciones de los átomos de Cl en la cavidad, esto nos indica que se producen rotaciones de las moléculas pasando por una situación intermedia eclipsada (6b). En la situación alternada cada átomo de cloro tiene dos átomos próximos de la molécula vecina con $d(\text{Cl}\cdots\text{Cl}) = 4.65 \text{ \AA}$, mientras en la posición eclipsada sólo tiene uno próximo a $d(\text{Cl}\cdots\text{Cl}) = 4.35 \text{ \AA}$.



6a



6b

Para analizar las interacciones entre las moléculas de CCl_4 enclatradas, se ha estudiado los valores de las energías totales y energías de interacción para el sistema bimolecular $\text{CCl}_4\cdots\text{CCl}_4$, que se muestran en la tabla V.

Tabla V. Valores de las energías totales (E_{tot} en hartrees) y energías de interacción (E_{int} en kcal/mol) a nivel HF y MP2 para el dímero $\text{CCl}_4 \cdots \text{CCl}_4$ en las orientaciones alternada (6a) y eclipsada (6b).

	E_{tot} (hartrees)		E_{int} (kcal/mol)	
	HF	MP2	HF	MP2
$\text{CCl}_4 \cdots \text{CCl}_4$ 6a	-3751.4943	-3752.8410	+0.24	-0.73
$\text{CCl}_4 \cdots \text{CCl}_4$ 6b	-3751.4940	-3752.8413	+0.46	-0.58

Es importante remarcar que en el cálculo a nivel MP2 para la estructura eclipsada se obtiene una energía de interacción más favorable, mientras que la energía total es ligeramente menos estable. Esto es debido al carácter no variacional de la energía de interacción calculada con la corrección counterpoise. En el caso de la estructura eclipsada la inclusión de la base del sistema completo provoca una mayor estabilización de las estructuras de las monómeros, debido a la mayor proximidad de los átomos. Esta corrección genera un valor de la energía de interacción menos favorable para la geometría eclipsada. Las energías totales son muy similares para las dos estructuras analizadas, lo que indica una falta de direccionalidad en el enlace, que permite una fácil rotación de la moléculas, en perfecta concordancia con el desorden en las posiciones de los átomos de Cl encontrado experimentalmente.

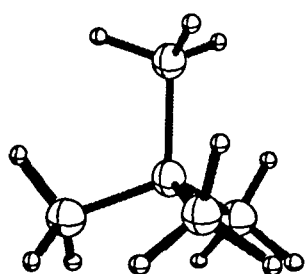
Estructura electrónica del clatrato Cd(CN)₂·neopentano

Orientación de las moléculas de neopentano dentro de las cavidades de la red Cd(CN)₂

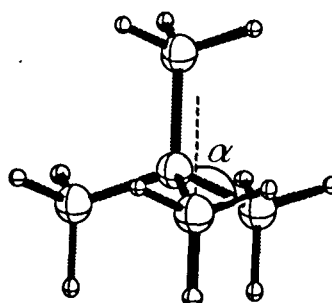
La estructura de este clatrato ha sido determinada mediante difracción de rayos X, y la molécula de neopentano se encuentra orientada dentro de la cavidad, a diferencia del clatrato de CCl_4 donde los átomos de cloro están distribuidos estadísticamente en los cuatro posiciones de los ejes ternarios de la cavidad.

Un paso previo antes analizar la estabilidad de las diferentes orientaciones de la molécula de neopentano dentro de las cavidades es el estudio de la conformación de la molécula de neopentano, ya que las posiciones de los átomos de hidrógeno no han sido detectadas mediante las técnicas de difracción. Podemos analizar los

dos casos extremos que corresponden a las situaciones en que los átomos de hidrógeno de un grupo metilo están en disposición alternada (7a) o eclipsada (7b) respecto al resto del esqueleto de átomos de carbono de la molécula. Se ha analizado la diferente estabilidad de ambas estructuras tanto a nivel semiempírico (extended Hückel) como a nivel ab initio (HF y MP2, base 6-31+G*), y en todos los casos se obtiene como más favorable la disposición alternada. Este resultado coincide tanto con los datos experimentales¹⁶¹⁷ como con trabajos teóricos previamente publicados¹⁸. Además, la diferencia de energía para ambas orientaciones es muy similar con los tres métodos empleados (EH = 25.38, HF = 28.61 y MP2 = 27.91 kcal/mol).

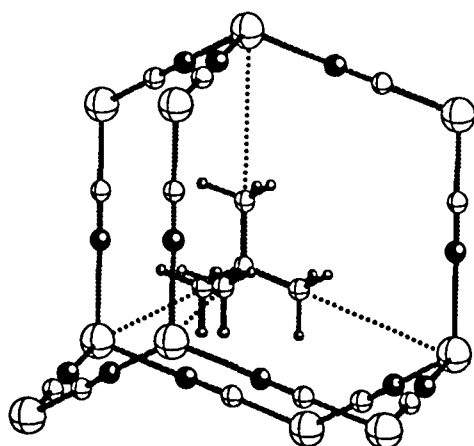


7a

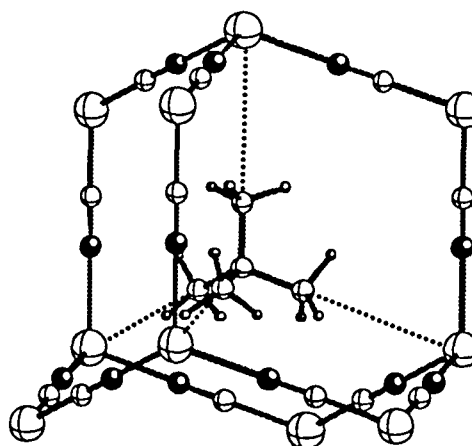


7b

Para describir completamente las posibles orientaciones del neopentano dentro de una cavidad N3 ó C3, además del ángulo τ empleado para el CCl_4 , necesitamos un nuevo ángulo que denominaremos α para definir la conformación de los átomos de hidrógeno. Para la situación más favorable, es decir la conformación alternada (7a) escogemos $\alpha = 60^\circ$ mientras que para la eclipsada $\alpha = 0^\circ$ (7b).

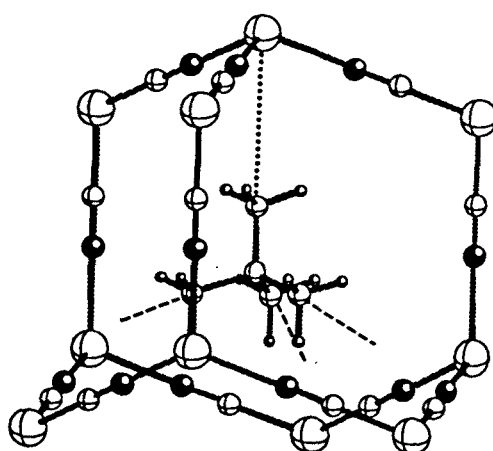
 $\tau = 0^\circ$ $\alpha = 60^\circ$

8a

 $\tau = 0^\circ$ $\alpha = 0^\circ$

8b

Si analizamos la posición del neopentano dentro de la cavidad situando los átomos de carbono en los ejes de orden 3 ($\tau = 0^\circ$), puede verse que existe una apreciable diferencia entre las dos conformaciones analizadas. En el caso alternado (8a), los átomos de hidrógeno están dirigidos hacia la bisectrices de los ángulos X-Cd-X (X= C, N según la cavidad de que se trate) mientras que en la conformación eclipsada (8b) están dirigidos hacia los grupos CN. Otro tipo de orientación que analizaremos será con $\tau = 60^\circ$ y $\alpha = 60^\circ$. Esta situación corresponde a los átomos de carbono del metilo fuera de los ejes ternarios, y manteniendo los átomos de hidrógeno alternados, quedando de este modo dirigidos hacia los grupos CN (8c).



$$\tau = 60^\circ \quad \alpha = 60^\circ$$

8c

En la tabla VI puede observarse que con una única molécula de neopentano por celda elemental aparece como más estable para las dos cavidades la situación con $\tau = 60^\circ$ y $\alpha = 60^\circ$ (8c). Pero esta orientación no es favorable cuando situamos un neopentano en cada cavidad, debido a que los grupos metilo quedan dirigidos hacia las caras hexagonales de las cavidades provocando fuertes repulsiones estéricas con las moléculas de neopentano vecinas. La geometría más estable con todas las cavidades ocupadas corresponde a un valor de $\tau = 0^\circ$ y $\alpha = 60^\circ$ (8a), que coincide con la estructura experimental encontrada. El valor de α no se puede contrastar con datos experimentales debido a que no se han localizado los átomos de hidrógeno experimentalmente, pero debido a la alta diferencia de energía encontrada entre las conformaciones alternada y eclipsada del neopentano es lógico suponer que también en la estructura experimental los átomos de hidrógeno están en posición alternada respecto al esqueleto de átomos de carbono.

Tabla VI. Valores de las energías calculadas (eV) con el método EHTB para diferentes orientaciones de la molécula de neopentano dentro de las cavidades de tipo N3 y C3 de la red de $\text{Cd}(\text{CN})_2$ con una molécula por celda unidad y para el clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2$ -neopentano con ocho moléculas de neopentano por celda unidad. También se da la energía para la rotación simultánea de todas las moléculas presentes en cada tipo de cavidad en el clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2$ -neopentano. El ángulo τ indica la orientación de los átomos de C dentro de la cavidad y α la conformación de los grupos metilo del neopentano.

τ (°)	α (°)		cavidad N3	cavidad C3
1 neopentano /celda unidad				
0	60 (8a)		-3547.42	-3547.31
0	0 (8b)		-3545.98	-3546.23
60	60 (8c)		-3547.45	-3547.41
8 neopentano /celda unidad				
0	60		-7536.59	
0	0		-7527.65	
giro 4 neopentanos (los otros fijos con $\tau = 0^\circ$ y $\alpha = 60^\circ$):				
60	60		-7536.48	-7536.54

Si se analizan los valores de la tabla VI puede apreciarse que las diferencias de energías entre las distintas orientaciones son pequeñas (menores que en el caso del CCl_4 , ver tabla I). Sólo se obtienen cambios importantes de la energía al variar el ángulo α que define la conformación del neopentano. Se ha analizado detalladamente la interacción entre los grupos metilo del neopentano y la red de $\text{Cd}(\text{CN})_2$, y se han comparado los resultados a nivel extended Hückel y ab initio empleando modelos moleculares idénticos a los utilizados para el CCl_4 (5a y 5b, se explican con más detalle en el próximo apartado). Los resultados obtenidos indican que el método extended Hückel reproduce correctamente el sentido de las transferencias de densidad electrónica pero subestima el valor de las mismas comparándolo con los valores habituales para este tipo de transferencias y los

obtenidos del cálculo ab initio. Además, en el cálculo de bandas el análisis de las curvas COD para el clatrato de neopentano indica una transferencia de carga de los orbitales de tipo π enlazante del CN sobre los orbitales C-H antienlazantes de neopentano, congruente con la existencia del enlace de hidrógeno C-H \cdots CN pero menor de la esperada en comparación con los sistemas similares anteriormente estudiados. El empleo de bases tipo doble- ζ para el C y el N que incorporan funciones más difusas, tampoco modifica sustancialmente los resultados obtenidos. Estos hechos indican que los valores de la tabla VI reproducen cualitativamente bien el orden de las estabilidades para las diferentes orientaciones, pero la diferencia relativa de energías entre los diferentes casos estudiados es mayor que la obtenida en el cálculo.

Análisis cuantitativo de interacciones anfitrión-huésped en el clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2$ -neopentano

En este apartado se han analizado las interacciones entre las moléculas de neopentano y la red, tomando como modelos de la red los mismos que se utilizaron en el caso del CCl_4 . Las condiciones empleadas en el cálculo son idénticas a las empleadas para el CCl_4 , para que los valores obtenidos para ambas moléculas sean comparables. La base empleada por el neopentano es una 6-31+G*, incluyendo funciones de polarización y difusas sólo para los átomos de carbono.

Como hemos visto en el apartado anterior, los cálculos EHTB dan como orientación más estable de las moléculas de neopentano la que tiene ángulos $\tau = 0^\circ$ y $\alpha = 60^\circ$ (8a) cuando todas las cavidades están ocupadas, mientras que es $\tau = 60^\circ$ y $\alpha = 60^\circ$ (8c) cuando sólo colocamos una molécula de neopentano por celda unidad. Con el modelo empleado en el caso del CCl_4 no hay problemas para modelizar la interacción con una supermolécula $\text{C}(\text{CH}_3)_4 \cdots [\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ en el caso 8a debido a que el grupo metilo más próximo tiene todos sus hidrógenos orientados hacia los grupos CN coordinados con un sólo átomo de cadmio (9a). Pero en el caso de 8c tenemos los átomos de hidrógeno del metilo dirigidos directamente a grupos CN de diferentes átomos de cadmio. Para representar esta interacción necesitaríamos un modelo con más átomos, lo cual no es posible debido a las limitaciones computacionales. Como aproximación a la energía de interacción en este caso 8c escogeremos un modelo 9b en el que todos los hidrógenos del metilo están dirigidos directamente hacia los grupos CN coordinados a un átomo de Cd.

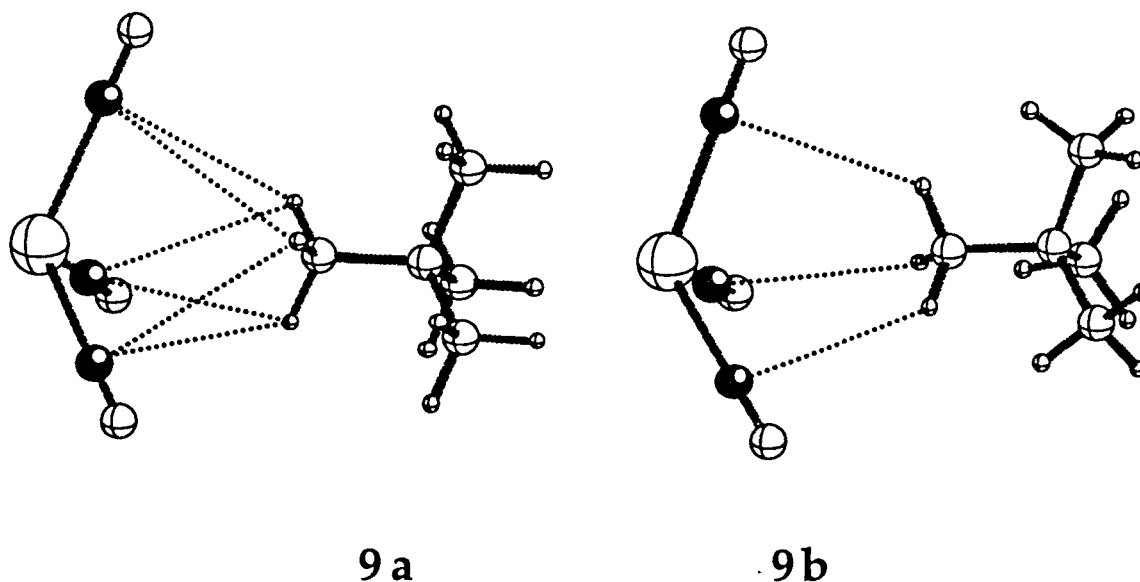


Tabla VII. Valores de las energías totales (E_{tot} en hartrees) y energías de interacción (E_{int} en kcal/mol) a nivel HF y MP2 para la molécula de neopentano con los fragmentos $(\text{CN}^-)_3$ y $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$, considerando los dos tipos de cavidades N3 y C3 presentes en el clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2$ -neopentano.

		E_{tot} (hartrees)		E_{int} (kcal/mol)	
		HF	MP2	HF	MP2
cavidad N3					
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3 \cdots (\text{CN}^-)_3$	(9a)	-472.9586	-474.4944	-7.10	-8.61
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3 \cdots [\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$	(9a)	-519.8867	-521.4751	+0.18	-1.51
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3 \cdots (\text{CN}^-)_3$	(9b)	-472.9148	-474.4521	-8.09	-9.83
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3 \cdots [\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$	(9b)	-519.8417	-521.4315	-0.12	-1.99
cavidad C3					
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3 \cdots (\text{CN}^-)_3$	(9a)	-472.9063	-474.4324	-7.35	-9.51
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3 \cdots [\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$	(9a)	-519.8880	-521.5246	+0.36	-1.56
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3 \cdots (\text{CN}^-)_3$	(9b)	-472.8626	-472.3899	-8.41	-10.66
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3 \cdots [\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$	(9b)	-519.8431	-521.4809	+0.04	-2.00

En la tabla VII podemos apreciar el mismo efecto que aparecía para el CCl_4 debido a la inclusión del cadmio en el cálculo, si bien en este caso la disminución de la

energía de interacción no es tan drástica como para el CCl₄ (tabla IV). De este hecho podemos deducir que para redes con un elevado carácter iónico o con grandes concentraciones de densidad electrónica será mayor la interacción con la molécula de CCl₄. Mientras que a medida que la red pierda la ionicidad y la densidad electrónica esté más distribuida, la interacción con el neopentano aumenta respecto a la del CCl₄.

En ambos modelos para las cavidades de tipo N3 y C3, la energía de interacción para el caso 9b es más favorable que para 9a (aproximadamente 0.5 kcal/mol), indicando que la orientación de los átomos de hidrógeno dirigida hacia el grupo CN es la preferida (casos 8b y 8c) respecto al caso 8a. Este resultado coincide con el obtenido mediante el método EHTB, en el cual la orientación 8c aparecía como lo más favorable cuando sólo colocamos una molécula de neopentano por celda unidad, forzando al sistema a pasar a la geometría 8a al ocupar todas las cavidades debido a las repulsiones entre moléculas vecinas.

Si comparamos los resultados obtenidos para los modelos con el cadmio de las cavidades C3 y N3, vemos que son muy similares los valores de las energías de interacción a nivel MP2. Esto indica que a pesar de analizar sólo dos tipos de cavidades, las energías de interacción deben ser muy similares en todos los casos. Respecto a las variaciones con la densidad electrónica del grupo CN (que como hemos visto afectan de modo importante las energías de interacción) debemos tener en cuenta que con el modelo utilizado sólo consideramos uno de los átomos de Cd unidos al CN. La utilización del otro Cd reduciría más la densidad electrónica, si bien en parte este efecto está compensado por coordinar cada Cd a solo tres grupos CN en lugar de cuatro como en la estructura real.

Si se analizan los cambios en las poblaciones de Mulliken, se encuentra una transferencia de densidad electrónica de los grupos CN de la red sobre el grupo metilo más próximo, en concordancia con la presencia de enlaces de hidrógeno del tipo CN...H-C. Las poblaciones de los átomos de Cd disminuyen al situar el modelo de la red próxima la molécula de neopentano (-0.009 y -0.008 para los casos N3 y C3, respectivamente).

Los resultados de las energías de interacción indican que el enlace del neopentano con la red es más fuerte que el del CCl₄. Este sería el motivo de la existencia de una estructura con una orientación definida del neopentano mientras que en el caso del CCl₄ hay una distribución aleatoria entre cuatro posiciones debido a la mayor movilidad de la molécula al tener una menor interacción con la red.

En el presente apartado hemos visto las diferencias entre el neopentano y el CCl₄ respecto a las interacciones con la red. A continuación analizaremos las interacciones entre las moléculas de neopentano vecinas. Se analizarán las dos geometrías estudiadas también en el caso del CCl₄, con los grupos metilo alternados o eclipsados como se representa en **6a** y **6b** para los átomos de Cl. Unos datos experimentales que nos indicarán las posibles diferencias entre las interacciones entre moléculas de neopentano y de CCl₄ son los puntos de fusión y de ebullición de estos compuestos. Los puntos de ebullición y fusión para el CCl₄ son 76.5 °C y -23.0 °C respectivamente, mientras que para el neopentano son 9.5 °C y -16.5 °C. Estos valores nos indican que las interacciones entre las moléculas en ambos casos deben ser similares si bien ligeramente mayores en el caso del CCl₄. Si observamos los valores indicados en la tabla VIII y los comparamos con los del CCl₄ (tabla V), vemos que las conclusiones que indicábamos a partir de los valores de los puntos de fusión y ebullición concuerdan con los resultados de los cálculos. Para ambas moléculas son más estables las geometrías alternadas que son las que se encuentran en el clatrato experimentalmente, si bien con una diferencia de energía muy pequeña respecto a la forma eclipsada (aproximadamente del orden de 0.1 kcal/mol).

Tabla VIII. Valores de las energías totales (E_{tot} en hartrees) y energías de interacción (E_{int} en kcal/mol) a nivel HF y MP2 para el dímero C(CH₃)₄...C(CH₃)₄ para las orientaciones alternada (**6a**) y eclipsada (**6b**).

	E_{tot} (hartrees)		E_{int} (kcal/mol)	
	HF	MP2	HF	MP2
C(CH ₃) ₄ ...C(CH ₃) ₄ alt	-392.6525	-392.9936	+0.72	-0.70
C(CH ₃) ₄ ...C(CH ₃) ₄ ecl	-392.6517	-393.9934	+1.28	-0.32

La similitud de las energías de interacción calculadas los dímeros de CCl₄ y neopentano, indican que el diferente comportamiento del clatrato con Cd(CN)₂ es debido fundamentalmente a las diferentes interacciones con la red, mientras que la interacción entre moléculas enclatradas vecinas es similar en ambos casos.

Apéndice

Para realizar la integración de las propiedades en los cálculos periódicos tanto en la red anfitrión $\text{Cd}(\text{CN})_2$, como en los clatratos de CCl_4 y neopentano se han empleado 120 puntos-k en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin^{19,20}. En todos los cálculos moleculares y periódicos realizados con el método extended Hückel se ha empleado la fórmula modificada de Wolfsberg-Helmholz²¹. Los parámetros atómicos empleados en el cálculo se muestran en la tabla IX²². Los valores de las poblaciones de solapamiento en el nivel de Fermi (tabla III) han sido promediados para todos los enlaces del mismo tipo de la red.

Tabla IX. Parámetros atómicos utilizados en los cálculos extended Hückel.

átomo	orbital	$\zeta_\mu (c_\mu)$	$H_{\mu\mu}(\text{eV})$
C	2s	1.625	-21.4
	2p	1.625	-11.4
H	1s	1.300	-13.6
N	2s	1.950	-26.0
	2p	1.950	-13.4
Cd	4s	1.640	-11.80
	4p	1.600	-8.20
Cl	3s	2.180	-26.30
	3p	1.730	-14.20

En los cálculos se ha utilizado para la red anfitrión la estructura experimental del clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$ ⁷, mientras que para los clatratos de CCl_4 se emplearon sus estructuras experimentales determinadas por difracción de rayos X^{7,8}.

En los cálculos de la energía de interacción realizados en este capítulo se ha empleado una base 6-31+G* para los átomos de carbono, nitrógeno, cloro e hidrógeno. Para el cadmio se han utilizado los pseudopotenciales de Hay-Wadt¹² ("large core") con una base Dunning/Huzinaga doble-zeta D95V para la capa de valencia²³. Las estructuras empleadas en los modelos corresponden a las experimentales de los clatratos aislando los átomos del modelo de la estructura del resto del sólido.



Referencias

- (1) Iwamoto, T. In *Inclusion Compounds*; J. L. Atwood, J. E. D. Davies and D. D. MacNicol, Ed.; Oxford University Press: Oxford, 1991; Vol. 5.
- (2) Wells, A. F. In *Structural Inorganic Chemistry* Oxford University Press: Oxford, 1978; pp 837.
- (3) Kitazawa, T.; Takeda, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 309.
- (4) Kitazawa, T.; Akiyama, M.; Takahashi, T.; Takeda, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1112.
- (5) Abrahams, B. F.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 60.
- (6) Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- (7) Kitazawa, T.; Nishikiori, S.; Kuroda, R.; Iwamoto, T. *Chemistry Letters* **1988**, 1729.
- (8) Kitazawa, T.; Nishikiori, S.; Yamagishi, A.; Kuroda, R.; Iwamoto, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1729.
- (9) Nishikiori, S.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A. *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 2270.
- (10) Nishikiori, S.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8098.
- (11) GAUSSIAN92: Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, P. M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Schlegel, H. B.; Robb, M. A.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Pople, J. A. In Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 1992; pp .
- (12) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- (13) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- (14) Shekhar Reddy, D.; Panneerselvam, K.; Pilati, T.; Desiraju, G. R. *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1993**, 661.
- (15) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. In John Wiley and Sons: New York, 1980.

- (16) Bartel, L. S.; Bradford, W. F. *J. Mol. Struct.* **1977**, *37*, 113.
- (17) Beagley, B.; Brown, D. P.; Monhagen, J. J. *J. Mol. Struct.* **1969**, *4*, 233.
- (18) Guth, J. R.; Hess, A. C. *Chem. Phys.* **1988**, *124*, 29.
- (19) Ramírez, R.; Böhm, M. C. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 391.
- (20) Ramírez, R.; Böhm, M. C. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *34*, 571.
- (21) Ammeter, J. H.; Bürgi, H. B.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686.
- (22) Alvarez, S. *Table of Parameters for Extended Hückel Calculations 1993*,
Universitat de Barcelona
- (23) Dunning, T. H.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry* Plenum: New
York, 1976; pp 1-28.

CAPITULO 5

COMPUESTOS DE INTERCALACION DE ESTRUCTURA TIPO CsF·Br₂

Introducción

Estructura electrónica del compuesto de intercalación CsF·Br₂

Análisis cuantitativo de las interacciones en el compuesto de intercalación CsF·Br₂

Análisis de otros compuestos de intercalación relacionados con el CsF·Br₂

Apéndice

Referencias

El objetivo de este capítulo es el estudio de la estructura electrónica y el enlace en una familia de compuestos de intercalación. Existe un gran número de compuestos inorgánicos de intercalación descritos en la bibliografía¹. Si los clasificamos según la red anfitrión, podemos distinguir una serie de familias de compuestos de intercalación:

- **grafito**, presenta una gran cantidad de compuestos de intercalación con compuestos muy variados. Entre otros, metales alcalinos, amoníaco, tetrahidrofurano, Br₂, HNO₃, XeF₄ y AsF₅.

- **sulfuros y seleniuros metálicos** de fórmula MX₂ (M = Ti, Zr, Hf, V, Ta, Mo, W) ó MPX₃ (M = Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, In), este numeroso grupo de compuestos muestra intercalación con metales alcalinos y alcalinotérreos, amoníaco, aminas, hidracinas, heterociclos, fosfinas, cobaltoceno y cationes lantánidos.

- **óxidos metálicos**, MoO₃, Mo₁₈O₅₂, V₂O₅, LiNbO₂, Li_xV₃O₈ y compuestos tipo MOXO₄ (M = Ti, V, Cr, Fe; X = P, As) forman compuestos de intercalación con hidrógeno, amoníaco, metales alcalinos, piridina, ferrocenos y cobaltocenos.

- **oxihalogenuros metálicos** MOX (M = Ti, V, Cr, Fe; X = Cl, Br) intercalan litio, amoníaco, amonio, piridina, pirrol, tetratiofulvaleno, derivados del ferroceno, cobaltoceno.

- **fosfatos y fosfonatos metálicos** Zr(RPO₃)₂ y Zr(ROPO₃)₂ (R= Ph, Me, Et, CH₂COOH) forman compuestos de intercalación con alcoholes, urea, piridina, aminas, aminoácidos, heterociclos, derivados del ferroceno y cobaltoceno.

- compuestos como micas, caolinitas, montmorillonita y otros tipos de **silicatos**, muestran intercalación con alcalinos, amonio, amidas e incluso con precursores catalíticos como [Rh(PPh₃)₃]⁺.

Recientemente se ha sintetizado y resuelto la estructura del CsF·Br₂ que puede dar lugar a una nueva familia de compuestos de intercalación. Se trata de la intercalación de moléculas de bromo entre capas de fluoruro de cesio² (figura 1). Debido a que la proporción es 1:1 se forma un sistema lineal periódico F··Br-Br··F dentro de la estructura. Hasta el momento no se había descrito ningún compuesto de intercalación formado a partir de un compuesto tridimensional fuertemente iónico como el CsF (estructura NaCl B1). La obtención de este nuevo tipo de compuestos de intercalación ha sido casual, ya que en Química Orgánica se utiliza desde hace tiempo como reactivo una mezcla de CsF y Br₂ para la adición de

un átomo de F y otro de Br a un doble o triple enlace (C=C, C=N ó C≡N)³⁻⁵. Para intentar describir el mecanismo de la reacción, Des Marteau et al. propusieron inicialmente la formación de una especie Br₂F⁻ como reactivo³, pero posteriormente, al no aparecer vibraciones Br-F en el espectro Raman² estudiaron qué especies se formaban al mezclar el CsF con el Br₂ y sorprendentemente encontraron que se trataba de un compuesto de intercalación. El CsF·Br₂ es un compuesto de color amarillo anaranjado, relativamente estable, ya que incluso un calentamiento hasta 100°C no consigue eliminar todas las moléculas de Br₂ de la estructura.

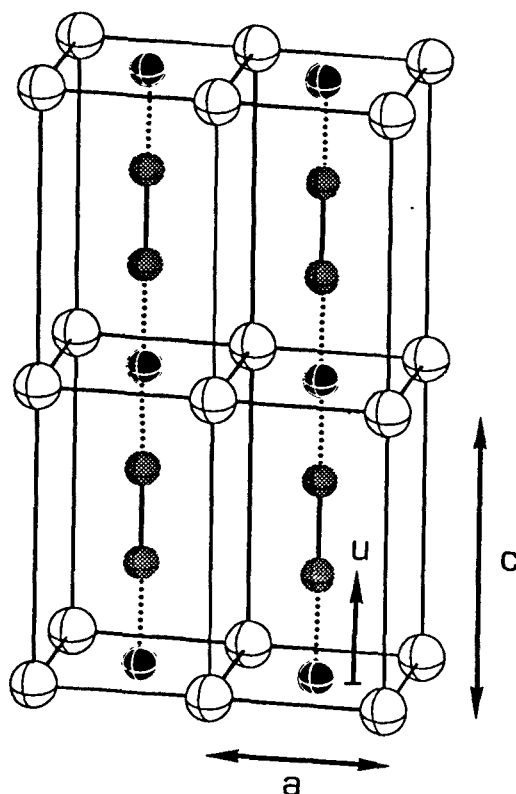


Figura 1. Estructura del compuesto de intercalación CsF·Br₂ (P4/mmm, $a=4.177$ Å, $c=7.364$ Å, $u=0.3423$). Las esferas blancas corresponden a los átomos de Cs, las negras a los de F y las grises a los de Br.

Además del compuesto de intercalación CsF·Br₂, se han sintetizado otros similares², como el análogo substituyendo Br₂ por I₂, CsF·I₂, aunque no se ha resuelto su estructura todavía. Reduciendo la cantidad de halógeno en la formación se han sintetizado fases con una relación CsF:X₂ (X=Br, I), de 2:1 en lugar de la 1:1 del compuesto anteriormente descrito.

El primer aspecto sorprendente de este tipo de compuestos de intercalación es la pérdida de la estructura tridimensional de un compuesto iónico como el CsF para dar una estructura bidimensional. Además, es interesante destacar la formación de

la cadena lineal periódica de F...Br-Br...F que aparentemente es la responsable de la estabilización de la estructura. Este estudio pretende en primer lugar realizar un análisis cualitativo de la estructura electrónica y de las interacciones presentes en este compuesto de intercalación, para en la segunda parte realizar un estudio a nivel cuantitativo de la estabilidad de este tipo de compuestos.

Estructura electrónica del compuesto de intercalación CsF·Br₂

De la estructura del CsF·Br₂, parece evidente la presencia de interacciones débiles entre los átomos de F de las capas de CsF y las moléculas de bromo. Para el análisis de estas interacciones emplearemos una metodología idéntica a la empleada en el caso de los clatratos de Hofmann. Realizaremos cálculos tight-binding extended Hückel y a partir de ellos efectuaremos un análisis de las curvas COD de los orbitales del Br₂ para observar que variaciones se producen con la intercalación.

La estructura electrónica del CsF·Br₂ es simple, como se muestra en la densidad de estados (figura 2). En primer lugar tenemos las bandas ocupadas 2s (aparecen por debajo del límite de la gráfica) y 2p (pico situado a -18 eV) del F. Las bandas 6s y 6p del Cs están vacías (picos situados entre -3 y 1 eV). Superpuestas a estos niveles que serían los del CsF, aparecen las bandas correspondientes a los orbitales de la molécula de Br₂ (zona sombreada en la DOS, figura 2).

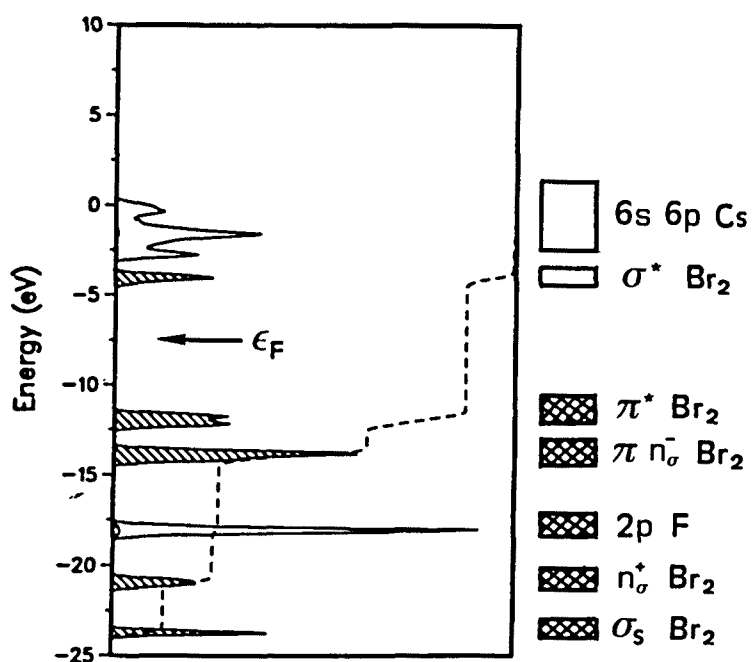


Figura 2. Densidad de estados total del CsF·Br₂ y contribución de las bandas correspondientes a los orbitales moleculares del Br₂ (zona sombreada en la DOS).

Los valores de las curvas ICOD en el nivel de Fermi para los orbitales moleculares del Br₂ están indicados en la tabla I.

Tabla I. Valores de la curva ICOD ($\times 10^4$) en el nivel de Fermi para orbitales del Br₂ (en orden creciente de energía).

orbitales ocupados del Br ₂		orbitales vacíos del Br ₂	
σ_s	-6	σ^*	+101
n_{σ^+}	-8		
n_{σ^-}	-16		
π_1	-29		
π_2	-12		
π_1^*	-93		
π_2^*	-42		

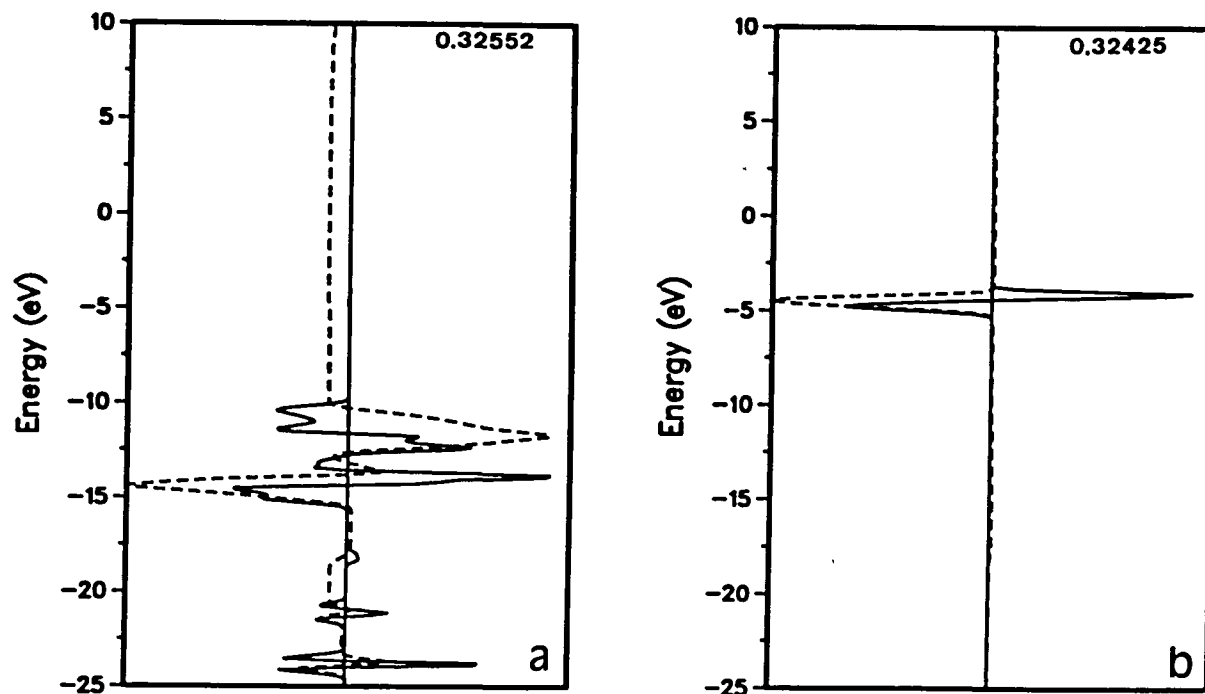


Figura 3. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los orbitales ocupados del Br₂ (a) y del orbital vacío σ^* del Br₂ (b). El máximo de la escala para la curva COD corresponde con el número indicado en la esquina superior derecha.

A partir de los valores de la tabla anterior, vemos que se produce una transferencia de densidad electrónica de los orbitales ocupados del Br₂ sobre los planos de CsF, principalmente de los orbitales de tipo π , tanto las combinaciones enlazantes como antienlazantes. Recíprocamente, sobre el orbital σ^* vacío del Br₂ existe una transferencia de densidad electrónica que proviene de los orbitales ocupados de la red.

La curva COD para los orbitales del Br₂ ocupados (figura 3a) tiene forma de W para las bandas situadas a menor energía entre -20 y -25 eV indicando un estrechamiento de las bandas prácticamente sin estabilización (ver esquema 1 y discusión al respecto en el capítulo 1). A continuación, aproximadamente a -18 eV, tenemos un pequeño pico positivo por la mezcla con las bandas del F que aparecen en esta zona. El valor ligeramente positivo de la curva ICOD a -17.5 eV indica que es casi inexistente la transferencia de los orbitales correspondientes a estas bandas (como puede verse en los valores de la curva ICOD en el nivel de Fermi de la tabla I). La banda π sufre una desestabilización neta por la interacción con los niveles inferiores del fluoruro mientras que la banda π^* (entre -10 y -13 eV) es estabilizada por su interacción predominante con los átomos de Cs. El resultado neto es un comportamiento dador del sistema π^* del Br₂ hacia la red de CsF, tal como indica el valor negativo de la función ICOD en el nivel de Fermi. Existe también transferencia de densidad electrónica entre las bandas π del Br₂ hacia los niveles vacíos de la red pero es menor que la que se produce con los niveles π^* como puede apreciarse en los valores de la curva ICOD en el nivel de Fermi para los orbitales π del Br₂ (tabla I).

La banda correspondiente al orbital σ^* del Br₂ sufre una desestabilización (figura 3b) debido a la interacción con las bandas 2p del F (comparar con el caso 1b del esquema I en el capítulo 1). Esta interacción es la responsable de la transferencia de densidad electrónica del fluoruro sobre la molécula de Br₂. En la figura 4 están resumidas todas las interacciones entre el CsF y el Br₂ deducidas a partir de las curvas COD, los desplazamientos de las bandas se han exagerado para aumentar la claridad de la figura.