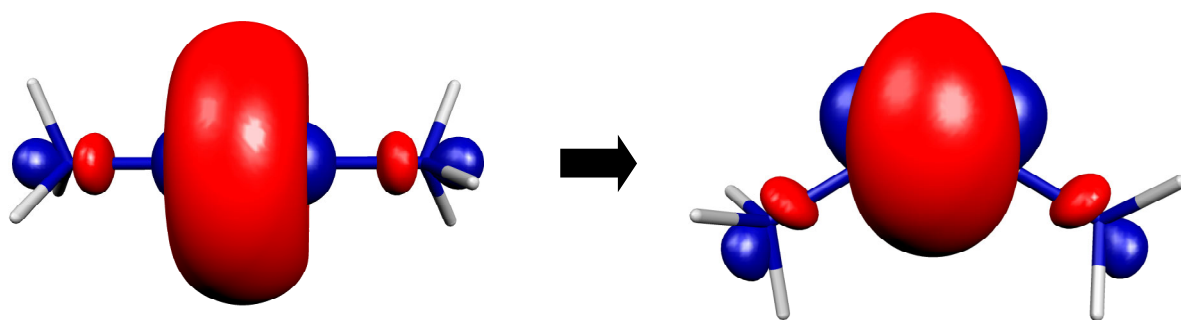


UNIVERSITAT DE BARCELONA  
DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

ENLACE Y ESTEREOQUÍMICA EN  
COMPUESTOS MONOVALENTES DE  
Cu, Ag, Au



M<sup>a</sup>Àngels Carvajal Barba

TESIS DOCTORAL

UNIVERSITAT DE BARCELONA  
DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

Programa de Doctorado de *Química Teórica y Computacional*  
Bienio 1999-2001

**ENLACE Y ESTEREOQUÍMICA EN  
COMPUESTOS MONOVALENTES DE  
Cu, Ag, Au**

Memoria presentada por M<sup>a</sup> Àngels Carvajal Barba  
para optar al Título de Doctor en Química por la  
Universitat de Barcelona.

Barcelona, febrero de 2004



**SANTIAGO ÁLVAREZ REVERTER.** Catedrático del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

**JUAN JOSÉ NOVOA VIDE.** Catedrático del Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona.

CERTIFICAN: que el trabajo titulado “Enlace y estereoquímica en compuestos monovalentes de Cu, Ag y Au” que presenta M<sup>a</sup> Àngels Carvajal Barba para aspirar al grado de Doctor en Química, ha sido realizado bajo su dirección en el Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, febrero de 2004

Dr. Santiago Álvarez Reverter

Dr. Juan J. Novoa Vide

**JUAN JOSÉ NOVOA VIDE**, Catedrático del Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona, ha sido tutor responsable de los estudios de doctorado de M<sup>a</sup>Àngels Carvajal Barba dentro del programa de doctorado interuniversitario “Química Teórica y Computacional” del Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona, durante el bienio 1999-2001.

Barcelona, febrero de 2004

Dr. Juan J. Novoa Vide

**ENRIC BRILLAS I COSO.** Catedrático del Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona.

CERTIFICA: que el trabajo titulado “Enlace y estereoquímica en compuestos monovalentes de Cu, Ag y Au” que presenta M<sup>a</sup> Àngels Carvajal Barba para aspirar al grado de Doctor en Química, ha sido realizado en el Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, febrero de 2004

Dr. Enric Brillas i Coso

La realización de esta Tesis Doctoral ha sido posible gracias a la concesión de una beca de Formació d'Investigadors del Programa Propi de la Universitat de Barcelona (2000-2004).

Voldria agrair a totes les persones que d'una manera o altra han contribuït a fer possible aquesta Tesi.

En primer lloc, als meus directors, Santiago i Juan, perquè m'han ensenyat a fer recerca, a treballar bé, a acabar les coses, a il·lusionar-me amb les preguntes de resposta que encara cal trobar i amb el treball que implica cercar aquesta resposta. També els vull agrair la seva paciència i saber que sempre puc comptar amb ells.

A la Carme, la Mercè, el Jordi i la Pilar per la seva ajuda i suport des del començament... fins al final. Al Fernando, còmplice dels assalts a l'armari de llibres del Juan. A l'Eliseo, el Gabriel, el Miquel, el Toni, el Jordi, el David... perquè, entre seminari i seminari, sempre que els he demanat qualsevol cosa m'han donat un cop de mà.

Al Fernando, al Javi i al Lluís, per totes les bones estones passades al Parc parlant de ciència i de no-ciència, fent trasllats, patint fumigacions, gestionant compres d'ordinadors... Al Lluís també li vull agrair que sempre que he tingut un problema amb l'ordinador me l'ha resolt ràpidament.

A l'Albert Soler, que ens va instal·lar els PC's del Parc i a l'Eudald i la Marta, que van ocupar-se de que tinguéssim a l'edifici modular taules i cadires... I a totes les persones que integren el CeRQT, perquè amb el seu treball han fet possible l'existència del centre de recerca... i la dels becaris del centre! Especialment vull agrair al professor Santiago Olivella la seva tasca al front del CeRQT i el suport i preocupació pels becaris quan començàvem al Parc.

A la colla de Castelló, per les estones compartides entre classe i classe al sol, parlant de les coses més humanes i de les més excelses... el doctorat ha estat un viatge amb una bona companyia.

Al professor Andrea Bottoni i la colla de Bologna, per l'acolliment i la confiança amb què m'han tractat i per tot el que m'han ensenyat, sobre tot a mirar la vida amb menys velocitat, contemplant-la una mica més.



També vull agrair a la Teresa, la Silvia, l'Eva, la Laura, l'Emi, la Mafe, la Monika, el Ramon, la Sandra, l'Albina, la Diana, la Susana, l'Iberio, la Loli, l'Eva, la Cristina, l'Olga, la Neus, la Irene, la Georgina, la Carla, la Núria... és a dir, a tots el amics i amigues que de quan en quan m'han preguntat "Què, com va la tesi?". A tots el agraeixo el seu interès i l'empenta que suposa saber que tens amics que es preocupen per tu.

I sobre tot vull agrair a la meva família el seu suport en tots el moments, tant quan les coses han anat de cara com quan s'han girat, i perquè sempre han confiat en mi.

La belleza es uno de los grandes misterios de la naturaleza, cuya acción vemos y percibimos todos, pero cuya esencia expresada en una idea clara general pertenece todavía a las verdades no halladas.

J. J. Winckelmann, *Geschichte der Kunst des Altertums*

- Adiós –repuso el zorro-. He aquí mi secreto. Es muy sencillo. Consiste en que no se ve bien sino con el corazón, pues lo esencial es invisible a los ojos.  
- Lo esencial es invisible para los ojos- repitió el principito, a fin de recordarlo.

A. de Saint-Exupèry, *El principito*

- Lo que embellece el desierto –respondió el principito- es que oculta un pozo en cualquier lugar...

A. de Saint-Exupèry, *El principito*

La disponibilidad para dejarnos conmover está, de hecho, indisolublemente ligada a una percepción plena y profunda de ciertos valores.

D. von Hildebrand, *El corazón*

# ÍNDICE

---

<b>Introducción</b> .....	1
---------------------------	---

## **Capítulo 1**

### **Metodología de los cálculos teóricos**

1.1. La ecuación de Schrödinger para un sistema molecular .....	9
1.2. Hartree-Fock y métodos post Hartree-Fock.....	11
1.3. Métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad .....	16
1.4. Interacciones intermoleculares.....	23
1.4.1. Aproximación de la Supermolécula .....	24
1.4.2. Teoría de Perturbaciones Intermolecular .....	25
1.5. Referencias .....	29

## **Capítulo 2**

### **Cálculo de interacciones intermoleculares mediante funcionales de la densidad**

2.1. Introducción.....	33
2.2. Metodología.....	35
2.3. Naturaleza de las interacciones intermoleculares .....	42
2.4. Cálculo de interacciones intermoleculares mediante funcionales de la densidad .....	50
2.5. Conclusiones.....	56
2.6. Referencias .....	59

## **Capítulo 3**

### **El número de coordinación en complejos de metales del grupo 11 de configuración electrónica $d^{10}$**

3.1. Análisis de bases de datos estructurales .....	63
3.2. Metodología.....	67
3.3. Datos estructurales.....	68
3.3.1. Tendencias generales.....	70
3.3.2. Tricoordinados: correlación entre el grado de plegamiento y la distancia .....	73
3.3.3. Tetracoordinados: correlación entre el grado de piramidalización y la distancia .....	76
3.4. Contribuciones a la energía de formación.....	80

3.4.1. Energía de interacción .....	83
3.4.2. Energía de deformación.....	88
3.4.3. Energía de preorganización del ligando .....	93
3.4.4. Energía de formación.....	94
3.5. Análisis orbital de la energía de doblamiento .....	102
3.6. Conclusiones.....	105
3.7. Referencias .....	107

## Capítulo 4

### Estructura y estabilidad de dímeros de complejos $d^{10}$

4.1. Introducción.....	111
4.2. Metodología.....	115
4.3. Comprobación de la metodología en el dímero $[\text{CuCl}(\text{NH}_3)]_2$ .....	116
4.4. Formación de dímeros mediante interacciones metal...metal .....	117
4.5. Dímeros rómbicos $[\text{CuXL}]_2$ .....	120
4.6. Formación de dímeros mediante enlace de hidrógeno .....	123
4.7. Comparación con dímeros de Ag(I) y Au(I) .....	124
4.7.1. Dímeros con sólo interacciones metal...metal.....	125
4.7.2. Dímeros rómbicos .....	126
4.7.3. Dímeros en conformación eclipsada .....	128
4.8. Conclusiones.....	129
4.9. Referencias .....	131

## Capítulo 5

### Naturaleza de la interacción $\text{Cu(I)}\cdots\text{Cu(I)}$

5.1. Introducción.....	135
5.2. Estudios sobre las interacciones $d^{10}\cdots d^{10}$ .....	136
5.2.1. Espectroscopía.....	138
5.2.2. Luminiscencia.....	138
5.2.3. Conductividad eléctrica.....	139
5.2.4. Estudios teóricos .....	139
5.3. Metodología.....	143
5.4. Análisis de las estructuras cristalinas con contactos $\text{Cu(I)}\cdots\text{Cu(I)}$ .....	145
5.5. Naturaleza de las interacciones entre complejos de Cu(I).....	149
5.5.1. Dímeros catión...catión .....	149
5.5.2. Dímeros neutro...neutro .....	154
5.5.3. Pares catión...anión .....	155
5.5.4. Dímeros anión...anión.....	156

5.5.5. Otros dímeros .....	158
5.6. Visión general de las interacciones Cu(I)···Cu(I) .....	158
5.7. Conclusiones .....	166
5.8. Referencias .....	169

## Capítulo 6

### Interacciones Ag(I)···Ag(I) en soluciones acuosas de K[Ag(CN)<sub>2</sub>]

6.1. Introducción.....	175
6.2. Dímeros anión···anión en fase gas.....	178
6.3. Interacción anión···disolvente .....	184
6.3.1. Dímero [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ···H <sub>2</sub> O .....	184
6.3.2. Solvatación del dímero: {[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> } <sub>2</sub> ···(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> .....	187
6.3.3. {[M(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> } <sub>2</sub> ···(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (M = Cu, Au; n = 2, 4).....	199
6.4. Efecto de los contraiones: agregados (K <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> {[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> } <sub>2</sub> .....	200
6.4.1. Interacción anión···catión.....	200
6.4.2. Interacción catión···disolvente .....	202
6.5. Estructura y estabilidad de agregados (K <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> {[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> }(H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> .....	204
6.6. Estudio del espectro de absorción UV-visible de los dímeros en disolución.....	208
6.7. Conclusiones.....	214
6.8. Referencias .....	215

<b>Conclusiones</b> .....	217
---------------------------	-----

<b>Apéndices</b> .....	225
------------------------	-----

## Introducción

Los metales del grupo 11 de la tabla periódica son conocidos desde antiguo, mucho antes de la acuñación de las primeras monedas de oro en el siglo VII AC y no han dejado de ocupar desde entonces un importante papel en la cultura, las finanzas y la tecnología hasta nuestros días.<sup>1</sup> Aparte del estado metálico, el único estado de oxidación común de estos tres elementos que es estable y que da lugar a una química amplia y pujante es el estado de oxidación +1. En sus compuestos monovalentes, estos metales presentan una serie de trazos que los hacen aparecer como poco previsibles en cuanto al número de coordinación que adoptan, pudiendo encontrarse di-, tri- o tetracoordinados. Por ejemplo, el ión Ag(I) puede formar con iones cloruro las tres especies aniónicas  $[\text{AgCl}_2]^-$ ,  $[\text{AgCl}_3]^{2-}$  y  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ , todas ellas caracterizadas cristalográficamente, que en algunos casos son capaces de asociarse formando dímeros como  $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ , oligómeros o polímeros como<sup>2,3</sup>  $[\text{AgCl}_2]_\infty^-$ . Por poner sólo otro ejemplo, también el Cu(I) forma con el cianuro aniones di-, tri- y tetracoordinados.

A pesar de que los iones monovalentes de estos metales forman complejos con los tres números de coordinación mencionados, presentan una distribución muy diversa, encontrándose el Au(I) más comunmente dicoordinado que Cu(I) y Ag(I), que aparecen más frecuentemente como tri- o tetracoordinados. De hecho, incluso definir un número de coordinación para estos iones es en algunos casos problemático, ya que es frecuente encontrar contactos con ligandos adicionales a distancias más largas que las de enlace, acompañados de una distorsión de la esfera de coordinación, lo que se debe tomar como indicio de un número de coordinación intermedio.<sup>4</sup>

Otra característica estructural remarcable de los complejos de estos metales en su estado de oxidación +1 es la existencia de contactos intermoleculares entre los átomos metálicos a distancias de van der Waals o menores, fenómeno que también aparece en sólidos.<sup>5</sup> La existencia de estas interacciones metal...metal ha sido puesta en evidencia tanto a nivel experimental como teórico, sobre todo para los complejos de oro, que tienen una gran tendencia a formar dímeros y también

agregados de mayor tamaño, con distancias Au-Au del orden de las encontradas en el oro metálico. Este hecho ha llevado a algunos autores a hablar de “aurofilia” o “metalofilia” para referirse a la interacción atractiva  $d^{10}\cdots d^{10}$ . Estas interacciones presentan cierta analogía con las interacciones  $d^8\cdots d^8$  o las interacciones  $s^2\cdots s^2$  que se dan entre otros metales, como por ejemplo Pt, Hg o Tl.<sup>6</sup>

Las interacciones  $d^{10}\cdots d^{10}$  fueron estudiadas en primer lugar a nivel Extended Hückel por Hoffmann y colaboradores<sup>7</sup>, poniendo de manifiesto que la hibridación entre los orbitales  $nd$  y  $(n+1)s$  de los átomos metálicos convierte la combinación antienlazante del HOMO en no enlazante, lo cual lleva consigo una estabilización. Posteriormente, Pyykkö y colaboradores mostraron mediante cálculos Hartree-Fock y MP2 que la interacción sólo aparece como atractiva si se tiene en cuenta el efecto de la correlación electrónica, reforzada por los efectos relativistas en el caso del oro.<sup>8</sup> Estos mismos autores han equiparado la fuerza de la interacción metal $\cdots$ metal con la del enlace de hidrógeno e incluso se ha llegado a afirmar que la interacción  $d^{10}\cdots d^{10}$  supera la repulsión coulombica entre moléculas cargadas del mismo signo.<sup>9</sup> Sin embargo, estas conclusiones han suscitado cierta controversia, sobre todo en el caso de los complejos de metales más ligeros, como el cobre, para el que los efectos relativistas tienen menor importancia, y en los que en ocasiones las interacciones  $d^{10}\cdots d^{10}$  vienen mediadas por ligandos puente<sup>10</sup> o por la formación de pares iónicos,<sup>11</sup> con lo que no está claro cuál es el efecto preciso de la interacción metal $\cdots$ metal en cuanto guía del empaquetamiento cristalino.

Además, un análisis de las estructuras cristalinas de los complejos  $d^{10}$  muestra que estas moléculas pueden asociarse no sólo mediante interacciones metal $\cdots$ metal, sino que presentan una gran diversidad en cuanto a motivos estructurales se refiere, ya que estos compuestos se pueden orientar entre sí formando también interacciones metal $\cdots$ ligando (sobre todo cuando el ligando tiene pares de electrones libres)<sup>12</sup>, ligando $\cdots$ ligando (enlaces de hidrógeno,<sup>13</sup> apilamiento  $\pi\cdots\pi$ ,<sup>14</sup> haluro $\cdots$ haluro<sup>13</sup>) o interacciones electrostáticas con los contraiones.<sup>11, 15</sup>

Los complejos de Cu(I), Ag(I) y Au(I) presentan propiedades características de absorción y luminiscencia en la región UV- visible, tanto en estado sólido como en disolución.<sup>16</sup> Este hecho se ha utilizado en muchos casos como prueba de la



Lazarus Ercker, *Beschreibung allerfürnemisten mineralischen Ertzt vnnnd Bergkwercks arten* [Tratado de mineralogía y metalurgia principal] (1598).



existencia de distancias cortas metal...metal, si bien no existe un consenso en la bibliografía acerca de la naturaleza de dichas interacciones.

A la vista de todo lo expuesto, parece oportuno llevar a cabo un estudio teórico de la naturaleza y propiedades de las interacciones  $d^{10}\cdots d^{10}$ , buscando racionalizar algunos de los aspectos mencionados anteriormente. Dado que la metodología a emplear para el estudio de este tipo de interacciones presenta aspectos no siempre bien estudiados, antes de llevar a cabo dicho estudio se procede a evaluar la capacidad de distintos métodos de cálculo para tratar estas interacciones.

En el primer capítulo se describen de manera sencilla los métodos de cálculo empleados a lo largo de la Tesis. En el capítulo segundo se estudia sistemáticamente la naturaleza de diversos tipos de interacciones intermoleculares, incluida la interacción  $d^{10}\cdots d^{10}$ , así como la capacidad de diversos funcionales de la densidad de nueva generación para evaluarlas.

En el tercer capítulo se estudia el número de coordinación de los iones monovalentes del grupo 11, tanto mediante un análisis de las estructuras experimentales que se recogen en la base de datos estructurales de Cambridge como a nivel teórico mediante cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad.

En el capítulo cuarto se evalúan las diferentes interacciones que podrían dar lugar a la formación de dímeros entre complejos dicoordinados  $d^{10}$  neutros, poniendo en relación las interacciones metal...metal con las interacciones metal...ligando o ligando...ligando, concretamente el enlace de hidrógeno, y viendo la influencia de la naturaleza del ligando en los diferentes tipos de interacción.

En el capítulo quinto se abordan con detalle las interacciones  $d^{10}\cdots d^{10}$ , tratando de racionalizar los diferentes casos presentes en las estructuras experimentales en que dos complejos de Cu(I) están cercanos. Para ello se realiza un análisis de las estructuras recogidas en la base de datos de Cambridge, considerando también las características electrostáticas de los complejos que interaccionan, y a nivel teórico

se emplea la Teoría de Perturbaciones Intermolecular para esclarecer la naturaleza y magnitud de la interacción metal...metal.

Finalmente, en el capítulo sexto se estudian las interacciones metal...metal entre complejos aniónicos  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  en disolución acuosa y el espectro de absorción de dichas soluciones, mediante cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT).

- (1) H. Schmidbaur, *Gold. Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*; J. Wiley & Sons: Chichester, 1999.
- (2) G. Helgesson, M. Josefsson, S. Jagner, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *44*, 1729.
- (3) G. Helgesson, S. Jagner, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *44*, 2059.
- (4) M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 511.
- (5) M. Jansen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098.
- (6) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
- (7) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187; Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 749.
- (8) J. Li, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 586.
- (9) P. Pyykkö, W. Schneider, A. Bauer, A. Bayler, H. Schmidbaur, *Chem. Commun.* **1997**, 111; A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem Soc.* **1996**, *118*, 5324.
- (10) J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 409.
- (11) J. M. Poblet, M. Bénard, *Chem. Commun.* **1998**, 1179.
- (12) X.-Y. Liu, F. Mota, P. Alemany, J. J. Novoa, S. Alvarez, *Chem. Commun.* **1998**, 1149.
- (13) M. Freytag, P. G. Jones, *Chem. Commun.* **2000**, 277; B. Ahrens, S. Friedrichs, R. Herbst-Irmer, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2017.
- (14) L. Hao, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4616.
- (15) L. Pan, E. B. Woodlock, X. Wang, K. C. Lam, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **2001**, 1762.
- (16) V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 323.

## **CAPÍTULO 1**

---

# **Metodología de los cálculos teóricos**

## 1.1. La ecuación de Schrödinger para un sistema molecular

La resolución de un problema químico a nivel teórico, de acuerdo con los postulados de la Mecánica Cuántica, se puede llevar a cabo si se conoce la función de onda  $\Psi$ , lo cual permite calcular la energía y cualquier otra propiedad<sup>[1][2]</sup>. Mediante los postulados de la Mecánica Cuántica, es posible plantear la ecuación exacta para obtener la energía y la función de onda de un sistema estacionario, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1):

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

donde H es el Hamiltoniano del sistema, esto es, el operador asociado a la energía (E) y  $\Psi$  la función de onda. Schrödinger resolvió esta ecuación de forma exacta para el átomo de hidrógeno. Sin embargo, cuando se trata de moléculas, debido a que se trata de un sistema con un gran número de electrones y varios núcleos, la resolución de la ecuación de forma exacta no es posible, de manera que se deben realizar una serie de aproximaciones para tratar de resolver el problema, si no de forma exacta, con una precisión razonable.

Así, para un sistema con N núcleos y m electrones, el Hamiltoniano tiene la forma:

$$H = \sum_{\alpha=1}^N -\frac{1}{2m_{\alpha}}\nabla_{\alpha}^2 + \sum_{i=1}^m -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{z_{\alpha}z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} + \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^m \frac{z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i} \sum_{j>i}^m \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

donde el primer sumando es el operador de la energía cinética de los núcleos ( $T_N$ ), el segundo el de la energía cinética de los electrones ( $T_e$ ), el tercero, la interacción núcleo-núcleo ( $V_{NN}$ ), el cuarto el de la interacción de los núcleos con los electrones ( $V_{Ne}$ ) y el quinto, la interacción de los electrones entre sí ( $V_{ee}$ ). Escrita de manera más compacta, la ecuación (2) queda como:

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \quad (3)$$

Como la función de onda molecular  $\Psi$  depende tanto de las coordenadas de los núcleos como de los electrones, la ecuación (1) se hace difícil de resolver, sobre todo a causa del término  $V_{Ne}$  que acopla las coordenadas de los núcleos y los electrones. Si este término no existiera, la ecuación de Schrödinger se podría resolver por partes, esto es, por un lado la parte electrónica y por otro lado, la nuclear. Sin embargo, como esto no sucede, hay que introducir alguna aproximación que permita separar el movimiento electrónico del nuclear.

Considerando que la masa de los electrones es mucho menor que la de los núcleos, se puede asumir que para movimientos pequeños de los núcleos, los electrones se adaptan adiabáticamente a la nueva configuración nuclear (aproximación adiabática). Esto permite escribir la función de onda molecular  $\Psi$ , para una determinada configuración nuclear  $\alpha$ , como producto directo de la función de onda nuclear  $\chi_m$  y la función de onda electrónica para esa determinada configuración nuclear  $\psi_m^\alpha$ :

$$|\Psi\rangle = \sum_m |\chi_m\rangle |\psi_m^\alpha\rangle \quad (4)$$

y el Hamiltoniano total, agrupando los operadores que dependen de los electrones y de los núcleos de forma explícita, queda de la siguiente forma:

$$H = H_{el} + V_{NN} + T_N \quad (5)$$

ya que el potencial núcleo-electrón  $V_{Ne}$  para una determinada posición de los núcleos, sólo depende de la de los electrones. Sin embargo, de esta manera no se elimina del todo el acoplamiento de núcleos y electrones, ya que el operador de energía cinética de los núcleos  $T_N$  todavía acopla los estados electrónicos con los nucleares. La aproximación de Born-Oppenheimer, estrictamente hablando, consiste en afirmar que la variación de la función de onda electrónica con la posición de los núcleos es nula. De esta manera, la resolución de la ecuación de Schrödinger se convierte en resolver el hamiltoniano electrónico  $H_{el}$  para una configuración nuclear definida, ya que el hamiltoniano total del sistema se transforma en:

$$H = H_{el} + V_{NN} \quad (6)$$

donde  $V_{NN}$  ahora es constante,  $T_N$  es cero para una posición de los núcleos fija y  $H_{el}$  incluye la energía cinética de los electrones  $T_e$ , la interacción electrón-electrón  $V_{ee}$  y la interacción electrón-núcleo,  $V_{Ne}$ . El hamiltoniano electrónico y la función de onda electrónica dependen explícitamente de las coordenadas de los electrones y paramétricamente de las de los núcleos y la energía total del sistema viene dada por:

$$E = E_{el} + V_{NN} \quad (7)$$

Se suele construir la función de onda electrónica del sistema polielectrónico mediante el producto de funciones de onda monoeléctricas, esto es, los orbitales o espinorbitales,  $\chi_i$ , si se tiene en cuenta el espín. Para que este producto cumpla con el principio de Pauli (esto es, dos electrones no pueden ocupar el mismo

espinorbital) este producto debe ser antisimétrico respecto a la permutación de las coordenadas de dos electrones. Los productos antisimetrizados son los llamados determinantes de Slater, simbolizados como:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_K(N)\rangle \quad (8)$$

Sin embargo, la función de onda de un sistema polielectrónico descrita por un solo determinante de Slater no es exacta: mediante un razonamiento algebraico se llega a la conclusión de que, si existe una base completa de funciones para describir la función de un electrón, la función de onda exacta de un sistema de N electrones  $\phi$  es la que se puede obtener mediante la combinación lineal de todos los determinantes construidos a partir de N funciones monoeléctricas, que serían las funciones de base:

$$\phi = \sum_I c_I \psi_I \quad (9)$$

Estos determinantes  $\psi_I$  se construyen a través de permutaciones entre los espinorbitales. Para un conjunto de base determinantal de dimensión K y de N electrones, se pueden formar  $2^K$  espinorbitales, de los cuales, para el estado de máxima ocupación, los N primeros estarán ocupados y  $2^K - N$ , vacíos. Si se considera que el determinante fundamental  $\Psi_0$  es el formado por los espinorbitales de más baja energía ocupados, de manera intuitiva se puede ver que las sucesivas permutaciones corresponden a excitaciones del determinante fundamental, puesto que implica ocupar espinorbitales de energía más alta. Si se consideran todas las permutaciones posibles, la función de onda resultante será completa (para la base escogida) y se conoce como interacción de configuraciones completa (*full configuration interaction*, FCI).

## 1.2. Hartree-Fock y métodos post Hartree-Fock

Una vez definido el problema a resolver, esto es, la ecuación de Schrödinger, donde se han desacoplado electrones y núcleos mediante la aproximación de Born-Oppenheimer, para un sistema descrito por una función de onda electrónica  $\Psi_{el}$  ( $\psi_m^\alpha$  en el apartado anterior) construida mediante la combinación lineal de un conjunto de funciones de base polielectrónicas, queda encontrar la manera de resolver la ecuación de valores propios para el hamiltoniano electrónico

$$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (10)$$

donde no se conoce ni el valor de los coeficientes de la combinación lineal de  $\Psi_{el}$  ni el valor de la energía  $E_{el}$ . La primera de las estrategias para resolver la ecuación (10) consiste en aplicar el principio variacional para encontrar una solución aproximada de calidad. Este principio asegura que, dada una función normalizada que satisfaga las condiciones de contorno adecuadas (por lo general, que se anule en los límites del sistema), el valor esperado del hamiltoniano (en general, de cualquier operador) es un límite superior a la energía exacta del estado fundamental. En consecuencia, dado que la función de onda depende de los coeficientes (parámetros) de la combinación lineal de las funciones de base, la minimización del valor esperado de la energía con respecto a esos parámetros proporciona una solución que es mayor o igual que el valor exacto. De esta manera, la minimización de la energía en función de estos parámetros no sólo nos da el valor de la energía sino también la función de onda, al dar con los mejores valores de los coeficientes de la expansión de  $\Psi_{el}$ . Cuanto menor sea el valor esperado de la energía, mejor será la función de onda correspondiente.

Según las características de la función de onda polielectrónica que se emplea para minimizar la energía, se han desarrollado los diversos métodos variacionales. Una primera aproximación consiste en encontrar los mejores coeficientes de una función de onda constituida por un sólo determinante de Slater  $\Psi_0$ . Esto es el método Hartree-Fock. Así, el desarrollo de la ecuación (10) considerando una función de onda  $\Psi_0$  normalizada, formada por un determinante que contiene  $N$  espinorbitales, lleva a la expresión siguiente para el valor esperado de la energía electrónica  $E_0$ :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \quad (11)$$

donde el sumando  $\langle a | h | a \rangle$  se conoce como término monoeléctrico  $h_i$  y comprende la energía cinética y la atracción nuclear de un electrón, los términos de la forma  $\langle ab | ab \rangle$  son las integrales de Coulomb, que se interpretan como la repulsión electrostática clásica, y las integrales de la forma  $\langle ab | ba \rangle$  se denominan integrales de intercambio, que tienen su origen en el principio de antisimetría (y por lo tanto no tienen ningún equivalente clásico). Mirando los espinorbitales obtenidos  $\chi_i$  (esto es, las funciones monoeléctricas), se llega a las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$f_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (12)$$

donde  $f_i$  es el operador de Fock, definido como:

$$f_i = h_i + v_i^{\text{HF}} \quad (13)$$

donde  $v_i^{\text{HF}}$  sería el potencial promedio que siente un electrón a causa de la interacción con el resto de electrones. La ecuación (12) es una ecuación de valores propios para el operador de Fock y proporciona los espinorbitales y sus correspondientes valores propios de la energía. Mediante el teorema de Koopmans se demuestra que, cambiados de signo, pueden asociarse al potencial de ionización (si es el valor propio de un orbital ocupado) o a la afinidad electrónica (para uno virtual). El método Hartree-Fock es insuficiente para describir correctamente muchos sistemas debido a que esencialmente se trata de un método monoeléctrico, donde la correlación entre los electrones se trata de manera aproximada, a través del campo medio  $v_i^{\text{HF}}$ .

La energía de correlación se define como la diferencia entre la energía Hartree-Fock  $E_0$  y la energía exacta no relativista, esto es, la energía proveniente de resolver la ecuación (10) con la función de onda electrónica completa, esto es, la FCI:

$$E_{\text{cor}} = E_{\text{FCI}} - E_0 \quad (14)$$

Por lo tanto, mejorar la energía Hartree-Fock implica considerar las diferentes excitaciones del determinante fundamental  $\Psi_0$ . Una manera de hacerlo es en función de las distintas excitaciones, esto es, con una función de onda  $\phi$  de la forma:

$$\phi = c_0 \Psi_0 + c_M M + c_D D + \dots \quad (15)$$

donde  $M, D, \dots$  simbolizan los diversos determinantes excitados (monoexcitados, diexcitados, etc.). Según la forma de calcular los coeficientes  $c_0, c_M, c_D, \dots$  nos encontramos ante diversos métodos. Así, para una función formada por una combinación lineal de orbitales moleculares, si se optimizan sólo los coeficientes de la combinación de determinantes (los  $c_0, c_M, c_D, \dots$ ), estamos ante los métodos de interacción de configuraciones (CI, *configuration interaction*) y si además se optimizan los coeficientes de la combinación lineal de cada uno de los orbitales moleculares, tenemos los métodos multiconfiguracionales (MCSCF, *multiconfiguration self-consistent field*). Si en lugar de una base de orbitales moleculares se emplean orbitales atómicos, estamos ante los métodos de enlace valencia (VB, *valence bond* o GVB, *generalized valence bond*).



Es fácil imaginar que a medida que aumenta el tamaño de la base, el esfuerzo computacional es cada vez mayor, de manera que se debe recurrir a expresiones truncadas de la expansión (15). Sin embargo, el principal problema que presenta esta metodología es que al realizar el truncamiento se pierde la separabilidad del sistema (no es *size-consistent*), esto es, considerando por ejemplo una molécula diatómica, la energía que se obtendría para el sistema cuando los dos átomos están a una distancia infinita no es la misma que la suma de la energía de los dos átomos por separado.

Otra estrategia diferente para obtener una buena estimación de la correlación electrónica consiste en tratarla como una perturbación del hamiltoniano de orden cero,  $H_0$ , que habitualmente es el hamiltoniano Hartree-Fock, del que se conocen valores y funciones propias. Así, suponiendo que esta perturbación  $V$  es pequeña frente a  $H_0$ , se puede efectuar la partición del hamiltoniano total  $H$

$$H = H_0 + V \quad (16)$$

de forma que es posible expandir la función de onda exacta  $\phi$  del estado  $i$  como suma de la función de orden cero y las sucesivas correcciones, que incluyen las diferentes excitaciones:

$$|\phi_i\rangle = |\phi_i^{(0)}\rangle + |\phi_i^{(1)}\rangle + |\phi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (17)$$

y la energía  $E_i$  puede expresarse como suma de la contribución de orden cero y las de orden mayor:

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + \dots \quad (18)$$

Cuando se realiza la partición Møller-Plesset (que da lugar a los métodos conocidos como MP2, MP3... MPn en general) se toma como  $H_0$  el hamiltoniano Hartree-Fock, esto es, la suma de operadores monoeléctricos de Fock

$$H_0 = \sum_i f(i), \quad (19)$$

Mediante el desarrollo matemático apropiado se llega a las expresiones para las correcciones a la función de onda y a la energía para cada orden. Así, se puede ver que la función de orden cero (para un tratamiento monoreferencial) es el determinante de Slater  $\Psi_0$  y la energía de orden cero es la suma de energías monoeléctricas  $\epsilon_a$ :

$$|\phi_i^{(0)}\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (20)$$

$$E_i^{(0)} = \sum_a \epsilon_a \quad (21)$$

y la energía Hartree-Fock contiene la corrección de primer orden a la energía

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle = E_{HF} \quad (22)$$

En las correcciones de primer orden a la función y de segundo orden a la energía aparecen las diexcitaciones  $\Psi_{ab}^{rs}$  ( $\Psi_0$  es el determinante Hartree-Fock)

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Psi_0 | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (23)$$

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (24)$$

Del mismo modo se pueden encontrar las expresiones para las correcciones de la función de onda y la energía a los distintos órdenes. La clave de este método consiste en que las correcciones de orden  $n$  se obtienen a partir de las soluciones de orden menor, de manera que, a partir de la solución Hartree-Fock y a través de las sucesivas correcciones, se pueden obtener las correcciones en principio hasta cualquier orden. Por otra parte, también es importante saber que en la expresión para las correcciones de la energía aparece la diferencia entre la energía de orden cero de los orbitales excitados y el estado de referencia, de modo que si no existe una buena separación entre los orbitales ocupados y virtuales se pueden producir contribuciones exageradas y la serie MP $n$  no converge. Por último, se debe remarcar que una gran ventaja del método perturbativo es que es *size-consistent* a cada orden.

La tercera familia de métodos dirigidos a tratar la correlación electrónica son los basados en la aproximación *Coupled Cluster* (CC). Se fundamentan en expandir exponencialmente la función de onda, lo cual además permite que para cada orden se conserve la separabilidad. Así, para una función de referencia  $\Psi_0$  (que suele ser el determinante Hartree-Fock), se le puede aplicar un operador de onda  $\Omega$  tal que, aplicado sobre  $\Psi_0$  da lugar a la función de onda exacta  $\phi$

$$\phi = \Omega \Psi_0 \quad (25)$$

(el concepto de operador de onda puede aplicarse en general a cualquier metodología). Para el caso concreto de la teoría CC,  $\Omega$  tiene la forma  $e^T$ , donde  $T$  es el operador de cluster, que puede expandirse en función de los operadores de excitación  $T_1$  (monoexcitaciones),  $T_2$  (diexcitaciones), etc.

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots \quad (26)$$

$$\begin{aligned}
T_1|\Psi_0\rangle &= \sum_{a,r} t_a^r |\Psi_a^r\rangle \\
T_2|\Psi_0\rangle &= \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} t_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle
\end{aligned} \tag{27}$$

donde  $t_a^b, t_{ab}^{rs}, \dots$  son las llamadas amplitudes de cluster. Como se puede imaginar, a medida que se incluyen correcciones de orden mayor aumenta considerablemente el esfuerzo computacional para resolver las ecuaciones que se derivan de este tratamiento. Además, estas ecuaciones no son lineales. Por lo tanto, es una buena aproximación truncar la expansión de T incluyendo sólo hasta las diexcitaciones ( $T = T_1 + T_2$ ), dando origen al método CCSD. También existen métodos que incluyen el efecto de las excitaciones triples, de forma exacta o aproximada. Por ejemplo, el método CCSD(T), empleado en esta tesis, estima perturbacionalmente el efecto de las triples excitaciones.

### 1.3. Métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad

Una manera diferente de abordar el problema de resolver la ecuación del hamiltoniano electrónico es mediante la Teoría del Funcional de la Densidad<sup>[1, 3, 4]</sup>. Mientras que en los métodos descritos en el apartado precedente, la energía del sistema se obtiene a partir de un hamiltoniano que opera sobre la función de onda, los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad obtienen la energía a partir de la densidad electrónica, como se verá a continuación.

Para un sistema de N electrones, descrito por una función de onda  $\Psi(\Psi_{el})$ , la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  viene dada por la expresión:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int \rho(\mathbf{x}_1) ds_1 = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 dx_2 \dots dx_N \tag{28}$$

donde  $\mathbf{r}$  son las coordenadas de los electrones, incluido el spin ( $s_i$ ), y nos da la probabilidad de encontrar un electrón entre  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ , independientemente de donde se encuentre el resto. La densidad electrónica puede determinarse experimentalmente mediante técnicas de rayos X. Dado que  $\Psi$  está normalizada, integrando la densidad para todo el espacio se obtiene el número total de electrones N

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \tag{29}$$

También se puede definir la densidad bielectrónica o función de pares  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

$$\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) ds_1 ds_2 = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) dx_3 \dots dx_N ds_1 ds_2 \quad (30)$$

que nos da la probabilidad de encontrar dos electrones cualquiera, uno entre  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$  y otro entre  $\mathbf{r}_2$  y  $\mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$ , con cualquier combinación de espín.

El fundamento para obtener la energía de un sistema a partir de su densidad electrónica lo proporcionan los teoremas de Hohenberg y Kohn. Así, el primero demuestra que *cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, esto es, cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental*. Luego la energía total (y cada una de sus contribuciones), siendo una de las propiedades observables de un sistema, es un funcional de la densidad:

$$E = E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{Ne}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (31)$$

donde  $T[\rho]$  es la energía cinética de los electrones,  $V_{\text{Ne}}[\rho]$  es el potencial de atracción electrón-núcleo y  $V_{\text{ee}}[\rho]$  es la interacción electrón-electrón.  $T[\rho]$  y  $V_{\text{ee}}[\rho]$  no dependen del potencial que generan los núcleos sobre los electrones (también llamado potencial externo, ya que es ajeno al sistema electrónico en sí mismo). Por este motivo,  $T[\rho]$  y  $V_{\text{ee}}[\rho]$  son funcionales universales y se suelen agrupar dentro del funcional de Hohenberg y Kohn  $F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho]$ . Existe otra formulación de este teorema (de Levy) que permite extender el primer teorema de Hohenberg y Kohn a estados fundamentales degenerados.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn permite obtener la energía y la densidad electrónica aplicando el principio variacional a la energía (como funcional de la densidad). Así, se puede enunciar como: *la densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental*. De este modo, a partir de una densidad de prueba y minimizando la energía, se obtiene una solución potencialmente exacta (luego se explicará por qué sólo potencialmente) para la densidad y el valor esperado de la energía:

$$\left[ \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} \right] = 0 \quad (32)$$

También se puede extender la validez de la DFT al estado excitado más bajo en energía de una determinada simetría y/o espín.

Una vez sentado el fundamento teórico, se resuelve la ecuación (32) mediante el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange ( $\mu$ ), introduciendo como restricción la condición de normalización de la densidad, de modo que se obtiene la siguiente expresión, que es la ecuación fundamental de la DFT:

$$\mu = \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = v_n(\mathbf{r}) + \frac{\partial F_{\text{HK}}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (33)$$

donde  $v_n(\mathbf{r})$  es la derivada respecto a la densidad del potencial de interacción electrón-núcleo  $V_{\text{Ne}}[\mathbf{r}]$ . El principal escollo para resolver la ecuación (33) consiste en que no se conoce de forma exacta la expresión que relaciona  $F_{\text{HK}}[\rho]$  con la densidad (concretamente, la dependencia de  $T[\rho]$ ).

Kohn y Sham desarrollaron un método que permite obtener soluciones aproximadas de la ecuación (33) usando un sistema de referencia de  $N$  electrones que no interactúan entre sí, moviéndose bajo un potencial externo  $v_s(\mathbf{r})$  tal que, aplicado al sistema, genera una función de onda  $\Psi_s$  que tiene la misma densidad que la del sistema real. Para este sistema ideal, el método Hartree-Fock es exacto, así que usando la energía cinética del sistema de referencia  $T_s[\rho]$  (que se puede conocer con exactitud), se puede expresar la energía del sistema real  $E[\rho]$  de la siguiente manera:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (34)$$

donde  $J[\rho]$  es la energía de repulsión coulombica

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (35)$$

y  $E_{\text{xc}}[\rho]$  es la energía de correlación e intercambio. Está constituida por dos términos:  $T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$ , llamada energía cinética de correlación, que es la corrección necesaria a  $T_s[\rho]$  proveniente de la interacción electrón-electrón, y  $W_{\text{xc}}[\rho] = V_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]$ , energía de de correlación-intercambio, que contiene la energía de intercambio, la de correlación y la corrección a la energía de repulsión coulombica calculada según la expresión (35), que no deja de ser la integración de densidades promedio. Luego para conocer con exactitud la energía de un sistema mediante DFT, la única dificultad consiste en obtener un potencial de correlación e intercambio exacto,  $V_{\text{xc}}[\rho]$ , que se define como

$$V_{\text{xc}}[\rho] = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho} \quad (36)$$

para introducirlo en la ecuación (33).

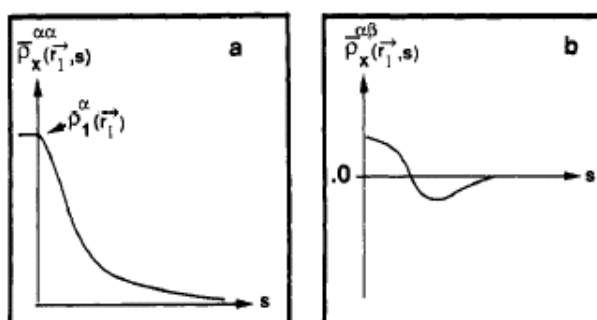
Por esta razón se afirma que DFT es un método potencialmente exacto, ya que la única aproximación que se realiza está en la construcción de  $V_{xc}[\rho]$ . Si se conociera  $V_{xc}[\rho]$  perfectamente, se podría encontrar la energía y la densidad exacta con un esfuerzo computacional mucho más pequeño que empleando los métodos basados en la función de onda. En cuanto a los resultados obtenidos, sólo tienen significado físico la densidad electrónica y el coeficiente de Lagrange empleado en la minimización de la energía (potencial químico). Sin embargo, aunque los orbitales de Kohn-Sham (los que se emplean para expandir la densidad que se minimiza) son peores que los orbitales Hartree-Fock, son útiles para algunas aplicaciones, ya que ha sido demostrado que tienen una forma, simetría y orden energético parecidos a los orbitales Hartree-Fock. Las energías asociadas a los orbitales Kohn-Sham tampoco tienen significado físico, salvo la energía del HOMO, que es directamente el potencial de ionización cambiado de signo (teorema de Janak).

Para construir  $V_{xc}[\rho]$  existen diferentes estrategias. La idea básica de todas ellas consiste en que, dado que esencialmente el potencial de correlación e intercambio contiene todas las correcciones asociadas a la interacción electrón-electrón (ya que estas no están presentes en el sistema de electrones independientes de referencia), se puede pensar como que a cada electrón independiente le “acompaña” un agujero o zona donde la presencia de otros electrones está excluida a consecuencia de la interacción electrón-electrón. Esta región del espacio es el llamado agujero de correlación e intercambio  $\rho_x^{\gamma\gamma'}(\mathbf{r}_1, s)$ , de manera que la energía de correlación e intercambio se puede expresar como:

$$E_{xc} = \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} -\frac{4\pi}{2} \int \frac{\rho_1^{\gamma}(\mathbf{r}_1) \rho_x^{\gamma'}(\mathbf{r}_1, s)}{s} d\mathbf{r}_1 s^2 ds \quad (37)$$

donde  $\gamma$  y  $\gamma'$  son los índices de espín (tanto  $\alpha$  como  $\beta$ ), y  $s = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ . Se puede interpretar como que un electrón situado en  $\mathbf{r}_1$  excluirá en mayor o menor medida (según sea el valor de  $\rho^{\gamma\gamma'}(\mathbf{r}_1, s)$ ), a los otros electrones que se le acerquen dentro de la distancia  $s$ . Esta función contiene toda la información sobre el intercambio y la correlación, así como la influencia de la correlación en la energía cinética de los electrones. Mediante modelos aproximados de esta función, se puede obtener una buena estimación de la energía y la densidad electrónica, resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham.

El agujero de correlación e intercambio también se llama agujero de Fermi-Coulomb porque tiene dos contribuciones. Por una parte, el agujero de Fermi, que nos da idea de hasta qué punto el electrón de referencia impide el acercamiento de un electrón del mismo espín. Este hueco se incorpora al realizar cálculos Hartree-Fock y tiene naturaleza estática, es decir, su forma no varía al cambiar la posición del electrón de referencia, e integra 1, ya que impide que un electrón del mismo espín ocupe el mismo orbital (principio de Pauli). Por otra parte, el agujero de Coulomb da cuenta de la zona en la que la presencia de un electrón  $\beta$  estaría excluida o favorecida, para un electrón de referencia de espín  $\alpha$  situado en  $\mathbf{r}_1$ . Este agujero no se contempla a nivel Hartree-Fock (ya que no hay correlación entre electrones de espín diferente) y tiene naturaleza dinámica, esto es, su forma varía según sea la posición del electrón de referencia. Su integración da cero, de manera que, a la vez que disminuye la probabilidad de encontrar un electrón de espín diferente en la región cercana al de referencia, aumenta la probabilidad de encontrarlo en regiones alejadas.



**FIGURA 1.1. (a) Agujero de Fermi  $\bar{\rho}_X^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, s)$  y (b) el agujero de Coulomb  $\bar{\rho}_X^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, s)$  en función de la distancia interelectrónica  $s$ <sup>[3]</sup>.**

Para construir funciones modelo del agujero de correlación e intercambio se buscan expresiones que satisfagan las principales propiedades que se conocen de estos dos huecos. Existen tres tipos de aproximación para construir estas funciones: la aproximación de la densidad local (LDA), los métodos con correcciones no locales (GGA) y los métodos híbridos. Dentro de la aproximación LDA se considera que la energía de correlación e intercambio es un funcional de la densidad,  $\epsilon_{XC} = \epsilon[\rho]$ , asumiendo que los efectos de la correlación-intercambio son

locales, dependiendo únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto. Los métodos con correcciones no locales (correcciones de gradiente generalizado, GGA) a la energía de correlación e intercambio introducen el gradiente de la densidad en la descripción de los efectos de correlación e intercambio:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r} \quad (38)$$

de manera que no sólo se tiene en cuenta el valor de la densidad en cada punto sino también su variación alrededor del mismo. Finalmente, los métodos híbridos son aquellos en que se introduce el intercambio exacto (HF) en las expresiones de la energía de correlación e intercambio. Esta estrategia se justifica mediante la fórmula de conexión adiabática para la energía de correlación e intercambio:

$$E_{XC}[\rho] = \int_0^1 W_{XC}^\lambda[\rho] d\lambda \quad (39)$$

A esta expresión se llega considerando un sistema que presenta una interacción bielectrónica  $\lambda / r_{12}$ , donde  $\lambda = 0$  corresponde a un sistema sin interacciones electrón-electrón (el sistema modelo) y  $\lambda = 1$  corresponde a un sistema en que los electrones interactúan a través de un potencial coulombico. Para este sistema se ajusta un potencial externo  $v_s^\lambda(\mathbf{r})$  el cual, para cualquier valor de  $\lambda$  da el valor de la densidad real ( $\lambda = 1$ ). De esta forma  $\lambda$  conecta de manera continua el sistema modelo sin interacciones electrón-electrón ( $\lambda = 0$ ) con el real ( $\lambda = 1$ ) y se justifica la presencia de  $W_{XC}^\lambda[\rho]$  para  $\lambda = 0$  (esto es, el intercambio Hartree-Fock) en las expresiones aproximadas de  $E_{XC}[\rho]$ . Uno de estos funcionales híbridos es el funcional B3LYP<sup>[5]</sup>.

La Teoría del Funcional de la Densidad formulada según Hohenberg-Kohn-Sham es independiente del tiempo y por lo tanto no es aplicable a fenómenos que implican campos que varían con el tiempo (por ejemplo, la interacción de una molécula con la luz). Por otra parte, el estudio de estados excitados mediante DFT es difícil de justificar formalmente para el caso general (esto es, calcular la densidad y la energía de cualquier estado excitado). Luego aspectos tan relevantes en la química como las propiedades ópticas y espectroscópicas de las moléculas quedan fuera del alcance de esta metodología. Sin embargo, mediante la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT)<sup>[6][7]</sup>, se pueden generalizar los conceptos básicos de la DFT a estos fenómenos y estudiar



propiedades que dependen de la respuesta dinámica de la densidad de carga a campos dependientes del tiempo.

El punto de partida y fundamento de la TD-DFT consiste en demostrar que es posible obtener valores esperados (dependientes del tiempo) como funcionales de la densidad de carga dependiente del tiempo. Runge y Gross demostraron que la densidad de carga dependiente del tiempo  $\rho$ , determina la función de onda según la expresión

$$\Psi(t) = e^{-i\phi(t)}\Psi[\rho, \Psi_0](t) \quad (40)$$

donde  $\Psi_0$  es el estado inicial  $\Psi(t_0)$ , que habitualmente se asume que es el estado estacionario fundamental. Así, de acuerdo con el primer teorema de Hohenberg y Kohn,  $\Psi_0$  está completamente determinada por la densidad de carga inicial,  $\rho_0 = \rho(t_0)$  (siendo  $\Psi_0$  un estado inicial no degenerado, aunque puede suponerse cualquier pequeña perturbación rompería la degeneración inicial). Por lo tanto, se puede eliminar  $\Psi_0$  de la expresión (40), quedando que  $\Psi$  está determinada por  $\rho$  y el factor de fase  $e^{-i\phi(t)}$ . Para un operador  $O(t)$  que no integre ni derive sobre  $t$ , el factor de fase se anula, de manera que sus valores esperados serán función sólo de  $\rho$ :

$$\langle \Psi(t) | O(t) | \Psi(t) \rangle = O[\rho](t) \quad (41)$$

Para obtener la densidad dependiente del tiempo se aplica el principio variacional a la acción, de modo que la solución para la densidad dependiente del tiempo es aquella que hace la acción estacionaria,

$$0 = \frac{\partial A}{\partial \rho(\mathbf{r}, t)} = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \frac{\partial \Psi(t')}{\partial \rho(\mathbf{r}, t)} \left| i \frac{\partial}{\partial t'} - H(t') \right| \Psi(t') \right\rangle dt' + c.c. \quad (42)$$

y se puede demostrar que la densidad dependiente del tiempo determina la acción más una constante (que proviene del factor de fase).

De manera análoga a la teoría independiente del tiempo, se puede derivar la ecuación de Kohn-Sham dependiente del tiempo, asumiendo que existe un potencial efectivo tal que, aplicado sobre un sistema de partículas independientes, da la densidad real del sistema (dependiente del tiempo). Esta suposición lleva a que aparezca el funcional de la acción de correlación e intercambio,  $A_{XC}$  desconocido, el cual, asumiendo que el potencial externo varía lentamente con el tiempo, se puede expresar como

$$A_{XC} = \int_{t_0}^{t_1} E_{XC}[\rho_t] dt \quad (43)$$

Así se elimina la dependencia con el tiempo de  $A_{XC}$  o, mejor dicho, se realiza una aproximación local en cuanto al tiempo (se considera que el potencial de correlación e intercambio depende sólo de la densidad en el instante dado,  $\rho(t)$ ) y se puede ver que la exactitud de la densidad dependiente del tiempo obtenida de este modo depende en gran medida de la calidad del potencial de correlación e intercambio que se emplee.

Una vez visto que es posible conocer la densidad de carga dependiente del tiempo mediante el formalismo de Kohn-Sham dependiente del tiempo, cualquier propiedad que dependa de ella o de la respuesta de ésta, se podrá obtener, en principio de modo exacto, dentro de la aproximación del funcional que se emplee. Concretamente, tienen especial interés las propiedades de respuesta a un campo eléctrico (por ejemplo la luz), como la polarizabilidad dinámica, ya que a partir de ella se pueden obtener las energías de excitación (excitaciones verticales) y la fuerza del oscilador, permitiendo abordar de manera rigurosa las propiedades espectroscópicas de las moléculas. En sentido estricto, el formalismo de la TD-DFT no hace referencia a la función de onda en ningún momento. Sin embargo, una vez calculada la energía de las diferentes excitaciones, sería interesante poder asignarlas a los diferentes estados excitados y describirlos, ni que sea cualitativamente, en términos de orbitales moleculares. Pese a que ello implica realizar algunas aproximaciones, en general se pueden realizar asignaciones cualitativas sin problemas, por lo menos para el caso de capas cerradas.

#### 1.4. Interacciones intermoleculares

Las interacciones intermoleculares son las que se producen entre dos moléculas estables y tienen una magnitud mucho más pequeña que la del enlace químico. Este hecho, junto con el importante papel que habitualmente tiene la correlación electrónica en este tipo de interacciones, hace que el tratamiento teórico de estos sistemas presente algunas peculiaridades<sup>[8]</sup>. En general, existen dos aproximaciones para tratar teóricamente estas interacciones. Por una parte, la

aproximación de la Supermolécula y, por otra parte, la Teoría de Perturbaciones Intermolecular.

### 1.4.1. Aproximación de la Supermolécula

El conjunto de moléculas que interactúan entre sí se puede considerar como una gran molécula (Supermolécula), de manera que la energía de interacción ( $E_{\text{int}}$ ) se obtiene como la diferencia de energía entre la energía total del agregado y la suma de las energías de las moléculas que lo forman ( $E_i$ ):

$$E_{\text{int}} = E - \sum_i E_i \quad (44)$$

Cada uno de los términos de la diferencia se calcula empleando los métodos estándar de la Química Cuántica. Esta manera de tratar las interacciones intermoleculares es la más habitual, aunque presenta algunos problemas:

- 1) La energía de interacción se obtiene mediante la resta de dos números muy grandes y relativamente parecidos, con lo que se obtiene un valor realmente pequeño, sujeto a problemas de falta de precisión numérica, si no se hacen cálculos con la suficiente precisión.
- 2) En el caso de emplear métodos variacionales para calcular la energía del agregado y de los fragmentos por separado, el Teorema Variacional garantiza cada uno de los valores de la diferencia, pero no el resultado de la resta.
- 3) El valor de la energía de interacción obtenido de esta forma está contaminado por el error de superposición de base (BSSE) y su corrección requiere realizar una serie de cálculos adicionales, como se explica a continuación.

El error de superposición de base consiste en que cada uno de los fragmentos de la Supermolécula, al ser calculado junto al resto de fragmentos (para obtener  $E$ ), puede usar parte de las funciones de base de los otros fragmentos, mejorando así su propia descripción. Sin embargo, al calcular cada una de las partes del agregado por separado, estas funciones adicionales no existen, de manera que el término  $E$  se sobreestabiliza artificialmente con respecto a la suma de los  $E_i$ , con lo que la energía de interacción obtenida sin corregir este error es mayor de la que verdaderamente debiera ser.

La manera usual de corregir el BSSE es mediante el método de *counterpoise*, propuesto por Boys y Bernardi<sup>[9]</sup>, que consiste en calcular todos los fragmentos con las mismas funciones de base, esto es, las del agregado. De este modo, la energía de interacción para un dímero formado por los fragmentos A y B quedaría:

$$E_{\text{int}} = E(\text{AB} / \text{AB}) - E(\text{A} / \text{AB}) - E(\text{B} / \text{AB}) \quad (45)$$

donde  $E(\text{AB} / \text{AB})$  es la energía del agregado calculada con su propia base y  $E(\text{A} / \text{AB})$  y  $E(\text{B} / \text{AB})$  es la energía de cada uno de los fragmentos calculada con la base del agregado.

Esta manera se considera una buena aproximación para obtener la energía de interacción exacta, aunque tiende a sobre corregir este error. Sin embargo, esta corrección implica realizar una serie de cálculos adicionales (por lo menos tantos como fragmentos diferentes haya) y tiene un comportamiento difícil de prever, ya que por una parte depende del tamaño y calidad de la base que se emplee, pero también de la distancia y de la orientación de los fragmentos.

#### 1.4.2. Teoría de Perturbaciones Intermolecular

La otra manera de abordar las interacciones intermoleculares es mediante la Teoría de Perturbaciones Intermolecular. Existen varios métodos que siguen esta metodología, todos ellos basados en la idea fundamental de que, dado que las interacciones intermoleculares son débiles, se pueden tratar como una perturbación del sistema en que las moléculas no interactúan entre sí:

$$H = H^0 + V \quad (46)$$

siendo  $H$  el hamiltoniano total del sistema,  $H^0$  el hamiltoniano de orden cero (esto es, el de los dos fragmentos sin interactuar) y  $V$ , la perturbación. De esta manera, la energía de interacción  $E_{\text{int}}$  se obtiene directamente, en forma de una expansión en términos de la perturbación:

$$E_{\text{TOTAL}} = E^0 + E' + E'' + \dots \quad (47)$$

$$E_{\text{int}} = E' + E'' + \dots \quad (48)$$

Esta expansión suele realizarse de manera que los diferentes términos tengan un significado físico que proporcione una idea cualitativa de la naturaleza de la interacción intermolecular.

En el caso de la interacción entre dos moléculas suficientemente alejadas entre sí, el solapamiento entre las funciones de onda de cada una de ellas se puede considerar despreciable. De este modo, la función de onda del sistema es el producto directo de la función de onda de cada fragmento,  $\Psi = \Psi_m^A \Psi_n^B$ . Sin embargo, a medida que las dos moléculas se aproximan, el solapamiento aumenta y deja de ser despreciable. Entonces, la función de onda total tiene que ser el producto antisimetrizado de la función de onda de los dos fragmentos,  $\Psi = A \Psi_m^A \Psi_n^B$ , donde  $A$  es el operador de antisimetrización. Debido a la antisimetrización, los estados propios de cada uno de los fragmentos no son ortogonales, luego no pueden ser estados propios de ningún operador hermítico. Por otra parte, cada uno de los términos del Hamiltoniano,  $H^0$  y  $V$ , no son simétricos respecto al intercambio de partículas entre los fragmentos, con lo cual no existe una manera única de definir los términos de la perturbación. Por este motivo se han desarrollado diversas metodologías, que se pueden agrupar, según el tratamiento que hacen de la función de onda, en métodos "simétricos", esto es, los que usan el producto antisimetrizado de la función de onda, y métodos de simetría adaptada (*Symmetry-Adapted Perturbation Theory*, SAPT), que realizan la antisimerización a cada orden de la perturbación, o bien mediante algún tipo de técnica aseguran que la solución tenga significado físico.

La Teoría de Perturbaciones Intermolecular que se emplea en este trabajo fue desarrollada por Stone<sup>[10]</sup> y pertenece al primer grupo, esto es, al de los que usan la función de onda antisimetrizada. Para describir cada uno de los fragmentos se emplea una función de onda de tipo SCF (para capas cerradas, un determinante de Slater), que se emplean para construir la función de onda antisimetrizada del sistema completo. La energía de orden cero según esta metodología viene dada por la suma de la energía de cada uno de los fragmentos

$$E^0 = E^A + E^B \quad (49)$$

La energía de interacción de orden uno es la energía de interacción de los dos fragmentos en su estado fundamental y tiene dos componentes: la energía electrostática  $E_{el}$  y la energía de repulsión e intercambio  $E_{ex-rep}$

$$E' = E_{el} + E_{ex-rep} \quad (50)$$

La energía electrostática es la interacción coulombica clásica entre las moléculas, consideradas como distribuciones de carga. Incluye la repulsión electrón-electrón entre los electrones de los dos fragmentos, la atracción electrón-núcleo entre los

núcleos de cada una de las moléculas con los electrones de la otra y la repulsión nuclear entre los dos fragmentos.

La energía de interacción de orden dos contiene términos que provienen de las monoexcitaciones y diexcitaciones de cada uno de los fragmentos. En cuanto a las monoexcitaciones, hay dos tipos de contribuciones: la polarización,  $E_{\text{pol}}$ , que implica excitaciones en un mismo fragmento, y la transferencia de carga,  $E_{\text{ch-tr}}$ , que contiene excitaciones de electrones de orbitales ocupados de un fragmento a virtuales del otro. En cuanto a los términos que provienen de las diexcitaciones, a la energía de interacción intermolecular sólo contribuye uno, el de dispersión,  $E_{\text{disp}}$ , que proviene de las fluctuaciones de la distribución de carga de cada uno de los subsistemas, descritas mediante la mezcla de monoexcitaciones en cada subsistema. Así, la energía de interacción intermolecular de orden dos contiene los términos:

$$E'' = E_{\text{pol}} + E_{\text{ch-tr}} + E_{\text{disp}} \quad (51)$$

y la energía de interacción intermolecular total viene dada por la expresión

$$E_{\text{int}} = E_{\text{el}} + E_{\text{ex-rep}} + E_{\text{pol}} + E_{\text{ch-tr}} + E_{\text{disp}} \quad (52)$$



## 1.5. Referencias

1. J. Andrés, J. Bertrán (editores), *Química Teórica y Computacional*; Publicacions de la Universitat Jaume I: Castelló de la Plana, 2000.
2. A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; McGraw-Hill: New York, 1989.
3. T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
4. E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5383.
5. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
6. M. E. Casida, *Time-Dependent Density Functional Response Theory of Molecular Systems: Theory, Computational Methods and Functionals*; J. Seminario (editor), Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 4, Elsevier Science B. V., 1996.
7. M. E. Casida, *Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules*, D. P. Chong (editor), Recent Advances in Computational Chemistry, Vol. 1, World Scientific: Singapore, 1995.
8. A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*; Clarendon Press: Oxford, 1996.
9. S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
10. I. C. Hayes, A. J. Stone, *Mol. Phys.* **1984**, *53*, 83; I. C. Hayes, A. J. Stone, *Mol. Phys.* **1984**, *53*, 69.



## **CAPÍTULO 2**

---

# **Cálculo de interacciones intermoleculares mediante funcionales de la densidad**

## 2.1. Introducción

El estudio cuantitativo de las propiedades de los sólidos moleculares requiere el uso de métodos teóricos capaces de describir con precisión la naturaleza, fuerza y direccionalidad de las interacciones intermoleculares que dirigen la manera de disponerse las moléculas en los agregados supramoleculares<sup>[1,2]</sup>. Por otra parte, el conocimiento adecuado de la estructura es clave para poder predecir las propiedades electrónicas de los sólidos, de las cuales a su vez dependen sus propiedades macroscópicas. Así por ejemplo, es bien sabido que las diferentes estructuras polimórficas de un mismo sólido molecular tienen propiedades macroscópicas diferentes<sup>[3]</sup>.

La cantidad de información acumulada durante las dos últimas décadas ha permitido identificar qué método *ab initio* es el adecuado para reproducir la forma de la superficie de energía potencial de una determinada interacción intermolecular con la precisión deseable.<sup>[4]</sup> Así, se puede obtener una buena descripción de la naturaleza, fuerza y direccionalidad de los enlaces de hidrógeno iónicos (por ejemplo  $\text{OH}^-\cdots\text{OH}_2$ ) con el método Hartree-Fock. Los enlaces de hidrógeno moderados (esto es, entre moléculas neutras, como por ejemplo  $\text{FH}\cdots\text{OH}_2$  o  $\text{HO-H}\cdots\text{OH}_2$ ) se describen bien cualitativamente a este nivel de teoría, pero para obtener resultados correctos cuantitativamente hace falta emplear métodos que incluyan la correlación electrónica, como MP2.<sup>[4]</sup> Para tratar los enlaces de hidrógeno débiles, como  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{OH}_2$ , para obtener resultados sólo cualitativamente correctos es necesario acudir a métodos como MP2<sup>[5]</sup>. En cuanto a las interacciones de tipo van der Waals (como  $\text{Ar}\cdots\text{Ar}$ ), sólo pueden describirse de manera adecuada si se emplea un método con correlación electrónica. El método MP2 describe correctamente la magnitud y geometría de la interacción para algunos de los agregados de este tipo, aunque en la mayoría de casos (como el dímero  $\text{Be}\cdots\text{Be}$ ) se tiene que acudir a cálculos MP4 o métodos perturbativos multireferentes a fin de obtener una descripción cuantitativa de calidad acerca de la interacción.<sup>[4,5]</sup>

La mayoría de los métodos *ab initio* mencionados previamente, excepto Hartree-Fock, requieren una gran cantidad de recursos computacionales para calcular sólidos moleculares, incluso usando ordenadores paralelos masivos. Por este

motivo, existe la tendencia a emplear métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT)<sup>[6]</sup> para el estudio de los problemas del estado sólido. Estos métodos son menos costosos computacionalmente que los métodos ab initio tradicionales, ya que dependen con  $N^3$  del tamaño del sistema (siendo  $N$  el número de electrones) y proporcionan resultados similares para la mayoría de procesos químicos de interés<sup>[7]</sup>. Este hecho impulsó estudios encaminados a evaluar la calidad de las familias de funcionales locales y no locales usados para calcular los tipos más comunes de interacciones intermoleculares<sup>[8, 9]</sup>. Estos trabajos establecieron la necesidad de usar funcionales no locales (por ejemplo, BLYP o B3LYP) para describir con precisión las propiedades de los enlaces de hidrógeno moderados y fuertes, mientras que también demostraron que ni los funcionales locales ni los no locales son capaces de describir la estabilidad relativa de interacciones intermoleculares de tipo van der Waals, una vez se corrige el error de superposición de base (BSSE).<sup>[10]</sup>

Desde el momento en que esos estudios fueron realizados, se han desarrollado nuevos funcionales que intentan mejorar la calidad de esta metodología para tratar diferentes problemas. El propósito de este trabajo es llevar a cabo un estudio sistemático de la capacidad de estos nuevos funcionales, concretamente los funcionales PBE0 y PBE1, para tratar la energética de las interacciones intermoleculares. Se pretende cubrir en esta evaluación todo el abanico de interacciones intermoleculares más comunes que pueden encontrarse en los sólidos moleculares,<sup>[1]</sup> desde enlaces de hidrógeno fuertes (también llamados iónicos o asistidos por la carga) a interacciones de van der Waals. Para ello se seleccionan familias de dímeros, escogidos para explorar todo el intervalo de energías dentro de cada uno de los tipos de interacción mencionados previamente. La selección ha sido realizada mediante consideraciones cualitativas acerca de la magnitud y naturaleza de la interacción a que van a dar lugar los diferentes complejos, pero la naturaleza exacta se calcula mediante una evaluación cuantitativa de las componentes de la energía de interacción, usando el esquema perturbativo IMPT de Stone.<sup>[11]</sup>

## 2.2. Metodología

El primer paso es seleccionar los complejos bimoleculares a calcular para que presenten el tipo de interacción intermolecular de interés. Por conveniencia, los complejos bimoleculares empleados en este estudio se agrupan en tres subconjuntos:

*Grupo 1:* complejos con enlace de hidrógeno iónico;

*Grupo 2:* complejos con enlace de hidrógeno débil o moderado, y

*Grupo 3:* complejos con enlaces de van der Waals.

Se consideran dímeros con enlace de hidrógeno todos los complejos bimoleculares en que la distancia intermolecular más corta sea la distancia  $AH\cdots B$ , siendo A y B átomos de los diferentes fragmentos del complejo. Dentro de la familia de complejos con enlace de hidrógeno, se puede distinguir entre los asistidos por la carga (donde uno de los fragmentos es un ion) y los moderados y débiles (entre moléculas neutras con mayor o menor momento dipolar). Se toman como dímeros de van der Waals aquellos cuya distancia más corta es del tipo  $A:\cdots B$ , en los que los pares solitarios de los átomos A y B se solapan.

Estudios anteriores indican que la energía de interacción para cada grupo vale aproximadamente de 40-10, 10-1 y menos de 1 kcal.mol<sup>-1</sup>, respectivamente.<sup>[1,2,4]</sup> Los límites entre los grupos son meramente orientativos, ya que compuestos de una familia pueden solapar sus energías con las de un grupo cercano (por ejemplo, un complejo de van der Waals puede presentar una energía de interacción mayor que un enlace de hidrógeno débil).

Dentro de cada grupo, los complejos se seleccionan para cubrir todo un abanico de energías lo más amplio posible. Para hacer eso se debe ser capaz de estimar, al menos cualitativamente, la energía de interacción de cada complejo. La energía de interacción a larga distancia puede describirse cualitativamente como<sup>[1]</sup>:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{rep}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}} \quad (1)$$

donde  $E_{\text{rep}}$  es el potencial repulsivo exponencial, dominante a distancias cortas, que tiene su origen en el principio de exclusión de Pauli,  $E_{\text{elec}}$  es el término electrostático causado por los multipolos de cada fragmento aislado,  $E_{\text{ind}}$  es la inducción electrostática ocasionada por la polarización que uno de los fragmentos induce en el otro y  $E_{\text{disp}}$  es el término de dispersión, que se puede asociar de manera aproximada a la interacción de dipolo instantáneo entre los electrones de los dos fragmentos.

Mediante una expansión multipolar, se puede estimar cual será el término más importante de la componente electrostática:<sup>[1,12]</sup>

$$E_{\text{elec}} = E_{\text{qq}} + E_{\text{q}\mu} + E_{\mu\mu} + \dots \quad (2)$$

(esta expresión ha sido truncada en la componente dipolar) donde  $E_{\text{qq}}$  es el término de interacción carga-carga,  $E_{\text{q}\mu}$  es el término carga-dipolo y  $E_{\mu\mu}$  es el término dipolo-dipolo. Para moléculas en posiciones fijas, como es el caso de los sólidos, la dependencia de cada uno de los términos con la distancia intermolecular es, respectivamente,  $q_1q_2/r$ ,  $-q_1\mu_2/r^2$  y  $-\mu_1\mu_2/r^3$  (siendo  $q_i$  la carga,  $\mu_i$  el momento dipolar y  $r$  la distancia entre fragmentos, medida desde el centro de las cargas). No obstante, a las distancias de equilibrio usuales para interacciones intermoleculares, algunos de los términos se sabe ciertamente que serán mayores que otros, de manera que se puede predecir el término dominante según en cual de estos tres casos nos encontremos:

- (1)  $E_{\text{qq}}$  es el término dominante. Ocurre cuando los dos fragmentos están cargados ( $q_1 \neq 0$ ,  $q_2 \neq 0$ ), independientemente de la presencia o no de momentos dipolares (este es el caso de los enlaces iónicos);
- (2)  $E_{\text{q}\mu}$  es el término dominante. Es el caso cuando uno de los fragmentos está cargado y el otro es neutro pero tiene un momento dipolar no negligible ( $q_1 \neq 0$ ,  $q_2 = 0$ ,  $\mu_2 \neq 0$ ), como en el caso de los enlaces de hidrógeno iónicos (o asistidos por carga);
- (3)  $E_{\mu\mu}$  es el término dominante. Sucede sólo si los dos fragmentos son neutros y tienen momentos dipolares no negligible ( $q_1 = q_2 = 0$ ,  $\mu_1 \neq 0$ ,  $\mu_2 \neq 0$ ), como en el caso de los enlaces de hidrógeno moderados y débiles. En este último caso, la fuerza de  $E_{\mu\mu}$  depende de la magnitud del momento dipolar  $\mu$ , lo que predice,

por ejemplo, una disminución de la energía de interacción según la serie de dímeros  $\text{FH}\cdots\text{OH}_2 > \text{HO-H}\cdots\text{OH}_2 > \text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{OH}_2$ .

Se puede realizar una expansión similar para el término de inducción ( $E_{\text{ind}}$ ),<sup>[1]</sup> llegando a una expresión análoga a la ecuación (2), en que los términos más importantes son el de carga-polarizabilidad ( $E_{q\alpha}$ ) y dipolo-polarizabilidad ( $E_{\mu\alpha}$ ), cuyas expresiones analíticas tienen una dependencia de forma  $-q_1^2\alpha_2/r^4$  y  $-\mu_1^2\alpha/r^6$ , respectivamente con la carga  $q_i$ , el momento dipolar  $\mu_i$  y la polarizabilidad  $\alpha_i$ . Su dependencia con  $r$  es mayor que la dependencia con  $r^{-3}$  del término dipolo-dipolo, lo que explica su menor importancia a distancias largas e intermedias, como es el caso de muchas interacciones intermoleculares en las estructuras cristalinas.

El término de dispersión ( $E_{\text{disp}}$ ) se puede estimar de manera aproximada de la forma  $-\alpha_i^2/r^6$ .<sup>[1]</sup> Su contribución en (1) sólo es significativa cuando la carga y el momento dipolar de los dos fragmentos es cero (en algunos compuestos, como el dímero de  $\text{CO}_2$ , el término de interacción cuadrupolo-cuadrupolo, no mostrado en (2), puede jugar un papel importante, aunque estrictamente el cuadrupolo y los momentos de orden mayor deberían hacerse cero). En los complejos de van der Waals, como el dímero  $\text{Ar}_2$ , la dispersión es el término que se espera sea el dominante. También en los enlaces de hidrógeno débiles en que el momento dipolar de uno de los fragmentos es cero, como  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{OH}_2$ , su estabilidad depende del término dipolo-polarizabilidad junto con la dispersión. Como se verá más adelante, complejos que pueden formar enlaces de hidrógeno también pueden formar dímeros de van der Waals.

Mediante las consideraciones descritas previamente, se han seleccionado los siguientes compuestos para realizar cálculos (ver FIGURAS 2.1-3):

*Grupo 1* (escritos siguiendo la convención donador de protón-aceptor de protón):  $\text{HO-H}\cdots\text{F}^-$ ,  $\text{HO-H}\cdots\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}_2\cdots\text{O}_2\text{CH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O-H}^+\cdots\text{OH}_2$ ,  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{F}^-$ . Los tres primeros han sido elegidos para explorar el efecto de deslocalizar la carga del anión, el cuarto para evaluar el uso de cationes y el quinto para evaluar el efecto de emplear un donador de protón AH más débil.

*Grupo 2* (misma convención):  $\text{HO-H}\cdots\text{OH}_2$ ,  $\text{HC}_2\text{-H}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{OH}_2$ ,  $\text{FH}\cdots\text{OH}_2$ ,  $\text{FH}\cdots\text{Ar}$ . Los cuatro primeros exploran el efecto de cambiar la fuerza del donador de protón (cambiando su momento dipolar), mientras que el quinto explora la importancia de cambiar el fragmento aceptor por uno más débil (Ar no tiene momento dipolar).

*Grupo 3*:  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}\cdots\text{SH}_2$ ,  $\text{Ar}_2$ ,  $(\text{CO}_2)_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$ . Se explora la fuerza de las interacciones de van der Waals  $\text{O}\cdots\text{O}$  y  $\text{S}\cdots\text{S}$ , comunes en muchas estructuras cristalinas, el dímero arquetípico  $\text{Ar}_2$ , el prototipo de dímero cuadrupolar  $(\text{CO}_2)_2$ , las interacciones  $\pi\text{-}\pi$  y las interacciones  $d^{10}\cdots d^{10}$ .

La geometría de los dímeros ha sido completamente optimizada (ver FIGURAS 2.1-2.3) en todos los casos excepto para los dímeros  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}\cdots\text{SH}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  y  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$ , en los cuales ha sido forzada a ser la que se muestra en la FIGURA 2.3, ya que es la única que presenta el tipo de interacción de interés, a pesar de que no es la geometría óptima del complejo, ya que si se permite que la geometría evolucione con completa libertad el dímero se relaja a un mínimo en que la interacción no está presente. Así,  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}\cdots\text{SH}_2$  dan lugar a los mínimos con enlace de hidrógeno  $\text{HO-H}\cdots\text{OH}_2$  (ver FIGURA 2.2) y  $\text{HS-H}\cdots\text{SH}_2$ , en el caso del dímero  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , una de las moléculas de benceno se desplaza sobre la otra, en lugar de permanecer apilada, mientras que en el dímero de cobre  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  las dos unidades se orientan paralelamente y se forman enlaces de hidrógeno  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  en los extremos (ver Capítulo 4). Estas optimizaciones han sido llevadas a cabo a nivel MP2, usando la base aug-cc-pVDZ<sup>[13]</sup> en todos los átomos excepto para el dímero de cobre, para el que se ha modificado la base LanL2DZ para obtener una base TZ de valencia con polarización y difusas.<sup>[14,15]</sup>

Partiendo de la geometría óptima que se muestra en las FIGURAS 2.1-2.3, se han calculado las curvas de energía potencial para cada dímero en función de la distancia intermolecular. Se deja optimizar la geometría (excepto la distancia intermolecular), menos en los casos señalados en la FIGURA 2.3 con un asterisco, en los que se han fijado además los parámetros necesarios para preservar la orientación de interés. La línea que conecta los átomos de cada fragmento en las figuras identifica la distancia intermolecular  $r$  que se varía para obtener las

diferentes curvas. El error de superposición de base se ha estimado y corregido en cada punto mediante el método de *counterpoise*.<sup>[16,17]</sup>

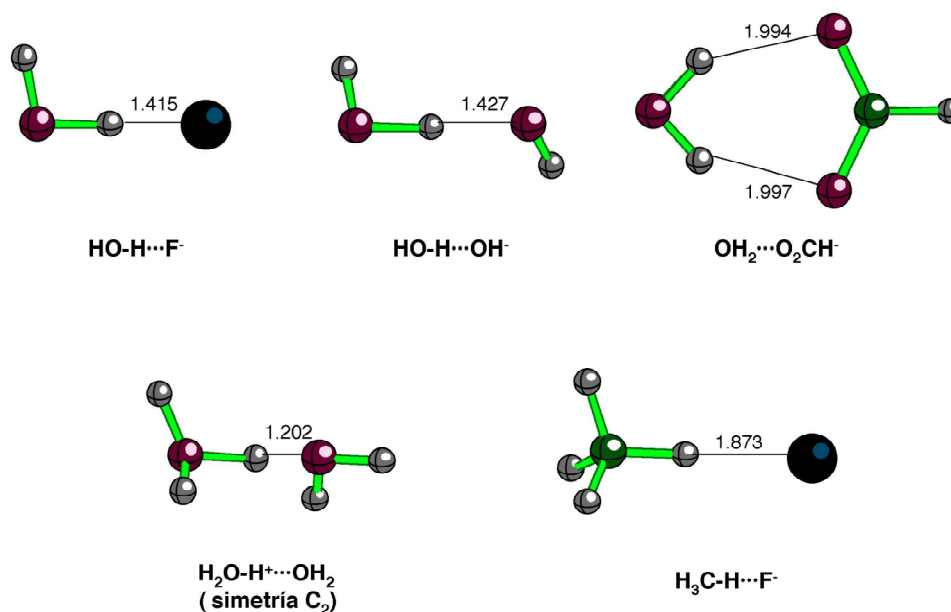


FIGURA 2.1. Geometría optimizada a nivel MP2/aug-cc-pVDZ de los dímeros del Grupo 1, con interacciones de enlace de hidrógeno fuerte.

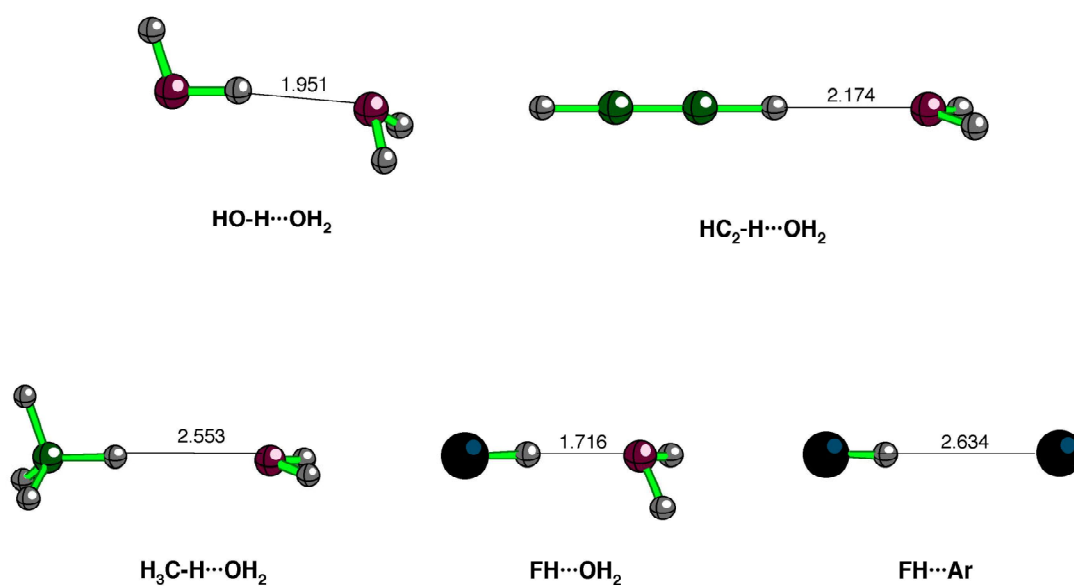
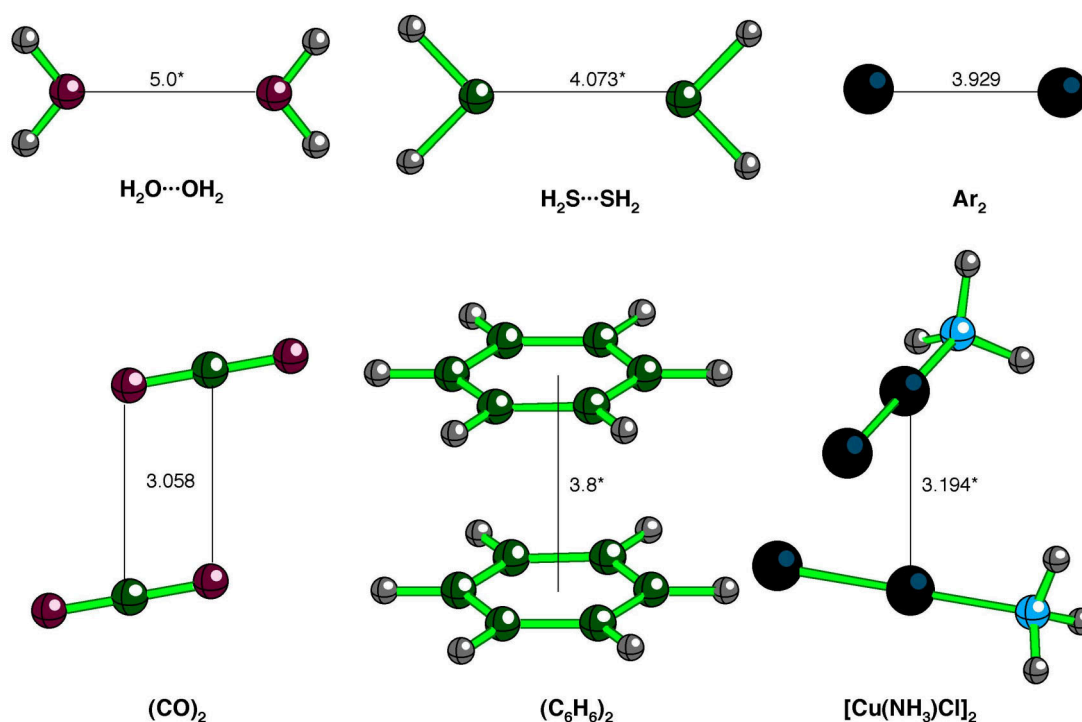


FIGURA 2.2. Geometría optimizada a nivel MP2/aug-cc-pVDZ de los dímeros del Grupo 2, con interacciones de enlace de hidrógeno débil y moderado.





**FIGURA 2.3.** Geometría optimizada a nivel MP2/aug-cc-pVDZ (excepto para el dímero  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$ , en que se usa la base LanL2/TZDP+) de los dímeros del Grupo 3, con interacciones de van der Waals. Se indican con un asterisco los casos en que no se ha llevado a cabo una optimización completa de la geometría.

Usando la geometría optimizada previamente a nivel MP2 para cada punto de las curvas, se han calculado las componentes de la energía de interacción mediante el método perturbativo IMPT de Stone.<sup>[11]</sup> La energía de interacción que se obtiene mediante esta metodología es el resultado de sumar los términos de repulsión e intercambio ( $E_{er}$ ), electrostático ( $E_{el}$ ), polarización ( $E_{pol}$ ), transferencia de carga ( $E_{ct}$ ) y dispersión ( $E_{disp}$ ). La base empleada para realizar los cálculos IMPT es la misma que la empleada para obtener las curvas de interacción MP2 excepto para el dímero de cobre, en que se ha utilizado una base *all electron*<sup>[18]</sup>. Se ha comparado la energía de interacción total IMPT ( $E_{tot}$ ) con la calculada a nivel MP2 para comprobar la validez de la descomposición IMPT<sup>1</sup>. La relación entre los términos

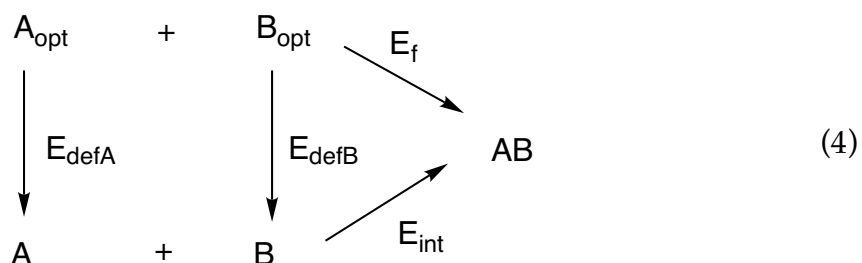
<sup>1</sup> Cuando el procedimiento IMPT funciona adecuadamente,  $E_{tot}$  debe ser similar a la energía de interacción MP2 calculada con el mismo conjunto de funciones de base. Es conveniente realizar esta comprobación, ya que el método IMPT empleado puede fallar cuando el solapamiento entre los fragmentos es importante, obteniéndose resultados sin significado físico.

siguiente:  $E_{er} \rightarrow E_{rep}, E_{el} + E_{ct} \rightarrow E_{elec}, E_{pol} \rightarrow E_{ind}, E_{disp} \rightarrow E_{disp}$ . Esto permite definir cuantitativamente la naturaleza de la energía de interacción para los diferentes complejos y analizar la variación de la energía de interacción entre los diferentes agregados de cada grupo de complejos.

Habitualmente se considera “energía de interacción” a la energía de un complejo supramolecular respecto a la de los correspondientes fragmentos separados, con la geometría óptima que tienen cuando están aislados (3):



Por esta razón, la energía de interacción se debe calcular considerando dos sumandos: por una parte la diferencia de energía entre la suma de la de los fragmentos separados, pero con la geometría que tienen al interactuar en el complejo supramolecular ( $E_{int}$ ), y por otra parte la energía que cuesta deformar cada uno de los fragmentos desde su geometría óptima cuando están aislados hasta la que tienen en el dímero ( $E_{def}$ ) (4).



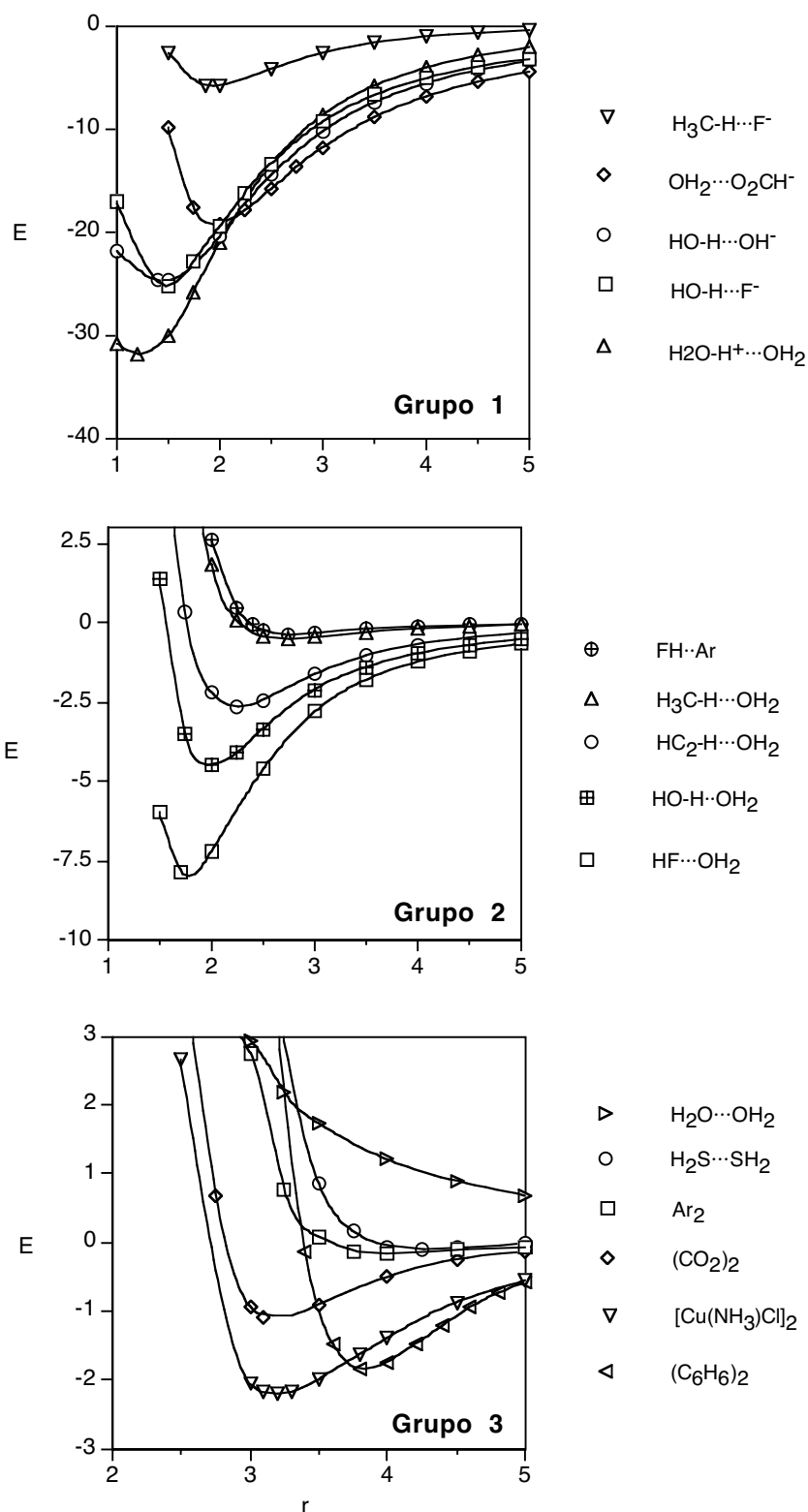
Sin embargo, al realizar la descomposición de la energía IMPT se toma la geometría optimizada a nivel MP2 para cada distancia intermolecular, de manera que la suma de componentes de la energía IMPT debe confrontarse con la “energía de interacción” MP2 una vez se ha corregido el error de superposición de base, pero sin tener en cuenta la relajación de la geometría, esto es, sin considerar la deformación de los monómeros cuando pasan de estar aislados a interactuar con el otro fragmento, en el dímero, esto es, únicamente  $E_{int}$  en (4). Por este motivo y para evitar confusiones, se hablará de energía de formación para referirnos a la estabilidad de un complejo respecto a la de los fragmentos aislados en su geometría óptima (3), mientras que para referirnos a la energía del dímero respecto a la de la suma de los fragmentos deformados tal como están en el dímero, se empleará el

término “energía de interacción”(4). Habitualmente las diferencias entre las dos no suelen ser muy grandes, pero en algunos casos, especialmente los complejos del Grupo 1, la energía de deformación es importante, hasta el punto de que desaparece la pared repulsiva si no se tiene en cuenta (comparar las FIGURAS 2.4 y 2.5).

Una vez estudiada la naturaleza de la energía de interacción, se evalúa la capacidad de algunos funcionales de la densidad para reproducir las curvas de energía MP2 y relacionar la calidad de dichos funcionales con la naturaleza de la energía de interacción. Debido a que representar las curvas de la energía para un gran número de funcionales haría difícil su visualización, se han elegido los funcionales B3LYP<sup>[20]</sup>, PBE0<sup>[21]</sup> y PBE1<sup>[22]</sup> para ser representados junto con las curvas HF y MP2. El funcional B3LYP ha sido escogido porque es quizá el más utilizado y PBE0 y PBE1 porque han dado muy buenos resultados en cálculos preliminares. Los cálculos HF, MP2 y DFT han sido realizados con el conjunto de programas Gaussian 98 (revisión A11)<sup>[23]</sup> y la descomposición de la energía IMPT, con la versión implementada en CADPAC<sup>[24]</sup>.

### 2.3. Naturaleza de las interacciones intermoleculares

La energía de formación de todos los complejos, calculada a nivel MP2 y con el BSSE corregido, se muestra en la FIGURA 2.4. En las diferentes gráficas se han agrupado las curvas de energía de los dímeros, según la familia de interacción a la que pertenecen. Si se comparan los tres gráficos, la primera conclusión a resaltar es la diferente escala de energía de cada uno de los tipos de interacción (la primera, unas diez veces mayor que la segunda y la tercera) y, por otra parte, que el intervalo de valores de energía se solapa entre un grupo y otro, especialmente entre los grupos 2 y 3. Además de esto, el resultado más interesante es que todos los complejos son estables energéticamente frente a la disociación en los correspondientes monómeros, incluso cuando se fuerza a los dímeros a tener la geometría que se muestra en la FIGURA 2.3, excepto en el caso del  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}_2$ . Otro hecho que vale la pena resaltar es que no siempre se conserva la relación fuerza/longitud, esto es, no siempre una distancia intermolecular más corta



**FIGURA 2.4.** Curvas de la energía de formación ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de las diferentes familias de dímeros, calculadas a nivel MP2 y con corrección del error de superposición de base.

implica una mayor estabilidad del complejo en su mínimo. Así, la distancia de equilibrio de los mínimos de  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{F}^-$  y  $\text{OH}_2\cdots\text{O}_2\text{CH}^-$  es mayor en el caso de  $\text{OH}_2\cdots\text{O}_2\text{CH}^-$ , aunque es unas  $15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  más estable que el dímero  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{F}^-$ . Este comportamiento también se puede encontrar entre los complejos de van der Waals, en que el dímero de benceno es especialmente estable respecto al resto de dímeros (excepto el de los complejos de cobre) y a la vez es el que presenta la distancia intermolecular mayor.

Las curvas de la FIGURAS 2.4 proporcionan información acerca de la magnitud relativa de cada una de las diferentes fuerzas intermoleculares que pueden estar presentes en las estructuras cristalinas. Para estudiar la naturaleza de las mismas se ha acudido a la Teoría de Perturbaciones Intermolecular. Las FIGURAS 2.5 a 2.7 recogen la variación de cada una de las componentes de la energía de interacción con la distancia intermolecular, calculadas mediante el método IMPT de Stone. En cada una de las figuras se presentan los resultados para los distintos grupos de complejos.

La energía total IMPT ( $E_{\text{tot}}$ ) y la energía de interacción MP2 ( $E_{\text{MP2}}$ ) tienen valores similares en todo el intervalo de distancias para todos los complejos estudiados. La diferencia de energía entre las dos curvas, en los casos en que no es negligible en la zona cercana al mínimo ( $\text{HC}_2\text{-H}\cdots\text{OH}_2$  y  $(\text{CO}_2)_2$ ), nunca es mayor de  $1\text{-}2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y en los casos en que esta diferencia es mayor, lo es a distancias cortas alejadas del mínimo ( $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{F}^-$ ,  $\text{OH}_2\cdots\text{O}_2\text{CH}^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$ ) debido a que el solapamiento entre la función de onda de los dos fragmentos empieza a ser importante y la aproximación en que se basa la teoría IMPT empleada falla. En todo caso, la similitud siempre se mantiene razonablemente a distancias iguales o mayores que la del mínimo y por lo tanto permite el análisis de la naturaleza de las distintas interacciones y establecer tendencias entre los diferentes grupos.

Este análisis muestra para el Grupo 1, formado por los dímeros con enlaces de hidrógeno fuerte, las siguientes tendencias:

- El único término repulsivo es el de repulsión e intercambio.
- El término electrostático es el dominante, excepto en el caso del dímero  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{F}^-$ , en que la componente electrostática es tan pequeña que adquiere una

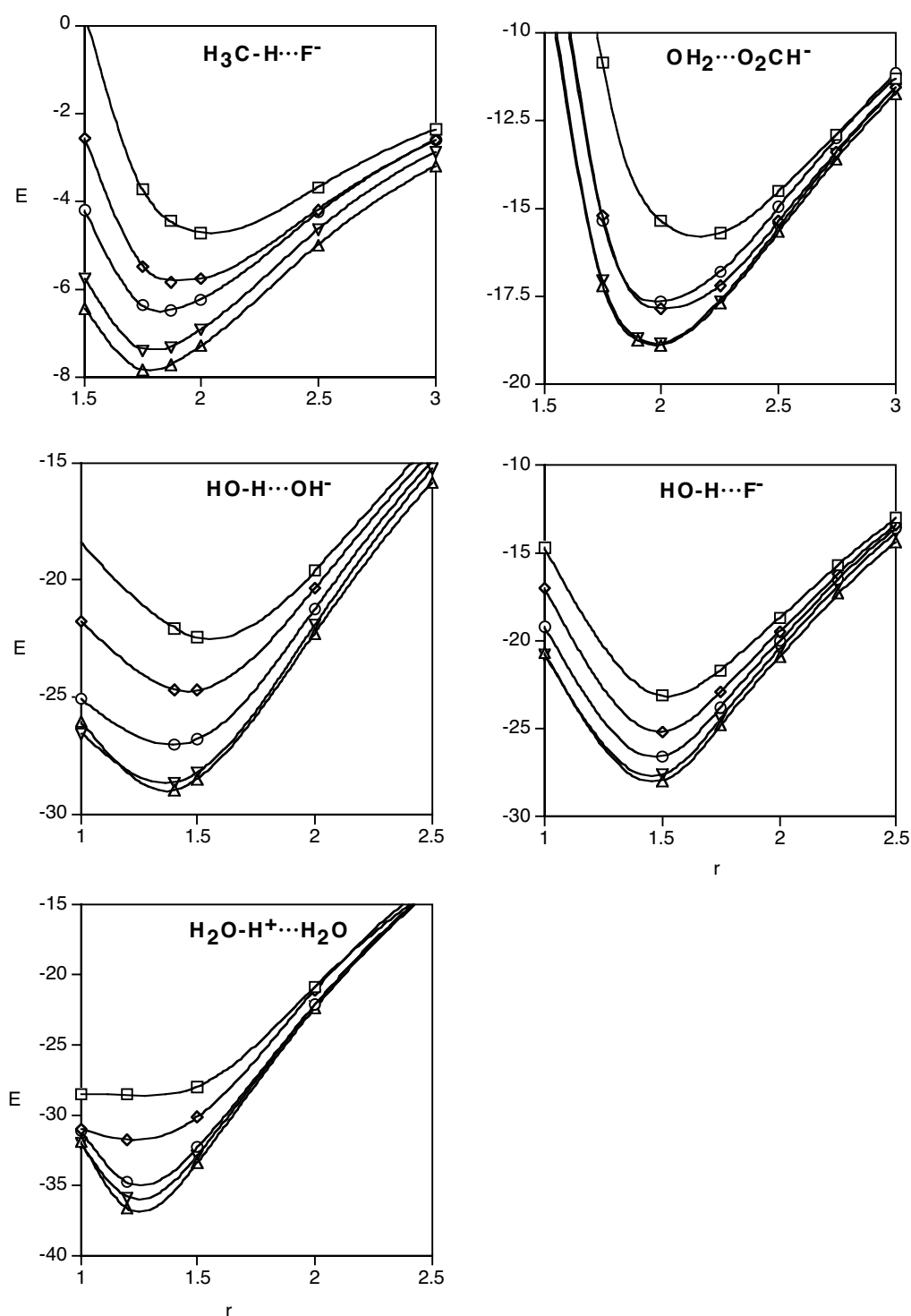


FIGURA 2.5. Variación de las componentes de la energía de interacción (kcal.mol<sup>-1</sup>) con la distancia intermolecular (Å), calculadas mediante la teoría IMPT, para los dímeros del Grupo 1, esto es, aquellos formados mediante enlace de hidrógeno fuerte: electrostática (□), repulsión e intercambio (◇), polarización (◊), transferencia de carga (Δ), dispersión (▽), energía de interacción IMPT total (×), energía de interacción MP2 (⊕).

magnitud parecida a la de los términos de polarización y dispersión. La importancia del término electrostático se refleja en que la magnitud relativa de la energía de interacción MP2 sigue la misma tendencia que la de la componente electrostática. Así, tanto la componente electrostática como la energía de interacción MP2 en el mínimo aumentan en este grupo según la serie  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{F}^- < \text{HO-H}\cdots\text{O}_2\text{CH}^- < \text{HO-H}\cdots\text{F}^- < \text{HO-H}\cdots\text{OH}^- < \text{H}_2\text{O-H}^+\cdots\text{OH}_2$ .

- c) Si se comparan los resultados de la descomposición IMPT para los dímeros  $\text{OH}_2\cdots\text{O}_2\text{CH}^-$ ,  $\text{HO-H}\cdots\text{OH}^-$  y  $\text{HO-H}\cdots\text{F}^-$  en el mínimo, el efecto de aumentar la deslocalización de la carga consiste en un aumento de la importancia relativa de la componente dispersiva sobre la de polarización. Así, para el dímero  $\text{HO-H}\cdots\text{F}^-$ , el orden relativo en importancia de las componentes electrostática, polarización y dispersión es  $E_{\text{el}} > E_{\text{pol}} > E_{\text{disp}}$ , para  $\text{HO-H}\cdots\text{OH}^-$  es  $E_{\text{el}} > E_{\text{pol}} \approx E_{\text{disp}}$  y para  $\text{OH}_2\cdots\text{O}_2\text{CH}^-$  es  $E_{\text{el}} > E_{\text{disp}} > E_{\text{pol}}$ .

Para los dímeros del Grupo 2, constituido por los complejos con enlaces de hidrógeno débiles o moderados, las tendencias son:

- a) Otra vez, el único término repulsivo es el de repulsión e intercambio.
- b) El término electrostático es el dominante en los complejos más estables ( $\text{HO-H}\cdots\text{OH}_2$ , por ejemplo), en el dímero  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{OH}_2$  adquiere una magnitud similar a la dispersión y en el caso de  $\text{FH}\cdots\text{Ar}$  se vuelve más pequeño que la dispersión. El papel determinante de la componente electrostática queda reflejado en que la magnitud relativa de la energía de interacción de los diferentes dímeros sigue la misma tendencia que la de la componente electrostática en el mínimo ( $\text{FH}\cdots\text{Ar} < \text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{OH}_2 < \text{HC}_2\text{-H}\cdots\text{OH}_2 < \text{HO-H}\cdots\text{OH}_2 < \text{FH}\cdots\text{OH}_2$ ).
- c) Los términos de polarización y transferencia de carga son los más pequeños y adquieren importancia a medida que la fuerza del enlace disminuye debido a la disminución de la componente electrostática.
- d) A medida que aumenta el momento dipolar a lo largo de la serie  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{OH}_2 < \text{HC}_2\text{-H}\cdots\text{OH}_2 < \text{HO-H}\cdots\text{OH}_2$ , también aumenta la magnitud de la componente electrostática y disminuye la dispersión, mientras que la polarización y la transferencia de carga permanecen aproximadamente constantes. En el caso del dímero  $\text{FH}\cdots\text{OH}_2$ , que tiene el dador de mayor momento dipolar, la

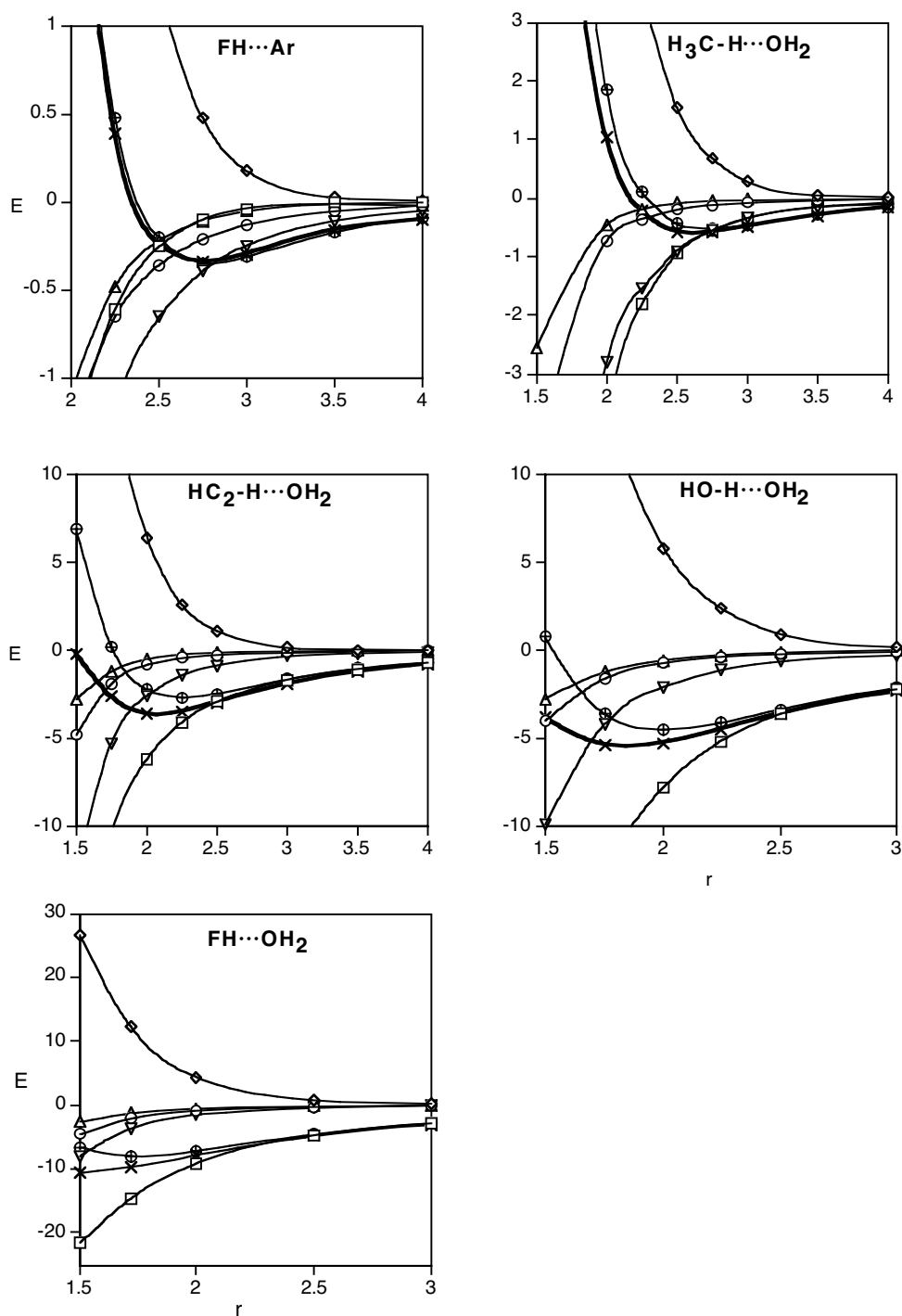


FIGURA 2.6. Variación de las componentes de la energía de interacción (kcal.mol<sup>-1</sup>) con la distancia intermolecular (Å), calculadas mediante la teoría IMPT, para los dímeros del Grupo 2, esto es, los formados mediante enlace de hidrógeno débil o moderado: electrostática (□), repulsión e intercambio (◇), polarización (○), transferencia de carga (△), dispersión (▽), energía de interacción IMPT total (×), energía de interacción MP2 (⊕).



componente electrostática es la mayor de todas, pero también es mayor el valor del resto de términos.

- e) El cambio del momento dipolar del aceptor al pasar de  $\text{FH}\cdots\text{OH}_2$  a  $\text{FH}\cdots\text{Ar}$  tiene el efecto radical de cambiar la componente dominante de la energía de interacción, que en el caso de  $\text{FH}\cdots\text{OH}_2$  es la componente electrostática y para  $\text{FH}\cdots\text{Ar}$  es la dispersión.

Finalmente, para los compuestos del Grupo 3, formado por dímeros con interacciones de van der Waals, las principales tendencias son:

- a) El término de repulsión e intercambio es, una vez más, repulsivo, pero el término electrostático también lo es en el caso de los dímeros  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}_2$  (en todo el intervalo de distancias O-O),  $\text{H}_2\text{S}\cdots\text{SH}_2$  (para distancias mayores de alrededor de 3.75 Å) y  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  (a distancias mayores de 2.75 Å). En los dos últimos casos ( $\text{H}_2\text{S}\cdots\text{SH}_2$  y  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ), la dispersión es lo suficientemente grande como para compensar estas dos componentes repulsivas y dar lugar a un mínimo estable.
- b) Hay una diferencia importante entre la forma de la componente electrostática del dímero  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}_2$  y todo el resto, que consiste en que, en este caso, la componente electrostática en ningún momento es atractiva, mientras que en el resto de dímeros lo es siempre, o por lo menos en el intervalo de distancias más cortas. Si se comparan los dímeros  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}\cdots\text{SH}_2$ , este diferente comportamiento se puede explicar por el hecho de que el momento dipolar de la molécula de agua es mayor, de tal forma que la repulsión electrostática debida a la interacción dipolo-dipolo (repulsiva, a causa de la orientación impuesta) es mayor.
- c) La dispersión es el término dominante en todos los casos (excepto para  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}_2$ ), aunque el electrostático tiene un valor similar en el caso del dímero  $(\text{CO}_2)_2$ , es un poco menor en  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  y juega un papel sorprendentemente importante a cortas distancias en el dímero  $\text{Ar}_2$ .
- d) La polarización y la transferencia de carga son los términos menos importantes en todos estos dímeros.

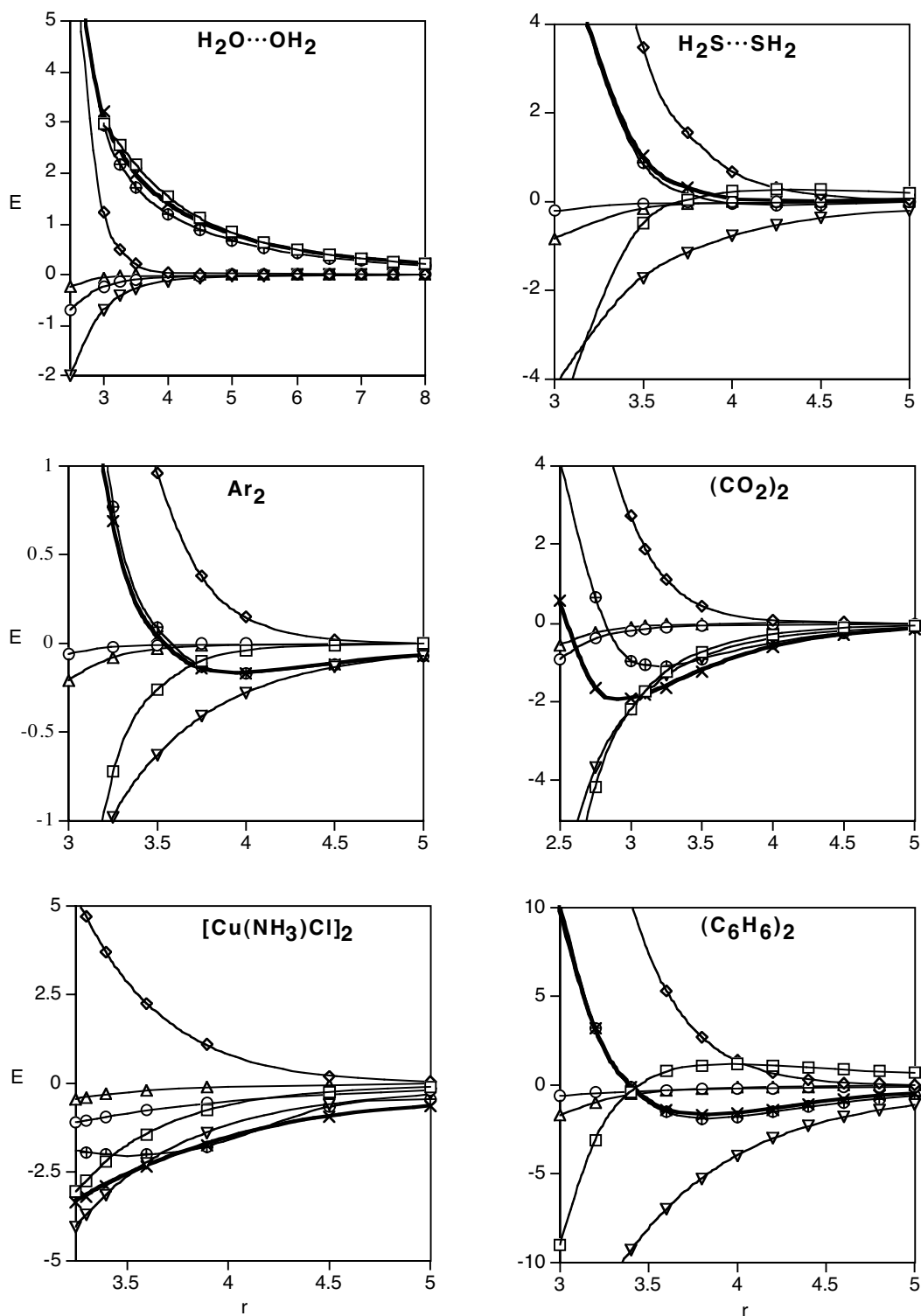


FIGURA 2.7. Variación de las componentes de la energía de interacción (kcal.mol<sup>-1</sup>) con la distancia intermolecular (Å), para los complejos del Grupo 3: electrostática (□), repulsión e intercambio (◇), polarización (◊), transferencia de carga (△), dispersión (▽), energía de interacción IMPT total (×), energía de interacción MP2 (⊕).

La conclusión principal del análisis de estos tres conjuntos de dímeros es que se puede obtener una buena descripción de la energía de interacción total en todos los complejos estudiados considerando la suma de los términos electrostático y de dispersión. El término electrostático es el más importante en los enlaces de hidrógeno iónicos y es también dominante en los enlaces de hidrógeno de intensidad moderada. Sin embargo, no es posible describir adecuadamente la estabilidad de los enlaces de hidrógeno débiles sin incluir la componente dispersiva. En el caso de los complejos de van der Waals, la dispersión es claramente el término dominante, pese a que también se debe remarcar la importante contribución del término electrostático.

Empleando métodos que proporcionan una descripción razonablemente buena de la energía electrostática, como por ejemplo Hartree-Fock, se obtiene una buena descripción de la interacción en los casos en que la contribución electrostática sea la dominante (esto es, enlaces de hidrógeno iónicos y moderados), mientras que son necesarios métodos que incluyan la correlación electrónica (como MP2) para complejos en que la componente dispersiva es importante (esto es, enlaces de hidrógeno débiles y dímeros de van der Waals).

Esta simple consideración también explica por qué los métodos Hartree-Fock y MP2 proporcionan una descripción cualitativa similar, que no cuantitativa, de los dímeros  $(\text{CO}_2)_2$  y  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}_2$  (ver FIGURAS 2.8 - 2.10), ya que el método Hartree-Fock falla a la hora de calcular la contribución dispersiva de la energía.

## **2.4. Cálculo de interacciones intermoleculares mediante funcionales de la densidad**

Una vez establecida la naturaleza de los principales tipos de interacciones intermoleculares, llega el momento de evaluar la capacidad de algunos de los funcionales de la densidad más empleados en la actualidad para tratar de manera adecuada las diferentes interacciones. Para ello se ha calculado la curva de energía de formación en función de la distancia intermolecular de los diferentes complejos. Los métodos empleados son HF y MP2 por un lado, a modo de referencia: el primero porque no incluye la correlación electrónica y el segundo porque

proporciona energías en general bastante fiebles, que pueden ser tomadas como patrón. Por otra parte, los funcionales escogidos son B3LYP, por tratarse quizá del funcional más popular y el empleado en mayor número de casos, y los funcionales PBE0 y PBE1, que pertenecen a la última generación y han demostrado funcionar correctamente en algunos de los casos en que los funcionales anteriores, especialmente el B3LYP, fallaban. Las FIGURAS 2.8 - 2.10 muestran la forma de las curvas de la energía de interacción corregidas del error de superposición de base, calculadas con todos estos métodos. Las curvas sin corregir el BSSE se presentan en el Apéndice 2, FIGURAS A.2.1-A.2.3).

El análisis de estas curvas permite sacar algunas conclusiones acerca de la fiabilidad de los resultados que se pueden obtener con los diferentes funcionales:

- a) El funcional B3LYP predice correctamente la presencia de mínimos en las curvas de todos los dímeros con enlace de hidrógeno iónico o moderado-débil, aunque la estabilidad relativa no siempre es bien reproducida. Así, en los complejos iónicos tiende a sobreestabilizar los complejos, en algunos casos unas pocas kcal.mol<sup>-1</sup>. En el caso de los complejos con enlace de hidrógeno débil-moderado, en general tiende a restar estabilidad a los dímeros, excepto para el dímero HO-H...OH<sub>2</sub>, en que sobreestabiliza ligeramente el complejo. La posición del mínimo B3LYP en estos casos suele ser similar a la MP2, excepto en el dímero FH...Ar, que da un mínimo a distancias más cortas que MP2, aunque la energía B3LYP en el mínimo MP2 y la energía MP2 son concordantes en este caso.
- b) Los funcionales PBE0 y PBE1 siguen las mismas tendencias que el funcional B3LYP para los grupos de complejos con enlace de hidrógeno iónico. Sin embargo, sobreestabilizan el dímero en mayor medida que el funcional B3LYP y tienden a desplazar el mínimo a distancias más cortas.
- c) Para los dímeros con enlace de hidrógeno débil o moderado, los funcionales PBE0 y PBE1 reproducen la curva MP2 mucho mejor que B3LYP, aunque también fallan al tratar de reproducir con precisión la forma de la curva de la interacción FH...Ar, desplazando el mínimo a distancias más cortas.

- d) PBE0 y PBE1 funcionan mejor que B3LYP para evaluar la interacción en los complejos de van der Waals, aunque no son capaces de encontrar un mínimo en las curvas  $\text{H}_2\text{S}\cdots\text{SH}_2$  y  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , donde la componente electrostática es positiva en la zona del mínimo. Estos funcionales dan con el mínimo de manera precisa en la curva del dímero de argón, en contraste con el funcional B3LYP, que prácticamente da el mismo resultado que HF.
- e) Sorprendentemente, los funcionales PBE0 y PBE1 subestiman la energía de formación del dímero  $(\text{CO}_2)_2$ , pese a la importancia de la componente electrostática en este caso. También es curioso el comportamiento del funcional B3LYP para este dímero, que proporciona una curva de energía con un mínimo pero incluso menos estable que el de la curva HF.
- f) En cuanto al dímero  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$ , igual que para la mayoría de dímeros de los grupos 1 y 2, los funcionales PBE0 y PBE1 sobreestiman la energía de formación. En este último caso, la curva B3LYP es muy cercana a la MP2.

Llegados a este punto, sería interesante tratar de encontrar correlaciones entre la capacidad de los funcionales DFT para evaluar interacciones intermoleculares y la magnitud de cada una de las componentes de la energía de interacción.

Tal como ha sido mencionado previamente, los funcionales B3LYP, PBE0 y PBE1 sobreestiman la fuerza de los enlaces de hidrógeno iónicos, claramente dominados por el término electrostático (comparar FIGURA 2.5 y 2.8). Sin embargo, son capaces de reproducir mejor la fuerza de los enlaces de hidrógeno moderados, también dominados por la componente electrostática, aunque en menor medida (comparar FIGURA 2.6 y 2.9). En el caso de dos de los dímeros con enlace de hidrógeno débil estudiados, la dispersión es la componente dominante (en el caso de  $\text{FH}\cdots\text{Ar}$ ) o bien tanto la electrostática como la dispersiva con la misma importancia ( $\text{H}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{OH}_2$ ) y los funcionales PBE0 y PBE1 muestran un comportamiento mejor que B3LYP, que claramente subestima la energía en ambos casos.

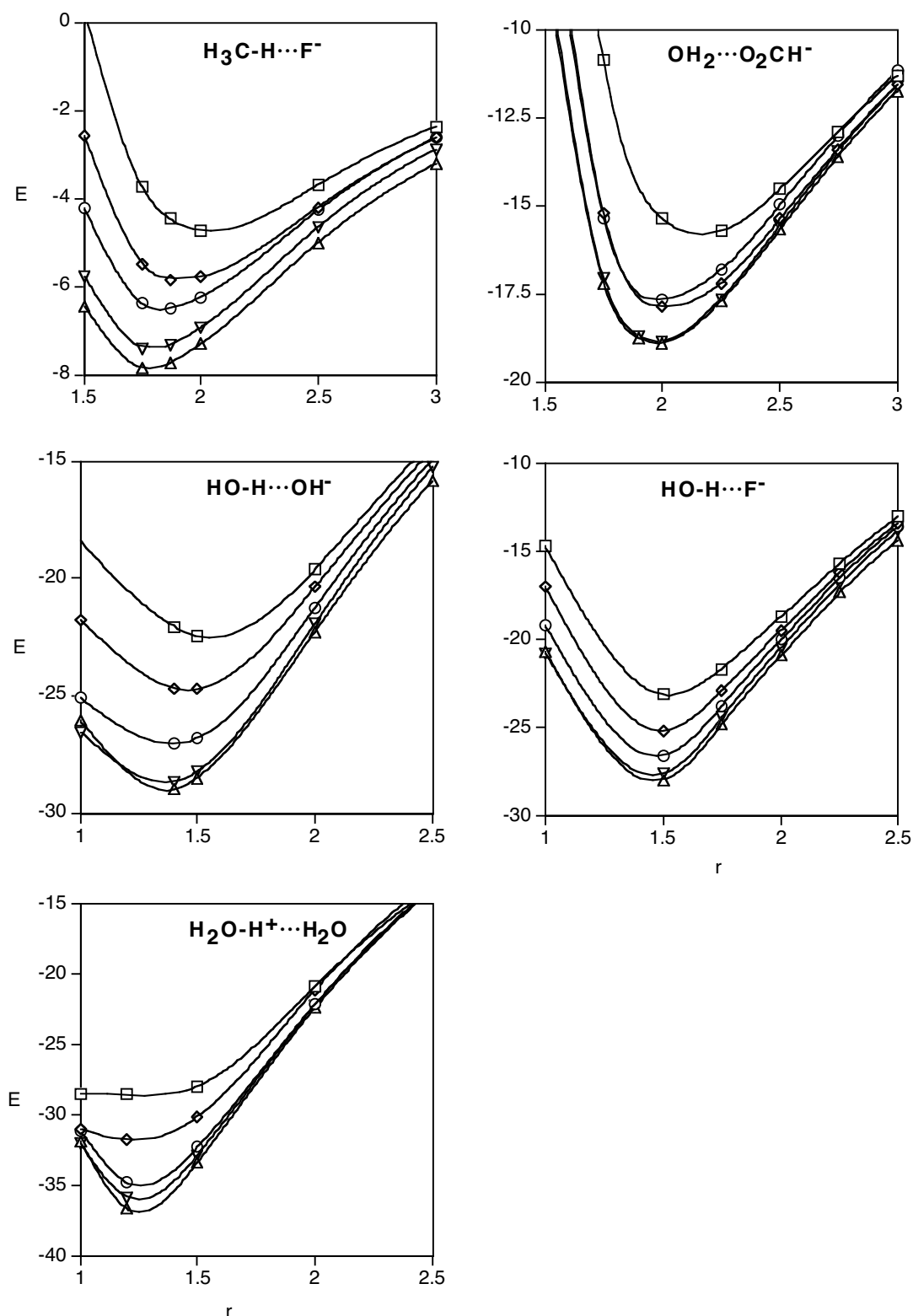
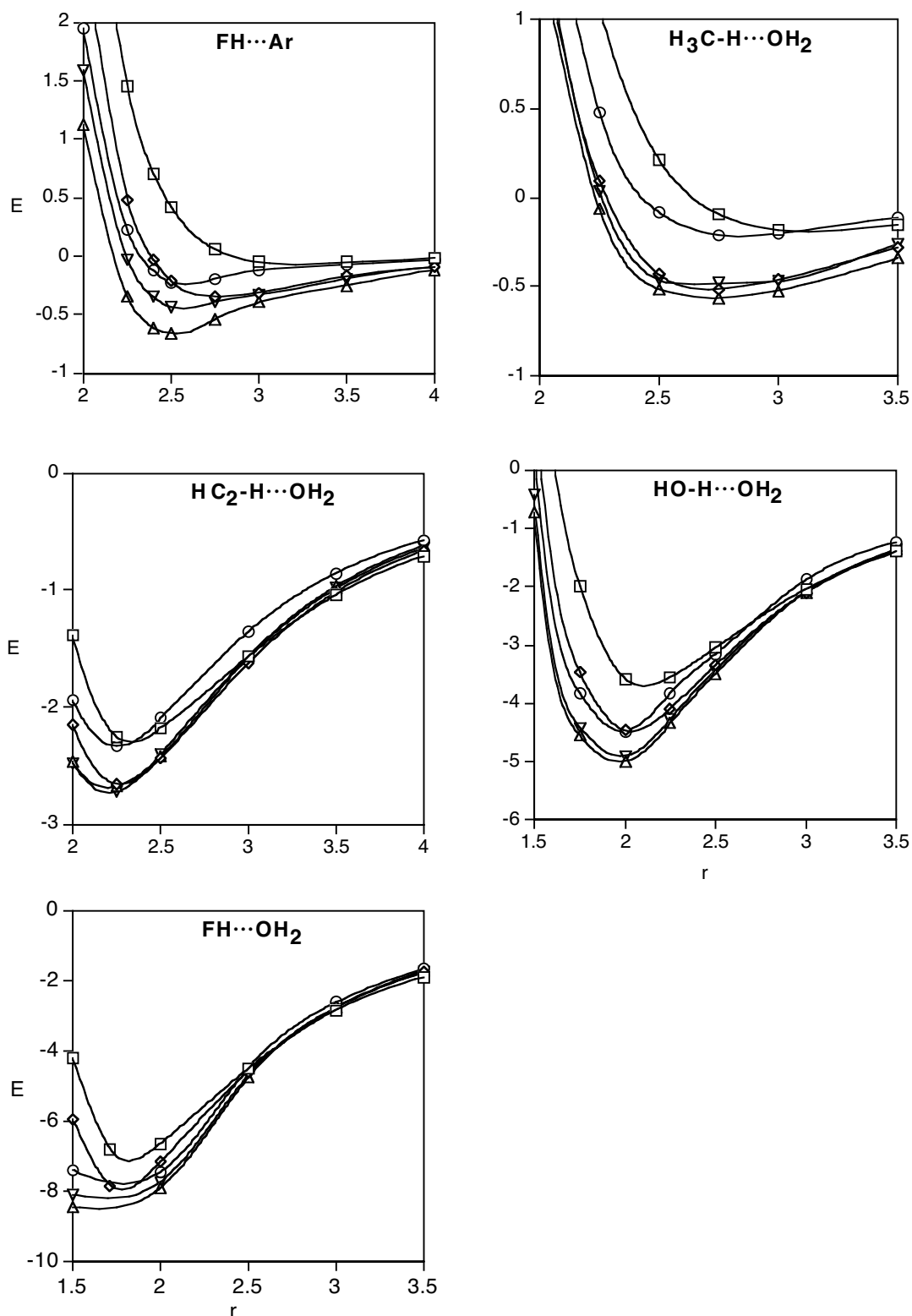


FIGURA 2.8. Variación de la energía de formación (kcal.mol<sup>-1</sup>) con la distancia intermolecular (Å), calculada con los métodos HF (□), MP2 (◇), B3LYP (○), PBE0 (△), PBE1 (▽) para los dímeros del Grupo 1, esto es, formados mediante enlace de hidrógeno fuerte.



**FIGURA 2.9.** Variación de la energía de formación ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) con la distancia intermolecular ( $\text{Å}$ ), calculada con los métodos HF ( $\square$ ), MP2 ( $\diamond$ ), B3LYP ( $\circ$ ), PBE0 ( $\Delta$ ), PBE1 ( $\nabla$ ) para los dímeros del Grupo 2, esto es, formados mediante enlace de hidrógeno débil o moderado.

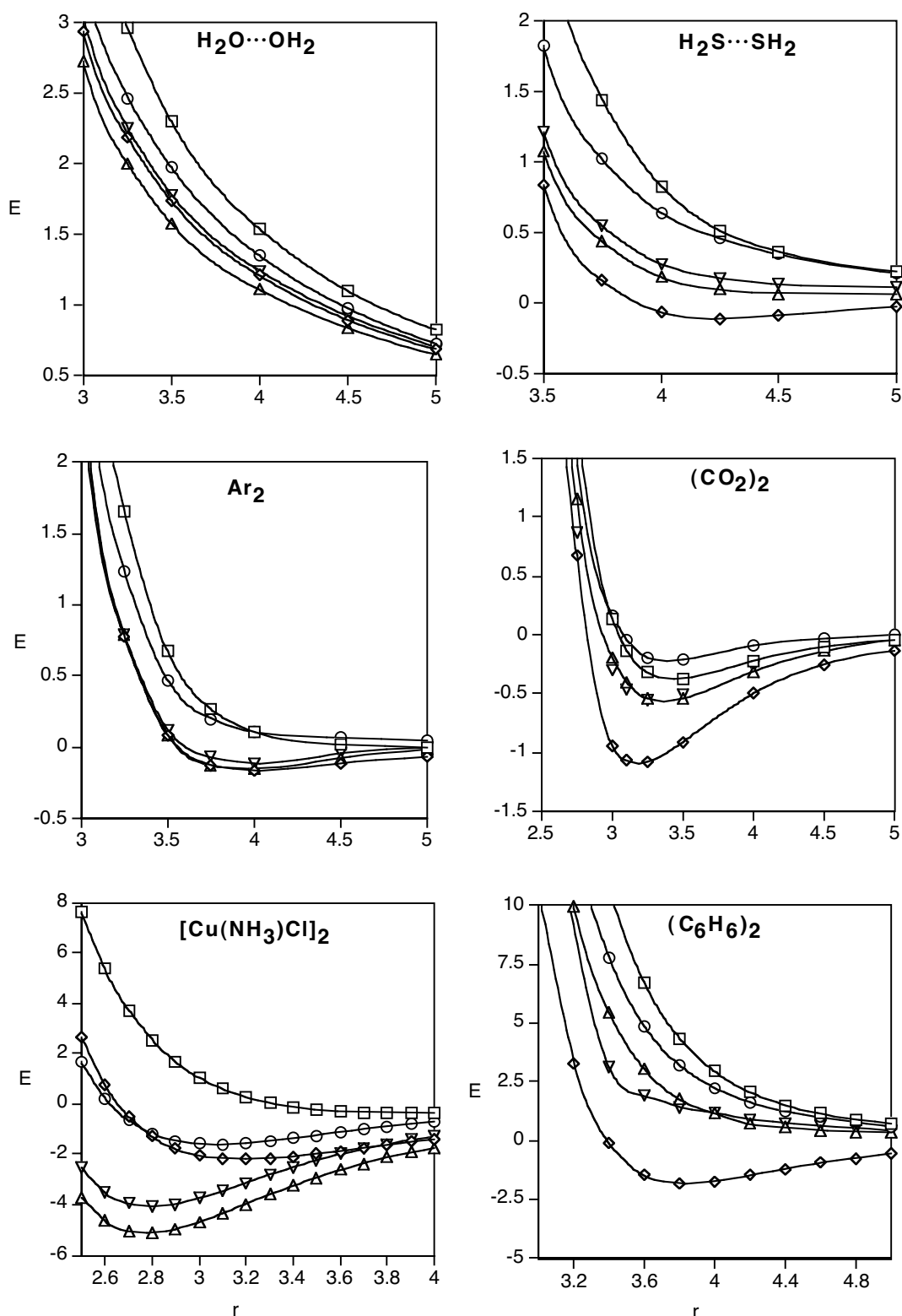


FIGURA 2.10. Variación de la energía de formación (kcal.mol<sup>-1</sup>) con la distancia intermolecular (Å), calculada con los métodos HF (□), MP2 (◇), B3LYP (○), PBE0 (△), PBE1 (▽) para los dímeros del Grupo 3, esto es formados mediante interacciones de van der Waals.



Para los complejos de van der Waals (FIGURAS 2.7 y 2.10) no se ha encontrado ninguna correlación. Por ejemplo, la curva MP2 para  $\text{Ar}_2$  (dominada fuertemente por el término de dispersión) es bien reproducida por los funcionales PBE0 y PBE1, pero éstos fallan al reproducir la curva del dímero de benceno y  $\text{H}_2\text{S}\cdots\text{SH}_2$ , también dominadas por el mismo término dispersivo pero con la particularidad de que la componente electrostática es positiva a distancias en torno al mínimo o mayores. Por otra parte, los funcionales PBE0 y PBE1 subestiman la estabilidad de la curva de  $(\text{CO}_2)_2$ , dominada en igualdad por los términos electrostático y de dispersión, mientras que sobreestima la curva del dímero  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$ , dominada por estos dos términos con similar peso. Por lo tanto, parece que no existe una conexión sencilla entre la capacidad de los funcionales DFT y las componentes de la energía de interacción.

## 2.5. Conclusiones

El análisis de los resultados presentados en este capítulo permite establecer algunas tendencias respecto a la naturaleza de algunos tipos de interacciones intermoleculares y la idoneidad de algunos funcionales para calcularlas:

- a) En la mayoría de casos, la naturaleza de la interacción entre dos moléculas viene dada principalmente por las componentes electrostática y dispersiva, aunque en algunos casos una de ellas sea dominante sobre la otra.
- b) Las diferencias en las componentes de polarización y transferencia de carga no suelen ser importantes de cara a determinar la magnitud de la interacción intermolecular.
- c) Los funcionales PBE0 y PBE1 sobreestabilizan los dímeros con enlace de hidrógeno fuerte, mientras que B3LYP da resultados más parecidos a la curva de interacción MP2.
- d) Para calcular la energía de dímeros con enlaces de hidrógeno débil o moderado los funcionales PBE0 y PBE1 proporcionan resultados mejores que B3LYP.



- e) En cuanto a los dímeros de van der Waals, el funcional B3LYP proporciona resultados muy próximos a HF, mientras que PBE0 y PBE1 en general proporcionan curvas ligeramente más próximas a la curva MP2, pese a que no acaban de funcionar bien en todos los casos.
- f) Los funcionales PBE0 y PBE1 sobreestiman la energía de formación del dímero  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  y B3LYP proporciona una curva muy cercana a la MP2.
- g) No se ha encontrado ninguna correlación sencilla entre las componentes de la energía de interacción y la calidad de los resultados obtenidos con los diferentes funcionales.



## 2.6. Referencias

1. a) G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, *Intermolecular forces. Their origin and determination*, Oxford University Press: Oxford, 1981; b) A. J. Stone, *The theory of intermolecular forces*, Oxford University Press: Oxford, 1997; c) J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press: New York, 2<sup>a</sup> ed., 1991.
2. G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The design of organic solids*, Elsevier: Amsterdam, 1989.
3. J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals*, Clarendon Press: Oxford, 2002.
4. a) P. Hobza, R. Zahradnik, *Intermolecular Complexes*, Elsevier: Amsterdam, 1988; b) S. Scheiner, *Hydrogen bonding. A theoretical perspective*, Oxford University Press: Oxford, 1997; c) *Molecular interactions. From van der Waals to strongly bound*, S. Scheiner (editor), Wiley: Chichester, 1997; d) P. Hobza, *Ann. Rep. Prog. Phys. Chem.*, **1997**, 93, 257; e) O. Engkvist, P.-O. Åstrand, G. Karltröm, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 4087; f) G. Chalasinski, M. M. Szczesniak, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 4227.
5. J. J. Novoa, B. Tarrón, M.-H. Whangbo, J. M. Williams, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5179.
6. R. G. Parr y W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press: Oxford, 1994.
7. a) J. Labanowsky, J. Andelzelm, *Density functional methods in chemistry*, Springer-Verlag, New York, 1991; b) T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651; c) J. *Comput. Chem.* **1999**, 20, 1-183; d) W. Koch, M. C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, Wiley-VCH: Weinheim, 2001
8. F. Sim, A. St-Amat, Y. Papai, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4391.
9. J. J. Novoa y C. Sosa, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15837.
10. S. Kristian, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 102, 3477.
11. I. C. Hayes, A. J. Stone, *Mol. Phys.* **1984**, 53, 83.
12. a) A. D. Buckingham, *Intermolecular Interactions. From diatomics to biopolymers*, B. Pullman (editor), Wiley: Chichester, pp 1-67, 1978; b) A. D. Buckingham, P. W. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 6426.
13. T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
14. La base ha sido construida a partir de la base LanL2DZ de Hay y Wadt (ref. 15) descontrayendo las funciones s, p y d de menor exponente y añadiendo dos

- funciones de polarización en todos los átomos excepto H y añadiendo una función difusa s, p y d en el átomo de cobre (coeficientes en el Apéndice 1).
15. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
  16. S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
  17. a) F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873; b) J. J. Novoa, M. Planas y M.-H. Whangbo, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *225*, 240.
  18. Se construye añadiendo una función difusa de tipo d (exponentes: 0.03102 para Cu y Ni y 0.01396 para Au) y una función de polarización de tipo p (exponente: 0.052 para Cu, 0.049 para Ni y 0.034 para Au) a la base pVDZ de Ahlrichs (ref. 19).
  19. A. Schaefer, H. Horn, R. J. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
  20. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648
  21. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
  22. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
  23. *Gaussian 98, Revision A.11*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle y J. A. Pople, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2001.
  24. *CADPAC: The Cambridge Analytic Derivatives Package, Issue 6*, R. D. Amos con colaboraciones de I. L. Alberts, J. S. Andrews, S. M. Colwell, N. C. Handy, D. Jayatilaka, P. J. Knowles, R. Kobayashi, K. E. Laidig, G. Laming, A. M. Lee, P. E. Maslen, C. W. Murray, J. E. Rice, E. D. Simandiras, A. J. Stone, M.-D. Su y D. J. Tozer, Cambridge, 1995.

## **CAPÍTULO 3**

---

**El número de coordinación en complejos de metales del grupo 11 de configuración electrónica  $d^{10}$**

En los complejos de Cu(I), Ag(I) y Au(I) el metal puede aparecer como di-, tri- o tetracoordinado. Sin embargo, a pesar de ser metales del mismo grupo y de tener la misma configuración electrónica, presentan tendencias muy diferentes en cuanto a la forma de coordinarse. Así, mientras que el oro en la gran mayoría de los casos tiene un número de coordinación de dos, el cobre y la plata, en alrededor del 50% de los compuestos que se conocen, están tetracoordinados. Ante la pregunta de por qué existe este diferente comportamiento, en el presente capítulo se analizan las estructuras de los complejos recogidas en bases de datos para establecer las tendencias de cada uno de estos metales de manera sistemática y se trata de dar una respuesta al porqué de este comportamiento mediante cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad.

### 3.1. Análisis de bases de datos estructurales

En primer lugar se analizan las estructuras cristalinas de los complejos de Cu(I), Ag(I) y Au(I) que se han determinado hasta la fecha. Los datos estructurales se han obtenido mediante una búsqueda sistemática en la base de datos estructurales de Cambridge (CSD, versión 5.23)<sup>[1]</sup> por complejos clasificados como di-, tri- o tetracoordinados<sup>1</sup>. Sólo se han considerado las estructuras en que el número de oxidación del metal puede asignarse sin ambigüedad como +1 y se han desechado las estructuras que presentan desorden o factores de ajuste R mayores del 10%. También se ha realizado una búsqueda en la base de datos MOGADOC de compuestos en fase gas<sup>[2]</sup>.

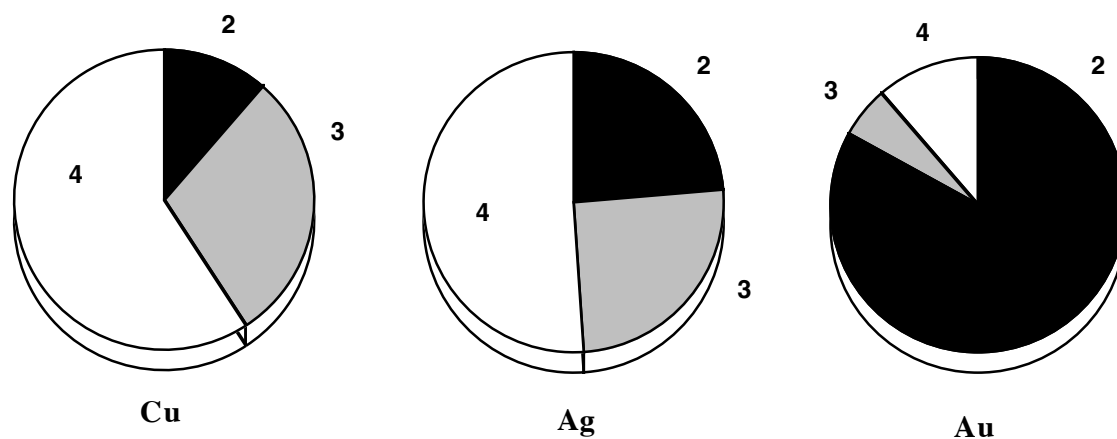
Si se analiza el número de coordinación en los complejos que aparecen en la CSD, se ve que la distribución del número de estructuras con un determinado número de coordinación del metal es marcadamente distinta entre los compuestos de Cu(I) y Ag(I) comparada con los de Au(I) (FIGURA 3.1). En el caso del oro, es llamativa la tendencia a formar complejos lineales con número de coordinación dos, aunque también existe un número no negligible de compuestos tri- y tetracoordinados<sup>[3]</sup>.

---

<sup>1</sup> Se considera que el número de coordinación del átomo metálico de un cristal dado es el propuesto por los autores de la determinación de la estructura cristalina, que obtienen comparando las distancias de enlace metal-ligando con la suma de los radios atómicos, tal como se refleja en la CSD.



Sin embargo, en la mayoría de estructuras conocidas de complejos de Cu(I) y Ag(I), el átomo metálico está tetracoordinado.

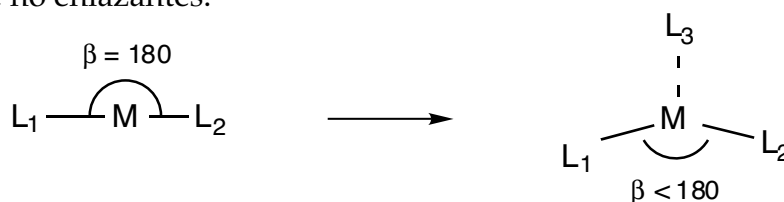


**FIGURA 3.1.** Distribución de las estructuras cristalinas de compuestos de Cu(I), Ag(I) y Au(I) que aparecen en la CSD (version 5.23) según el número de coordinación del metal.

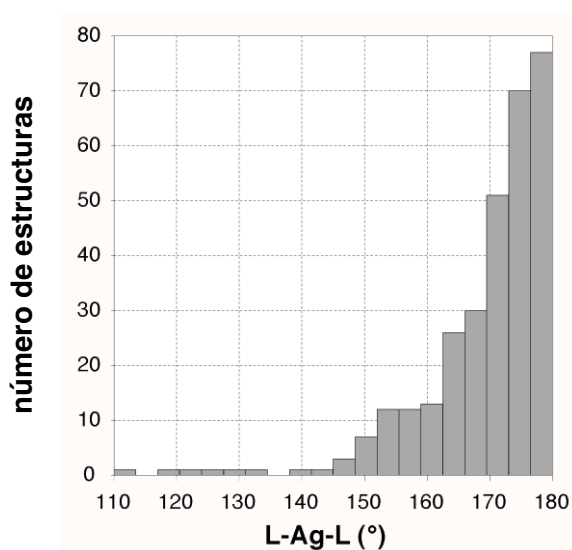
En cuanto a estructuras en fase gas, en la base de datos MOGADOC sólo aparecen complejos de metales di- y tricoordinados. Sin embargo, existen experimentos recientes de espectroscopía que muestran que Cu(I) reacciona con  $\text{PH}_3$  para formar cationes  $[\text{Cu}(\text{PH}_3)_n]^+$  di-, tri- y tetracoordinados, mientras que Ag(I) y Au(I) sólo forman complejos dicoordinados<sup>[4]</sup>. Estudios computacionales demuestran que el enlace de nuevos ligandos fosfina a complejos del tipo  $[\text{Au}(\text{PH}_3)_2]^+$  y  $[\text{MCl}(\text{PH}_3)]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) está muy poco favorecido<sup>[5]</sup>.

Un análisis más detallado de las estructuras recogidas en la CSD pone de manifiesto que la asignación del número de coordinación del metal no siempre está exenta de ambigüedades. Los problemas surgen de que en algunos casos existen contactos metal-ligando, esto es, distancias entre el metal y alguno de los ligandos mayores que la suma de los radios atómicos correspondientes, pero a la vez lo suficientemente cortas como para descartar que exista ninguna interacción entre ellos. Además, la existencia de estos contactos suele ir acompañada de una ligera distorsión del resto de la geometría del complejo. Así, se encuentran compuestos formalmente dicoordinados con un ángulo ligando-metal-ligando

menor de  $180^\circ$  y que presentan un contacto adicional metal-ligando a distancias formalmente no enlazantes.

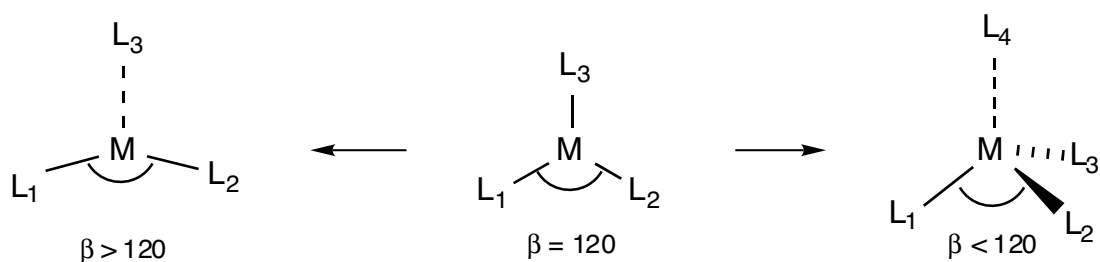


Por ejemplo, en la FIGURA 3.2 se muestra la distribución de los ángulos de enlace N-Ag-N en los complejos de Ag(I) clasificados como dicoordinados. Salvo en un caso<sup>[6]</sup>, todas las moléculas con ángulos de enlace menores de  $147^\circ$  presentan contactos a menos de  $2.8 \text{ \AA}$  (13 moléculas cristalográficamente independientes en 9 compuestos). Estos contactos se observan principalmente con átomos de oxígeno o azufre, e incluso en un caso, con tres átomos de carbono de un anillo fenílico ( $2.53$ ,  $2.91$  y  $2.96 \text{ \AA}$ ), que recuerda la coordinación  $\pi$  de los grupos alílicos.

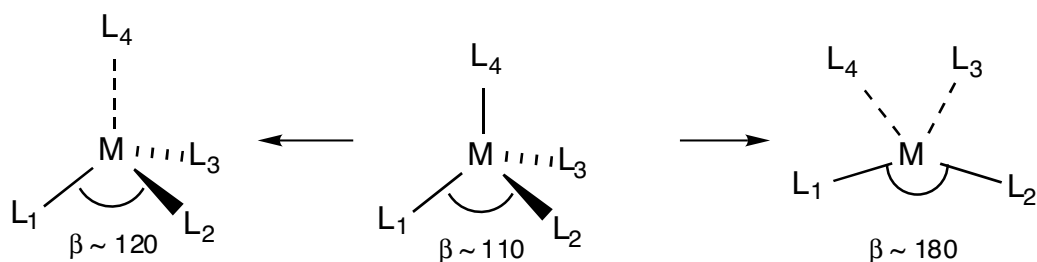


**FIGURA 3.2. Distribución de los ángulos de enlace L-Ag-L de los complejos de Ag(I) clasificados en la CSD como dicoordinados.**

De manera análoga, complejos formalmente tricoordinados presentan un contacto con un cuarto átomo, normalmente donador de electrones, acompañado de una ligera piramidalización del esqueleto  $ML_3$ , lo cual es indicativo de posible tetracoordinación. O también se pueden encontrar entre las estructuras de los "tricoordinados" algunas con una distancia de enlace "demasiado larga" y ángulos distintos de  $120^\circ$ , en cuyo caso estaríamos ante un número de coordinación efectivo de dos.



Entre los complejos formalmente tetracoordinados, existen casos en que una de las distancias de enlace es anormalmente larga, mientras que los ángulos de enlace del resto de átomos coordinados al metal son próximos a  $120^\circ$ , luego más propios de tricoordinación. También entre los complejos tetracoordinados existe otro tipo de distorsión, que consiste en tener dos distancias de enlace largas y que el ángulo que forman los otros dos ligandos con el metal sea próximo a  $180^\circ$ , lo cual sugiere un número de coordinación efectivo de dos.



Para sistematizar toda esta información, en la TABLA 3.1 se muestra una clasificación de las estructuras encontradas en la CSD para cada metal y número de coordinación. Bajo la denominación "ambiguas" se agrupan aquellas estructuras que tienen asignado un determinado número de coordinación pero que presentan una fuerte distorsión respecto a la geometría ideal que les correspondería según esa coordinación. En el grupo de los dicoordinados, las estructuras ambiguas son las de los complejos con un ángulo de enlace anormalmente pequeño (menor de  $140^\circ$ ). Para los tricoordinados, aquellas en que el átomo metálico está situado como mínimo  $0.6 \text{ \AA}$  fuera del plano formado por los tres átomos donadores. En cuanto a los tetracoordinados, se consideran ambiguas las estructuras que tienen o bien una distancia metal-ligando larga y ángulos de enlace de los otros ligandos cercanos a  $120^\circ$ , o bien dos distancias de enlace largas y un ángulo de enlace de los otros dos ligandos de alrededor de  $180^\circ$ . Sin embargo, en el análisis estadístico que se presenta en la FIGURA 3.1 se incluyen todas las moléculas, también las consideradas ambiguas, porque introducen un error como máximo del 2%.

**TABLA 3.1. Distribución de los complejos  $d^{10}$  de metales del grupo 11 que aparecen en la CSD (versión 5.23), según el número de coordinación (nc). Se considera como número de coordinación en cada complejo el asignado en la CSD. El grupo de estructuras ambiguas se discute en el texto.**

M	nc	moléculas	estructuras	ambiguas
Cu	2	319	185	9
	3	818	462	16
	4	1632	1127	186
Ag	2	310	225	8
	3	332	246	13
	4	669	467	28
Au	2	1252	877	0
	3	83	64	0
	4	172	142	1

A la vista de los resultados del análisis de los datos experimentales, surgen dos cuestiones que resolver. Por una parte, qué es lo que determina el número de coordinación, dados un metal y un ligando. Y la otra cuestión que aparece es por qué el oro tiene una gran tendencia a formar complejos dicoordinados y no tri- o tetracoordinados, mientras que en el caso del cobre parece que sea al contrario. En este capítulo se tratará de responder a estas preguntas.

### 3.2. Metodología

El método teórico empleado para realizar los cálculos es el funcional de la densidad híbrido propuesto por Becke, B3LYP <sup>[7]</sup> y la base utilizada es de calidad triple- $\zeta$  obtenida mediante descontracción de la función de exponente más bajo de la base LanL2DZ <sup>[8]</sup>, que incluye pseudopotenciales para los electrones internos. Se han añadido dos funciones de polarización en todos los átomos excepto el H y una función difusa s, p y d en los átomos metálicos. Los coeficientes y exponentes de estas funciones se detallan en el Apéndice 1. Los cálculos se han realizado con el paquete de programas Gaussian 98 <sup>[9]</sup>. Se ha corregido el error de superposición de

base (BSSE) mediante el método *counterpoise*<sup>[10]</sup> en varias familias de reacciones  $[\text{CuL}_1\text{L}_2] + \text{L}_3$ . También se ha estudiado el efecto del disolvente para los complejos tricoordinados de Cu(I), mediante el método CPCM (*Conductor Polarized Continuum Model*)<sup>[11] [12]</sup> considerando dos disolventes: agua ( $\xi = 78.39$ ) y diclorometano ( $\xi = 8.93$ ).

### 3.3. Datos estructurales

Se ha optimizado la geometría de los complejos tricoordinados resultantes de las siguientes reacciones ( $\text{L} = \text{NH}_3$  o  $\text{PH}_3$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  o  $\text{I}$ ;  $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  o  $\text{Au}$ ):



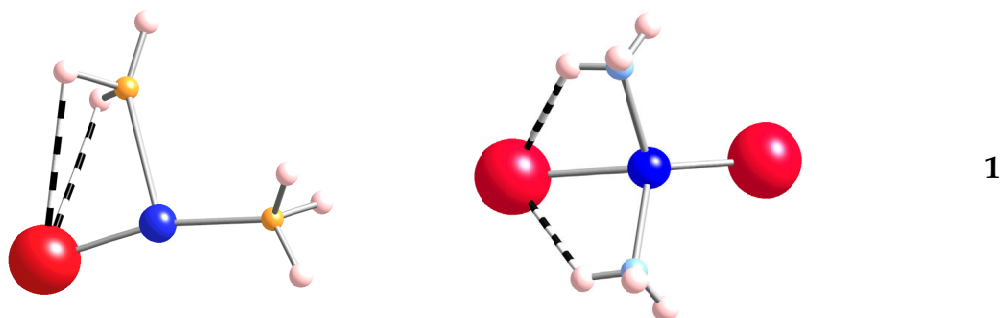
así como la de los complejos tetracoordinados resultantes de estas otras:



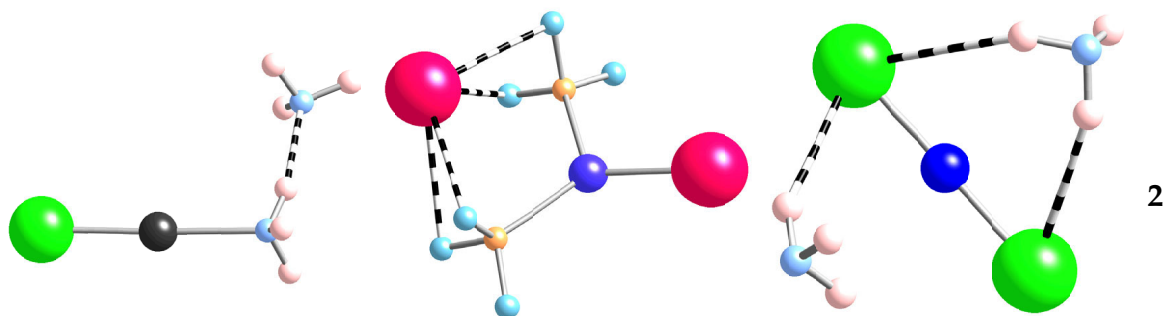
Se han elegido estos ligandos porque existe un gran número de compuestos caracterizados estructuralmente cuyos ligandos pertenecen a estas familias. Aunque  $\text{NH}_3$  y  $\text{PH}_3$  son modelos muy simplificados de las aminas y fosfinas que aparecen en las estructuras experimentales, otros estudios teóricos demuestran que para los complejos que nos ocupan,  $\text{PH}_3$  y  $\text{PMe}_3$  proporcionan resultados

similares<sup>[13]</sup>. Los datos estructurales más relevantes de los 153 complejos estudiados (33 dicoordinados, 51 tricoordinados y 69 tetracoordinados) se presentan en las TABLAS A.3.1-A.3.5 del Apéndice 3, junto con el intervalo de distancias y ángulos de enlace experimentales para complejos del mismo metal y tipo de ligandos. De todos estos complejos, 80 se optimizaron completamente, mientras que en el resto de casos los ángulos de enlace se mantuvieron fijos ( $120^\circ$  para los tricoordinados y  $109.5^\circ$  para los tetracoordinados), optimizándose el resto de parámetros estructurales.

Algunas de las estructuras completamente optimizadas presentan ligeras distorsiones respecto a la geometría plano-trigonal o tetraédrica ideal debido a la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares (1), un hecho que ya se había observado en otros estudios sobre complejos de plata y ligandos amina<sup>[2]</sup> y de cobalto con agua<sup>[14]</sup>.



En otros muchos casos la optimización de los complejos da lugar a mínimos en que uno o dos ligandos neutros disocian para formar enlaces de hidrógeno intermolecular (2). En estos casos se analiza únicamente la estructura a ángulos fijos.



El cálculo de estructuras con ángulos congelados, por lo tanto, es una buena estrategia para llevar a cabo el estudio que nos ocupa, por varios motivos:

- a)  $\text{NH}_3$  y  $\text{PH}_3$  son modelos adecuados para representar ligandos amina y fosfina excepto en cuanto que son capaces de formar enlaces de hidrógeno y son ligeramente menos básicos<sup>[14]</sup>. Por lo tanto, al congelar los ángulos se anula la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno, tal y como ocurre con aminas y fosfinas substituidas. Esta estrategia ha sido usada en otros estudios, sobre complejos de agua y cobalto<sup>[15]</sup>.
- b) Aunque los cálculos predigan en algunos casos que los complejos son inestables en fase gas frente a la disociación de uno o dos de los ligandos, podrían ser estables en presencia de un medio dieléctrico (por ejemplo, el disolvente o los contraiones del cristal). Además, la información estructural y energética en estos casos puede ser útil para describir tendencias y entender las razones de dicha inestabilidad.

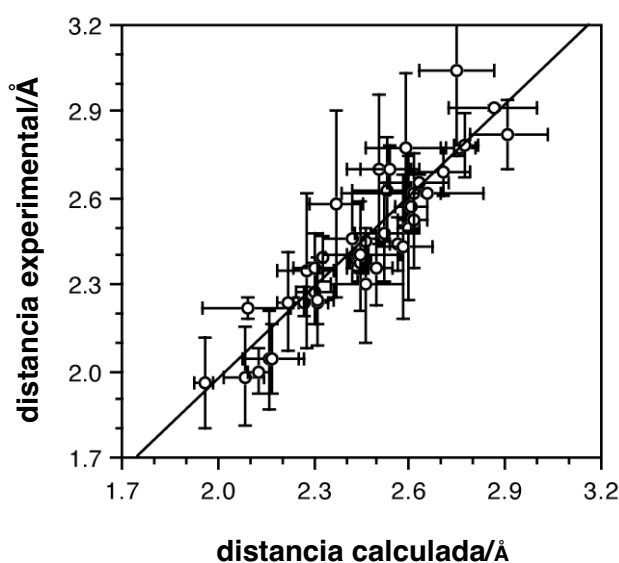
De todos modos, para comprobar si las estructuras congeladas de complejos de  $\text{NH}_3$  y  $\text{PH}_3$  son adecuadas para representar sistemas análogos con otras aminas y fosfinas se han realizado cálculos con los complejos  $[\text{MCl}(\text{EMe}_3)_2]$  ( $\text{E} = \text{N}, \text{P}$ ), cuyos resultados se discutirán más adelante.

### 3.3.1. Tendencias generales

Las distancias de enlace calculadas, en general, son coherentes con los datos estructurales experimentales. Dado el gran número de distancias de enlace a considerar y para hacer más ágil la comparación, se han representado en la FIGURA 3.3 los intervalos experimentales y calculados de distancias M-Z, para las diversas parejas de metal ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) y ligando ( $\text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}, \text{P}$ ) y para cada número de coordinación (2 - 4). Los datos numéricos correspondientes se detallan en el Apéndice 3 (TABLAS A.3.1- A.3.5).

El aspecto que quizá llama más la atención de la FIGURA 3.3 es el amplio abanico de distancias para una misma combinación de metal y ligando, tanto a nivel teórico como experimental. Respecto a los datos calculados, para un mismo metal,

ligando y número de coordinación, las distancias M-Z calculadas varían hasta unos 0.3 Å, principalmente a causa de que las distancias M-X entre los halo-complejos  $[MX_n]$  son muy diferentes (más grandes), comparadas con las de los complejos  $[MXL_{n-1}]$  ( $L = NH_3, PH_3$ ). Por ejemplo, la distancia M-Cl en el complejo  $[CuCl(NH_3)_3]$  vale 2.2 Å y en  $[CuCl_3]^{2-}$ , 2.4 Å. Sin embargo, la distancia M-L en los complejos  $[MX_mL_n]$  varía muy poco con el haluro (por ejemplo, la distancia Cu-N vale 2.1 Å a lo largo de toda la serie  $[Cu(NH_3)_2X]$ ,  $X = Cl, Br, I$ ).



**FIGURA 3.3.** Intervalos de distancias M-Z experimentales y calculadas en los complejos  $d^{10}$  del tipo  $[ML_{n-1}Z]$ , donde  $M = Cu, Ag$  o  $Au$ ;  $Z = Cl, Br, I$  o un ligando donador N- o P-, L es cualquier ligando y  $n = 2 - 4$ . No se han considerado los valores experimentales de los complejos tricoordinados con ángulos de enlace L-M-L mayores de  $150^\circ$  ni los de los tetracoordinados con la suma de los tres ángulos de enlace L-M-L mayor de  $350^\circ$ . Los datos provienen de estructuras de complejos mononucleares con  $R < 10\%$ .

Otro factor que causa esta variabilidad de las distancias de enlace calculadas es que la optimización completa de los complejos en ocasiones da lugar a estructuras ligeramente distorsionadas con respecto a la geometría plano-trigonal o tetraédrica ideal, aunque no se llegue a la disociación de uno de los ligandos. Este hecho se corresponde con lo que sucede en las estructuras cristalinas



experimentales y de él se hablará con detalle más adelante. Así, la dispersión en las distancias experimentales M-Z, para una pareja metal-ligando y número de coordinación, proviene principalmente del diferente grado de plegamiento (en los complejos tricoordinados) o de piramidalización (en los tetraordinados) que tienen las estructuras, dado que las distancias de enlace son muy sensibles a estos ángulos<sup>[16]</sup>. Por ejemplo, para las estructuras con un esqueleto de tipo [CuN<sub>2</sub>Cl], la distancia M-N va de 1.87 a 2.09 Å.

Otro factor que influye en el valor de las distancias de enlace es el número de coordinación. Para estudiar este efecto se comparan las distancias de enlace dentro de varias series de complejos homolépticos (TABLA 3.2), optimizados manteniendo los ángulos de enlace fijos.

**TABLA 3.2. Distancias de enlace (Å) optimizadas para diversos complejos homolépticos, en función del número de coordinación.**

L	M	ML <sub>2</sub>	ML <sub>3</sub>	ML <sub>4</sub>
NH <sub>3</sub>	Cu	1.942	2.077	2.168
	Ag	2.183	2.351	2.451
	Au	2.081	2.298	2.425
PH <sub>3</sub>	Cu	2.272	2.332	2.368
	Ag	2.474	2.576	2.645
	Au	2.358	2.448	2.506
Cl <sup>-</sup>	Cu	2.157	2.368	2.596
	Ag	2.401	2.638	2.715
	Au	2.347	2.602	2.863
Br <sup>-</sup>	Cu	2.303	2.502	2.764
	Ag	2.537	2.776	2.906
	Au	2.479	2.726	2.805
I <sup>-</sup>	Cu	2.468	2.668	2.948
	Ag	2.696	2.930	3.168
	Au	2.635	2.863	3.011

De momento y para establecer las principales tendencias según el metal, ligando o número de coordinación, se confrontan las estructuras optimizadas a ángulos fijos porque permiten realizar comparaciones sin que influya el grado de doblamiento o de piramidalización que, como se ha mencionado, afectan fuertemente las distancias de enlace. Además, las conclusiones obtenidas a partir de estos datos se corresponden también con los principales rasgos de los datos experimentales:

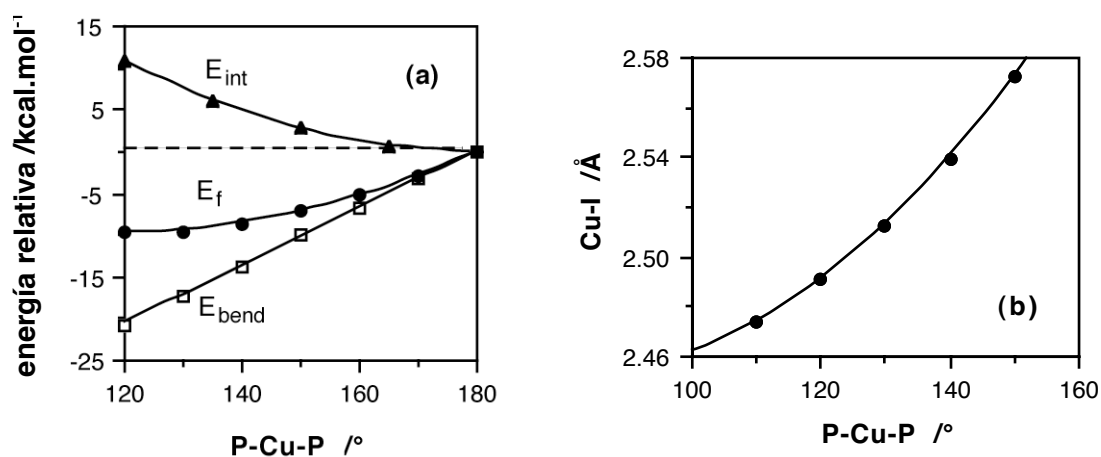
- 1) En general, para el mismo ligando las distancias de enlace aumentan del modo:  $\text{Cu-L} < \text{Au-L} < \text{Ag-L}$ , de acuerdo con el hecho de que el radio atómico del oro es más pequeño que el de la plata <sup>[17-19]</sup>.
- 2) Para un mismo átomo metálico, las distancias de enlace disminuyen según el orden  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{P} > \text{N}$ , de acuerdo con lo esperado según el radio atómico de estos elementos.
- 3) Considerando una distancia metal-ligando concreta y parecido tipo de ligandos acompañantes, la distancia metal-ligando aumenta con el número de coordinación (más o menos 0.1 Å cada vez que se añade un nuevo ligando, ver TABLA 3.2).
- 4) Las distancias M-X aumentan según el orden  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  para un determinado metal y análogo grupo de ligandos acompañantes.
- 5) Las distancias M-N y M-P para los complejos  $[\text{MX}_m\text{L}_n]$  prácticamente no cambian al variar el haluro X.

### 3.3.2. Tricoordinados: correlación entre el grado de plegamiento y la distancia

Si se analizan con detalle las geometrías calculadas, entre los complejos del tipo  $[\text{MA}_2\text{B}]$ , en los casos en que la estructura optimizada tiene uno de los ángulos A-M-B significativamente menor de  $120^\circ$ , se observa que la distancia M-B es mayor que en la estructura con ángulos fijos a  $120^\circ$ . Por ejemplo, en el complejo  $[\text{CuI}_2(\text{NH}_3)]^-$  completamente optimizado el ángulo I-Cu-N vale  $103^\circ$  y la distancia Cu-N es de 2.251 Å, mientras que en el complejo a ángulos fijos ( $120^\circ$ ) la distancia Cu-N es de 2.119 Å (ver TABLA A.3.2 del Apéndice 3). Este resultado se explica considerando la suavidad de la superficie de energía potencial para la reacción de asociación y con la correlación entre el ángulo y la distancia de enlace a lo largo de

ese camino. Para ilustrar este punto en la FIGURA 3.4a se muestra la variación de la energía de formación entre el complejo dicoordinado  $[\text{Cu}(\text{PH}_3)_2]^+$  y el ligando aniónico  $\text{I}^-$ . Se han optimizado las distancias de enlace manteniendo congelado el ángulo P-Cu-P a diferentes valores. Se puede ver que la energía varía muy poco para ángulos de entre 150 y 180°.

Si se representa la distancia Cu-I respecto al ángulo P-Cu-P (FIGURA 3.4b) también se observa que la distancia está correlacionada con el ángulo de manera casi lineal para ángulos de entre 120 y 180°, con una disminución de casi 0.1 Å cuando el esqueleto P-Cu-P alcanza los 120°.



**FIGURA 3.4. Resultados teóricos obtenidos para el complejo  $[\text{Cu}(\text{PH}_3)_2]\text{I}$  con el ángulo P-Cu-P congelado y optimizando las distancias de enlace para cada ángulo: (a) variación de la energía de formación ( $\circ$ ), energía de interacción entre  $[\text{Cu}(\text{PH}_3)_2]^+$  y  $\text{I}^-$  ( $\Delta$ ) y energía de doblamiento del fragmento  $[\text{Cu}(\text{PH}_3)_2]^+$  desde la geometría lineal óptima<sup>2</sup> ( $\square$ ); (b) distancia Cu-I en función del ángulo P-Cu-P.**

Si se mira lo que ocurre experimentalmente en los compuestos recogidos en la CSD, también se encuentra esta correlación. A modo de ejemplo, en la FIGURA 3.5 se muestra la relación entre el ángulo de enlace P-M-P y la distancia M-X en compuestos del tipo  $[\text{MX}(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Cambiando los hidrógenos de los complejos  $[\text{MCl}(\text{EH}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$  o  $\text{Au}$ ;  $\text{E} = \text{N}$  o  $\text{P}$ ) por grupos metilo, que forman enlaces de hidrógeno mucho más débiles, se

<sup>2</sup> ver apartado 3.4 para la discusión de las energías de formación, de interacción y de doblamiento.

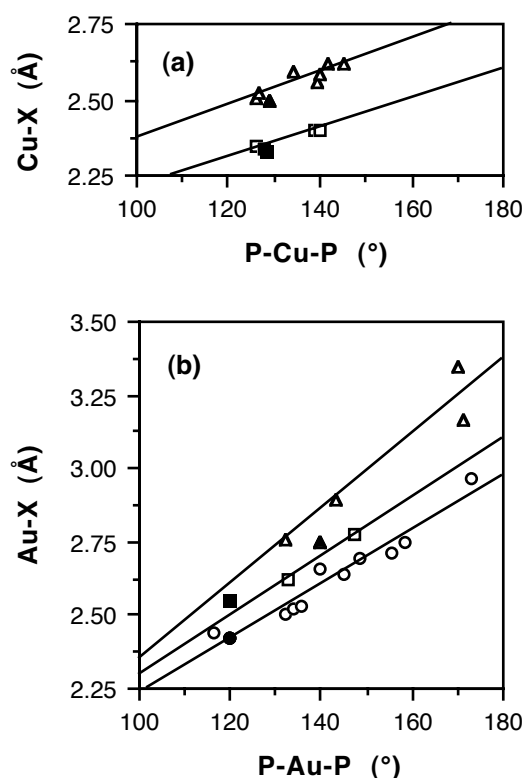
obtienen resultados similares, con la diferencia de que los complejos tricoordinados no disocian. Por una parte, la geometría de  $[\text{CuCl}(\text{NH}_3)_2]$  optimizada a ángulos fijos y la geometría de  $[\text{CuCl}(\text{NMe}_3)_2]$  optimizada sin ninguna restricción son razonablemente similares. En segundo lugar, las geometrías optimizadas de  $[\text{AgCl}(\text{PMe}_3)_2]$  y  $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)_2]$  presentan un esqueleto  $\text{M}(\text{PMe}_3)_2$  casi lineal con el ligando cloro a una distancia relativamente larga, de acuerdo con la gran variabilidad que existe en las distancias y ángulos experimentales (TABLA 3.3) y en coherencia con la suavidad del pozo de energía potencial que resulta de la dependencia contrapuesta de la energía de doblamiento y de la energía de interacción al variar el ángulo de enlace.

**TABLA 3.3. Geometría optimizada de los complejos  $[\text{MCl}(\text{EMe}_3)_2]$ , comparada con la de los complejos no substituidos análogos  $[\text{MCl}(\text{EH}_3)_2]$  (M = Cu, Ag o Au; E = N o P).**

Compuesto	M-L		M-X		X-M-L	
	calc.	exp. <sup>a</sup>	calc.	exp. <sup>a</sup>	calc.	exp
$[\text{CuCl}(\text{NMe}_3)_2]$	2.148	1.87 - 2.08	2.208	2.08 - 2.62	108, 129	99 - 141
$[\text{CuCl}(\text{NH}_3)_2]^b$	2.102		2.202		120	
$[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)_2]$	2.281	2.23 - 2.27	2.252	2.20 - 2.26	116, 104	112 - 120
$[\text{CuCl}(\text{PH}_3)_2]$	2.300		2.188		116	
$[\text{AgCl}(\text{PMe}_3)_2]$	2.480	2.42 - 2.50	2.579	2.49- 2.71	96	107 - 116
$[\text{AgCl}(\text{PH}_3)_2]^b$	2.567		2.424		120	
$[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)_2]$	2.353	2.30 - 2.33	2.809	2.44 - 2.96	89	86 - 122
$[\text{AuCl}(\text{PH}_3)_2]^b$	2.414		2.421		120	

<sup>a</sup> intervalo de valores experimentales para estructuras del tipo  $[\text{MCIE}_2]$  (M = Cu, Ag, Au; E = N, P) encontrados en la base de datos de Cambridge

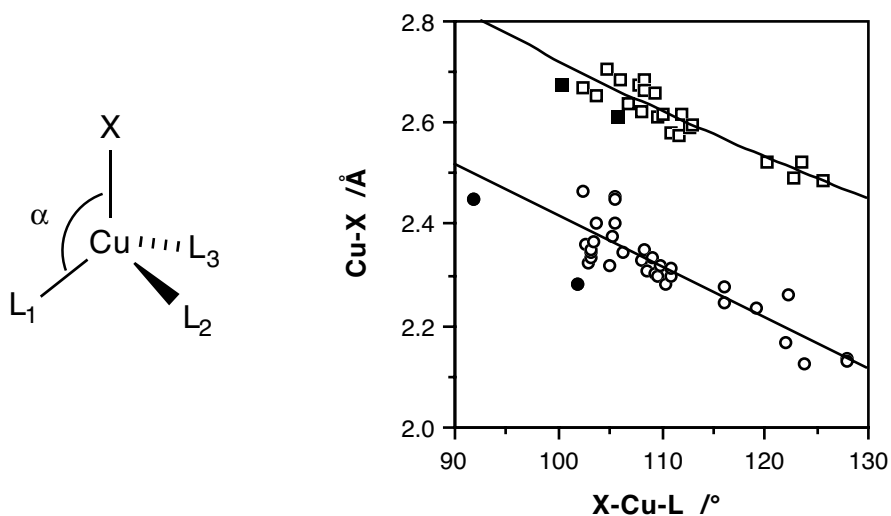
<sup>b</sup> ángulos de enlace fijos a  $120^\circ$



**FIGURA 3.5.** (a) Distancias Cu-X experimentales en complejos del tipo  $[\text{Cu}(\text{PR}_3)_2\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Br}$ , cuadrados e  $\text{I}$ , triángulos) en función del ángulo de enlace P-Cu-P, y (b) distancias Au-X en complejos del tipo  $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ , círculos;  $\text{Br}$ , cuadrados e  $\text{I}$ , triángulos). Las distancias calculadas (TABLA A.3.2 del Apéndice 3) se muestran con símbolos rellenos.

### 3.3.3. Tetracoordinados: correlación entre el grado de piramidalización y la distancia

En cuanto a los complejos tetracoordinados, existe una correlación entre el grado de piramidalización  $\alpha$  y la distancia al cuarto ligando. Para ilustrar este hecho se puede acudir, por ejemplo, a la familia de complejos  $[\text{CuXL}_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  o  $\text{I}$  y  $\text{L} =$  cualquiera), donde se observa que la distancia de enlace Cu-X se hace pequeña a medida que la piramidalización (indicada por  $\alpha$ , ver FIGURA 3.6) aumenta, tanto para las estructuras teóricas como experimentales (FIGURA 3.6).



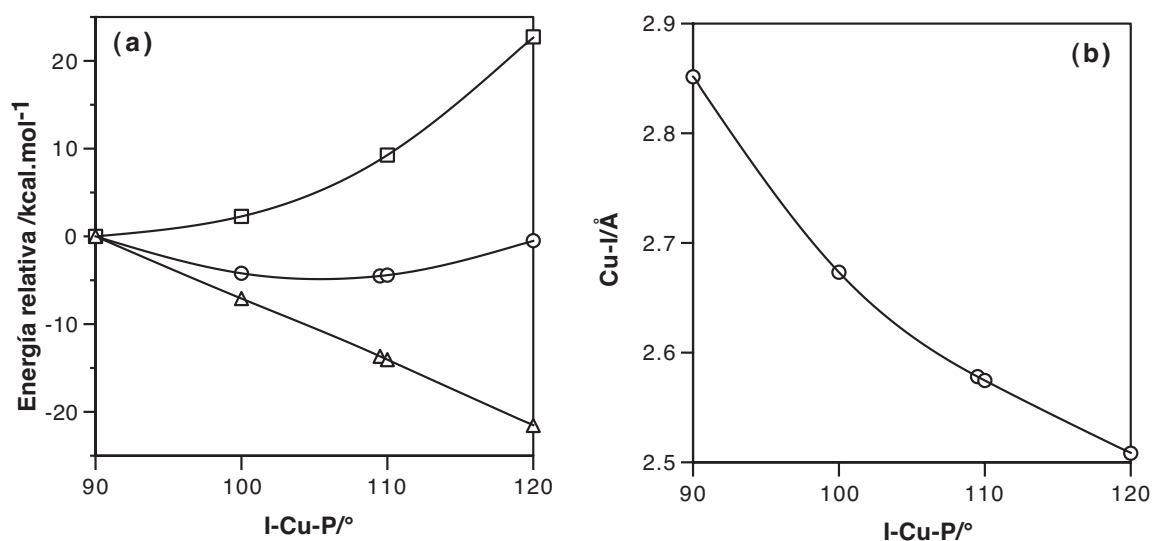
**FIGURA 3.6. Distancias de enlace experimentales Cu-X (X = Cl,  $\circ$ ; X = I,  $\square$ ) en complejos tetracoordinados de tipo [CuL<sub>3</sub>X] en función del grado de piramidalización (L es cualquier ligando con un átomo donador de los grupos 14 a 16). Los valores calculados para L = NH<sub>3</sub> y PH<sub>3</sub> también se muestran (con símbolos negros).**

Se puede encontrar el mismo comportamiento en otras familias de compuestos de oro y de plata, aunque con correlaciones más pobres porque se dispone de un menor número de compuestos de cada familia. En general, las distancias M-X mayores están asociadas a grados de piramidalización de alrededor de 80°, habituales en los clústeres de cubanos, en los que el metal y el haluro ocupan vértices vecinos, las distancias intermedias se encuentran en complejos mononucleares con ligandos monodentados ( $\alpha$  alrededor de 90-112°) y las distancias más cortas se encuentran en complejos con ligandos tridentados y que tienen valores de  $\alpha$  mayores de 115°.

Como muestra de lo que ocurre en compuestos de Ag(I), se pueden comparar estructuras con un esqueleto del tipo [AgIP<sub>3</sub>]. Mientras que en un complejo con una fosfina tridentada<sup>[20]</sup> la distancia Ag-I es bastante corta (2.69 Å) y  $\alpha = 126^\circ$ , en otros complejos del tipo [AgI(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] las distancias Ag-I son mayores de 2.85 Å y tienen fragmentos AgP<sub>3</sub> mucho menos piramidalizados ( $\alpha < 123^\circ$ ).

Entre los complejos de Au(I) de tipo  $[\text{AuP}_3\text{Cl}]$ , el único con un grado de piramidalización mayor de  $105^\circ$  ( $118^\circ$ ) es un complejo con un ligando tridentado de tipo fosfina<sup>[21]</sup>. Este elevado grado de piramidalización está asociado a una distancia Au-Cl notablemente corta ( $2.512 \text{ \AA}$ ), mientras que en el resto de compuestos de esta familia la distancia al átomo de cloro es mayor de  $2.71 \text{ \AA}$ . El caso extremo viene dado por el complejo calixareno fosfina<sup>[22]</sup>, con  $\alpha = 126^\circ$  y  $\text{Au-Cl} = 3.01 \text{ \AA}$ .

Es interesante ver que este comportamiento también aparece a nivel teórico en nuestros cálculos, tal como ocurría en el caso de los tricoordinados. Por ejemplo, si se comparan las estructuras optimizada y congelada de  $[\text{AgCl}(\text{NH}_3)_3]$ , se puede comprobar que la geometría optimizada presenta ángulos N-Ag-Cl de  $83^\circ$  y una distancia Ag-Cl bastante larga ( $2.706 \text{ \AA}$ ), mientras que la estructura congelada con ángulos tetraédricos presenta una distancia Ag-Cl mucho menor ( $2.499 \text{ \AA}$ ).

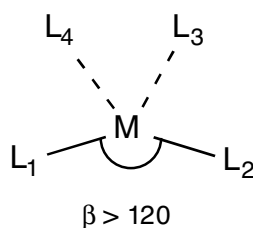


**FIGURA 3.7. Resultados teóricos obtenidos optimizando el complejo  $[\text{Cu}(\text{PH}_3)_3\text{I}]$  con los ángulos I-Cu-P fijos y dejando optimizar las distancias de enlace para cada ángulo: (a) energía de formación ( $\circ$ ), energía de interacción entre los fragmentos  $[\text{Cu}(\text{PH}_3)_3]^+$  y I ( $\Delta$ ) y energía de piramidalización<sup>3</sup> del fragmento  $[\text{Cu}(\text{PH}_3)_3]^+$  ( $\square$ ); (b) distancia Cu-I en función del grado de piramidalización  $\alpha$ .**

<sup>3</sup> ver apartado 3.4 para la discusión de las energías de formación, de interacción y de piramidalización.

Igual que en el caso de los complejos tricoordinados, este fenómeno se explica por la suavidad de la superficie de energía potencial para la reacción de asociación de un nuevo ligando al complejo tridentado correspondiente y por la correlación entre el grado de piramidalización y la distancia del metal al cuarto ligando. A modo de ejemplo, en la FIGURA 3.7a se representa la energía de formación de la reacción entre  $[\text{Cu}(\text{PH}_3)\text{I}]$  e  $\text{I}$ . Se ha optimizado la estructura del complejo  $[\text{Cu}(\text{PH}_3)_3\text{I}]$  para diferentes valores de  $\alpha$ , dejando relajar el resto de la molécula. De modo análogo a lo que se vio en el caso de los tricoordinados, la energía de formación varía muy poco en todo el intervalo de ángulos estudiados, mientras que la distancia Cu-I presenta una gran variación, de hasta casi  $0.5 \text{ \AA}$  (FIGURA 3.7b).

Existe un grupo de estructuras que también se apartan de la geometría tetraédrica ideal pero con una distorsión del tipo caballete<sup>[23]</sup>. Se diferencian respecto a las estructuras distorsionadas discutidas anteriormente en que uno de los ángulos de enlace es mayor de  $120^\circ$  y los otros dos ligandos están coordinados al metal con distancias de enlace largas.



Si se analiza la combinación de ligandos que dan lugar a estructuras  $[\text{MABCD}]$  con este tipo de distorsión, se puede ver que corresponden a casos en que el complejo tricoordinado  $[\text{MABC}]$  optimizado sin restricciones presenta una fuerte distorsión respecto a la geometría plano-trigonal. Sólo se dispone de resultados teóricos para la familia de complejos  $[\text{CuX}_2\text{L}_2]^-$ , ya que en todo el resto de casos, la optimización del tetra-coordinado  $[\text{MX}_2\text{L}_2]^-$  lleva a la disociación en  $[\text{MX}_2]^- + 2\text{L}$ .

En la TABLA 3.4 se presentan los resultados para la familia de complejos  $[\text{CuX}_2\text{L}_2]^-$ , de los cuales se dispone de la estructura optimizada y de la congelada (excepto el complejo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^-$ , cuya optimización lleva a la disociación de los ligandos neutros). De modo análogo a lo que sucede en los todos los casos vistos hasta ahora, al aumentar el ángulo X-M-X las distancias M-L aumentan, aunque en



menor medida de lo visto en los otros casos (la variación en la distancia se sitúa en las centésimas de Å). El estudio de los complejos de Cu(I), Ag(I) y Au(I) que presentan esta distorsión debería ser abordado con más profundidad en otro trabajo. De momento, cabe decir que se explica por el juego sutil de ángulos y distancias de enlace en una superficie de energía potencial suave, característica de este tipo de complejos.

**TABLA 3.4. Distancias de enlace (Å) para la familia de complejos  $[\text{CuL}_2\text{X}_2]$  ( $\text{L} = \text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) completamente optimizados y a ángulos fijos ( $109.5^\circ$ ). Los resultados para el complejo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  no se muestran porque la estructura completamente optimizada disocia.**

L	X	Cu-L	Cu-X	L-Cu-L	X-Cu-X
NH <sub>3</sub>	Br	2.221	2.541	119.4	138.5
		2.183	2.506	109.5	109.5
	I	2.220	2.666	120.0	140.4
		2.177	2.677	109.5	109.5
PH <sub>3</sub>	Cl	2.358	2.331	117.2	130.0
		2.315	2.334	109.5	109.5
	Br	2.350	2.483	119.4	129.9
		2.321	2.485	109.5	109.5
	I	2.346	2.664	113.9	128.9
		2.327	2.659	109.5	109.5

### 3.4. Contribuciones a la energía de formación

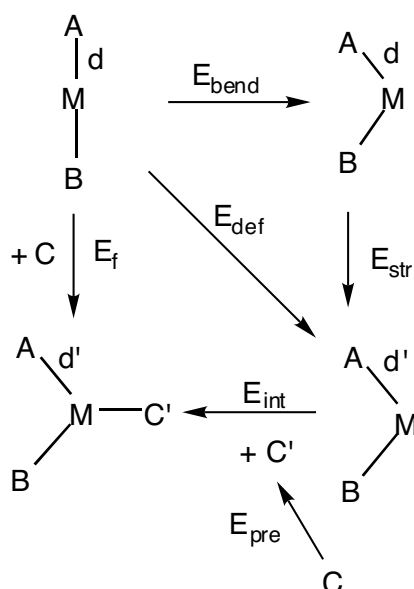
Una vez estudiadas las tendencias estructurales de los complejos, toca abordar el aspecto energético y de estabilidad de estas estructuras. Para ello, se ha calculado la energía correspondiente a varias reacciones de asociación de un ligando al complejo metálico (ecuaciones 3 y 4, donde A, B, C y D representan un ligando), a fin de evaluar la estabilidad relativa de los complejos di-, tri- y tetracoordinados frente a la adición de un nuevo ligando.



Para obtener más información de los valores de la energía de formación, se ha descompuesto en varias contribuciones. Así, considerando la reacción de asociación de un nuevo ligando al complejo dicoordinado (3) para formar uno tricoordinado, la energía de formación correspondiente  $E_f$  puede descomponerse en cuatro contribuciones (ESQUEMA 3.1):

$$E_f = E_{\text{int}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{str}} + E_{\text{pre}} \quad (5)$$

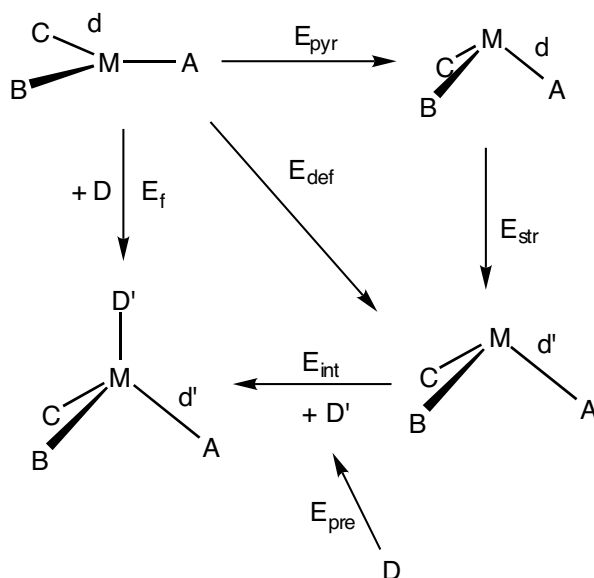
En la ecuación 3,  $E_{\text{int}}$  es la energía de interacción entre el grupo dicoordinado [MAB] y el ligando entrante, ambos con la misma geometría que presentan en el complejo tricoordinado [MABC];  $E_{\text{bend}}$  es la energía que se requiere para doblar (*bend*) el complejo dicoordinado desde la estructura lineal optimizada hasta el ángulo de enlace que presenta en el complejo tricoordinado, manteniendo las distancias fijas;  $E_{\text{str}}$  es la energía asociada a los cambios de las distancias de enlace (*stretching*) M-A y M-B al pasar del complejo dicoordinado a tricoordinado, y  $E_{\text{pre}}$  es la energía de preorganización del ligando C desde su geometría óptima como molécula libre hasta la geometría que tiene una vez se ha coordinado al metal en el complejo tricoordinado.



**ESQUEMA 3.1. Descomposición de la energía de formación del complejo tricoordinado [MABC].**

Se puede proceder de manera análoga para el caso de la formación de complejos tetracoordinados a partir de los tricoordinados (4). En este caso, la energía de formación se puede descomponer en cuatro contribuciones (ESQUEMA 3.2) que son, de una parte, la energía de interacción,  $E_{int}$ , entre el nuevo ligando y el fragmento tricoordinado, ambos con la geometría que tienen en el complejo tetracoordinado; por otra parte, la energía de piramidalización,  $E_{pyr}$ , que es la energía requerida para deformar el complejo tricoordinado plano optimizado hasta obtener el fragmento piramidalizado del complejo tetracoordinado, manteniendo fijas las distancias de enlace;  $E_{str}$  es la energía asociada al cambio de las distancias de enlace M-A, M-B y M-C del complejo tricoordinado y  $E_{pre}$  es la energía de preorganización del ligando D desde su estructura óptima como molécula libre hasta la geometría que posee al coordinarse al metal, en el complejo tetracoordinado.

$$E_f = E_{int} + E_{pyr} + E_{str} + E_{pre} \quad (6)$$



**ESQUEMA 3.2.** Descomposición de la energía de formación del complejo tetracoordinado [MABCD].

### 3.4.1. Energía de interacción

En la TABLA 3.5 se resumen las energías de interacción calculadas entre un fragmento  $ML_2$  doblado y el ligando entrante  $L$ , junto con las energías de formación del complejo tricoordinado correspondientes. Dado que en varios casos la optimización da lugar a complejos tricoordinados con una geometría fuertemente distorsionada con respecto a la plano-trigonal ideal, también se presentan los resultados de los cálculos realizados a ángulos fijos (esto es: ángulos de enlace L-M-L de  $120^\circ$  y distancias de enlace y geometría del ligando optimizadas), que permiten estudiar el efecto de cambiar los ligandos sin que influya la distorsión de la geometría.

Para los complejos tricoordinados (TABLA 3.5), el orden de magnitud de la energía de interacción en fase gas viene determinado esencialmente por la interacción electrostática entre las cargas netas de los fragmentos interactuantes, como se puede ver en la FIGURA 3.10a. Así, las energías de interacción mayores son las que corresponden a los pares iónicos  $[ML_2]^+ + X^-$ . A continuación, y por orden decreciente de estabilidad, vienen las interacciones atractivas ion-dipolo, la interacción entre fragmentos neutros, las interacciones repulsivas ion-dipolo y, por último, la interacción entre dos fragmentos aniónicos, que es la más inestable de todas. Sin embargo, el entorno (las moléculas de disolvente o los contraiones del cristal) puede alterar la estabilidad de productos y reactivos. Esta discusión se abordará más adelante.

Dejando de lado el efecto de la carga neta de los fragmentos, un análisis de las energías de interacción en fase gas obtenidas permite establecer las siguientes tendencias:

- a) La interacción con fosfina (ecuaciones 1.2, 1.3 y 1.5) es más fuerte que con amoníaco en la mayoría de los casos. Las excepciones a este comportamiento corresponden a la asociación de estos complejos con un complejo dicoordinado de Ag.

**TABLA 3.5. Energías de interacción ( $E_i$ ) y energías de formación ( $E_f$ ) (en kcal/mol) entre un complejo dicoordinado y un ligando neutro (L) o aniónico ( $X^-$ ) para formar un complejo tricoordinado (ángulos de enlace fijos a  $120^\circ$ ). Los valores para la formación de complejos completamente optimizados se muestran entre paréntesis.**

	L	$X^-$	Cu		Ag		Au	
			$E_i$	$E_f$	$E_i$	$E_f$	$E_i$	$E_f$
$[ML_2]^+ + X^-$	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-142.1	-125.3	-136.2	-123.7	-140.2	-107.6
	NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-131.6 (-126.7)	-114.8 (-116.0)	-126.7	-114.3	-132.3	-99.6
	NH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-122.4 (-123.0)	-105.5 (-106.7)	-118.5	-106.0	-125.7	-92.6
	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-153.8 (-154.0)	-142.2 (-142.7)	-142.0	-131.2	-145.2	-122.3
	PH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-142.2 (-142.4)	-130.7 (-131.3)	-131.9	-121.1	-136.0	-113.0
	PH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-131.8 (-131.3)	-120.3 (-120.3)	-122.9 (-124.8)	-112.1 (-112.7)	-127.8 (-120.5)	-104.8 (-105.9)
$[ML_2]^+ + L$	NH <sub>3</sub>		-32.3	-16.0	-26.1	-14.6	-27.8	2.4
	PH <sub>3</sub>		-31.7	-19.4	-24.2	-12.7	-31.9	-7.9
$[MXL] + L$	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-18.5	-3.1	-13.8	-2.4	-12.1	13.8
	NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-18.7 (-23.5)	-4.7 (-5.9)	-13.8	-3.2	-11.8	11.3
	NH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-18.8 (-20.5)	-6.2 (-7.3)	-13.7	-3.8	-11.6	9.2
	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-20.5 (-21.1)	-6.9 (-7.4)	-13.9	-1.8	-19.0	6.3
	PH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-20.2 (-21.0)	-7.5 (-8.2)	-13.6	-2.2	-18.6	4.7
	PH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-19.9 (-20.1)	-8.3 (-8.3)	-13.2 (-13.5)	-2.6 (-3.2)	-18.1 (-23.0)	3.3 (2.3)
$[MX_2]^- + X^-$		Cl <sup>-</sup>	33.2	57.4	21.8	41.1	33.8	56.1
		Br <sup>-</sup>	33.3	53.0	25.5	43.1	31.7	57.1
		I <sup>-</sup>	34.2	51.8	28.7	44.9	29.1	58.2
$[MX_2]^- + L$	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-8.3	14.3	-5.2	11.1	-0.7	24.3
	NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-9.7	7.4	-6.0	9.0	-1.8	20.3
	NH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-11.0 (-3.9)	4.4 (-0.1)	-6.6	7.2	-2.8	16.9
	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-15.0	7.3	-7.5	8.2	-13.5	12.1
	PH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-14.8 (-7.2)	2.3 (0.4)	-7.4	7.4	-12.8	9.8
	PH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-14.1 (-7.9)	1.3 (-0.6)	-7.1	6.6	-12.1	8.1
$[MXL] + X^-$	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-50.9	-34.0	-52.7	-39.6	-51.2	-21.9
	NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-43.9	-28.5	-45.2	-33.2	-44.3	-18.3
	NH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-38.0 (-48.5)	-24.1 (-28.6)	-38.4	-27.4	-38.1	-15.0
	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-58.9	-44.4	-56.9	-43.8	-54.7	-29.0
	PH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-50.6 (-56.7)	-37.2 (-39.1)	-48.9	-36.8	-47.5	-23.9
	PH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-43.4 (-48.7)	-31.2 (-33.0)	-41.7	-30.4	-41.0	-19.4

- b) Para reacciones de asociación de un haluro (ecuaciones 1.1 y 1.6), la fuerza de la interacción decrece según el orden  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ .
- c) La interacción con un ligando fosfina es en general más estabilizante con Cu que con Ag o Au.
- d) Las interacciones entre un complejo aniónico y un ligando aniónico (ecuación 1.4) son las únicas que en fase gas no son estables.

De igual modo, en la TABLA 3.6 se presentan las energías de interacción y de formación para los complejos tetracoordinados, tanto para las estructuras completamente optimizadas como para los casos en que se ha llevado a cabo una optimización parcial de la geometría (fijos los ángulos de enlace, en geometría tetraédrica). Los resultados obtenidos muestran lo que ya se ha visto para los tricoordinados, esto es, que la energía de interacción entre el complejo y el ligando entrante viene dominada por la interacción electrostática entre los fragmentos considerados. Así, las energías de interacción entre un complejo neutro y un ligando también neutro son relativamente pequeñas (entre  $-5$  y  $-16 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Las interacciones entre un complejo catiónico  $[\text{ML}_3]^+$  y un ligando neutro son claramente más fuertes, con magnitudes similares para los tres metales (entre  $-17$  y  $-24 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Las energías de interacción entre un complejo catiónico  $[\text{ML}_3]^+$  y un ligando aniónico son las más fuertes de todas (entre  $-104$  y  $-145 \text{ kcal/mol}$ ) y aumentan al variar el ligando entrante según la serie  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ . Finalmente, la interacción entre complejos aniónicos y ligandos aniónicos (ecuaciones 2.5 y 2.8) es la más desfavorecida en fase gas.

Analizando las energías de interacción obtenidas para la formación de complejos tetracoordinados a partir de tricoordinados en fase gas, se pueden establecer las siguientes tendencias generales:

- 1) La interacción entre complejos que tienen algún haluro como ligando es más fuerte con fosfinas que con amoníaco (ecuaciones 2.3, 2.6 y 2.7). Sin embargo, la formación de complejos del tipo  $[\text{ML}_4]^+$  ( $\text{L} = \text{NH}_3$  o  $\text{PH}_3$ ) (ecuación 2.1) es diversa según el metal. Así, con Au la fosfina forma complejos más estables

- que el amoníaco, con Cu los complejos más estables son los de  $\text{NH}_3$  y para la plata las energías de interacción son de magnitud similar con ambos ligandos.
- 2) Para un mismo tipo de reacciones de asociación de haluro (ecuaciones 2.2, 2.4 y 2.5), el carácter estabilizante de la interacción sigue la serie  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ , como sucedía en el caso de los complejos tricoordinados.
  - 3) Es interesante destacar, sobre todo de cara a la discusión posterior, que no se han encontrado tendencias claras según la naturaleza del metal, en cuanto a la energía de interacción porque los valores obtenidos son de magnitud parecida, tanto para los complejos de Au como de Ag y de Cu.
  - 4) La interacción entre complejos aniónicos y ligandos aniónicos (ecuaciones 2.4, 2.5 y 2.8) es desfavorable en fase gas y la interacción entre  $[\text{AuX}_2(\text{NH}_3)]^-$  y  $\text{NH}_3$  es muy débil.

Una vez visto que la energía de interacción entre un complejo y el nuevo ligando en fase gas está fuertemente determinada por la carga neta de dichas especies, queda por evaluar el efecto del entorno (las moléculas de disolvente o las contraiones del cristal) que, como se ha mencionado antes, puede alterar sustancialmente estos valores. Para estimar este efecto se han realizado cálculos para los compuestos de Cu(I) añadiendo la presencia de un medio dieléctrico mediante el método CPCM. Los resultados se muestran en la TABLA 3.9 y se discutirán al hablar de las energías de formación.

Se ha calibrado el efecto de considerar el error de superposición de base (BSSE) en la energía de interacción, calculándolo para las reacciones  $[\text{CuL}_1\text{L}_2] + \text{L}_3$  (ver Apéndice 3, TABLA A.3.6). Aunque el BSSE no es despreciable, las energías corregidas y sin corregir reflejan las mismas tendencias dentro de cada familia de compuestos y sólo en el caso de las reacciones entre aniones  $[\text{CuX}_2]^- + \text{X}^-$  se invierte la tendencia de la energía de interacción al variar el ligando entrante  $\text{X}^-$ . Este hecho se debe a que el método empleado para corregir el BSSE exagera la corrección, especialmente si se trata de aniones<sup>[24]</sup>

**TABLA 3.6. Energía de interacción ( $E_i$ ) y de formación ( $E_f$ ) entre un complejo tricoordinado y un ligando neutro (L) o aniónico ( $X^-$ ) (kcal/mol) para formar un complejo tetracoordinado (ángulos de enlace de 120 y 109.5° para el tri- y el tetracoordinado, respectivamente). Los valores para las estructuras optimizadas se presentan entre paréntesis.**

	L	$X^-$	Cu		Ag		Au	
			$E_i$	$E_f$	$E_i$	$E_f$	$E_i$	$E_f$
$[ML_3]^+ + L$	NH <sub>3</sub>		-21.4	-12.5	-18.1	-12.3	-16.7	-4.9
	PH <sub>3</sub>		-24.1	-14.6	-17.3	-9.7	-22.4	-7.1
$[MXL_2] + X^-$	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-35.6	-26.3	-40.2	-33.8	-37.9	-25.4
	NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-30.0	-21.5	-33.5	-27.3	-31.6	-20.1
	NH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-25.2	-17.0	-27.6	-21.5	-26.3	-15.9
			(-35.0)	(-22.6)				
	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-48.9	-39.4	-47.8	-40.8	-44.9	-31.0
			(-54.4)	(-42.0)				
$[MXL_2] + L$	PH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-40.9	-31.9	-40.1	-33.3	-38.1	-24.7
			(-45.6)	(-34.4)				
	PH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-34.2	-25.6	-33.4	-26.8	-32.1	-19.2
			(-37.9)	(-27.8)				
	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-11.1	-3.3	-8.9	-4.2	-5.6	3.3
			(-17.8)	(-8.6)				
$[ML_3]^+ + X^-$	NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-11.5	-3.9	-9.1	-4.4	-5.7	3.0
			(-16.5)	(-7.4)				
	NH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-11.8	-4.5	-9.2	-4.4	-5.7	2.8
			(-15.5)	(-7.2)				
	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-15.3	-7.0	-9.7	-3.6	-12.6	0.5
			(-17.0)	(-8.0)	(-11.5)	(-5.2)	(-17.6)	(-2.2)
$[ML_3]^+ + X^-$	PH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-15.3	-7.2	-9.6	-3.7	-12.4	0.3
			(-16.4)	(-7.4)	(-11.0)	(-5.2)	(-18.1)	(-2.5)
	PH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-15.4	-7.5	-9.5	-3.7	-12.3	0.0
			(-16.6)	(-7.7)	(-10.5)	(-4.5)	(-17.1)	(-1.1)
	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-122.1	-112.6	-120.3	-113.3	-121.9	-106.6
			(-126.5)	(-117.9)				
$[ML_3]^+ + X^-$	NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-112.1	-102.7	-110.9	-104.1	-114.2	-98.9
			(-115.7)	(-107.4)				
	NH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-103.4	-94.0	-102.6	-95.8	-107.6	-92.2
			(-106.9)	(-97.9)				
	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-139.0	-129.7	-129.5	-122.2	-129.0	-113.8
			(-138.8)	(-131.3)	(-130.0)	(-123.7)	(-121.6)	(-116.5)
$[ML_3]^+ + X^-$	PH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-127.7	-118.5	-119.4	-112.1	-120.0	-104.8
			(-125.1)	(-118.7)	(-120.4)	(-113.6)	(-113.0)	(-107.6)
$[ML_3]^+ + X^-$	PH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-117.6	-108.4	-110.4	-103.1	-112.0	-96.9
			(-114.8)	(-108.7)	(-112.3)	(-104.6)	(-105.4)	(-99.1)



	L	X <sup>-</sup>	Cu		Ag		Au	
			E <sub>i</sub>	E <sub>f</sub>	E <sub>i</sub>	E <sub>f</sub>	E <sub>i</sub>	E <sub>f</sub>
[MX <sub>2</sub> L] <sup>-</sup> + X <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	42.8	54.3	31.5	40.6	37.8	49.9
	NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	43.7	54.8	34.5	43.4	40.1	51.7
	NH <sub>3</sub>	Γ	43.6	54.2	36.9	45.5	41.6	52.8
	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	35.3	47.7	27.6	37.1	31.8	46.2
	PH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	38.1	49.7	31.4	40.6	35.1	48.7
	PH <sub>3</sub>	Γ	39.6	50.4	34.3	43.2	37.4	50.4
			(36.0)	(49.2)				
[MX <sub>2</sub> L] <sup>-</sup> + L	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-4.6	4.5	-3.0	3.4	1.6	10.3
	NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-6.1	2.3	-3.7	2.7	0.9	9.5
	NH <sub>3</sub>	Γ	-7.2	0.9	-4.3	2.0	-0.1	8.3
			(-5.9)	(-1.3)				
	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-11.6	-1.8	-5.7	1.3	-7.8	4.3
			(-9.3)	(-5.0)				
	PH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-11.5	-2.2	-5.6	1.2	-7.6	3.9
			(-9.6)	(-3.5)				
	PH <sub>3</sub>	Γ	-11.4	-2.6	-5.6	1.1	-7.7	3.6
			(-9.7)	(-3.3)				
[MX <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> + X <sup>-</sup>		Cl <sup>-</sup>	111.7	129.1	92.5	102.8	100.3	116.6
			(111.7)	(129.1)				
		Br <sup>-</sup>	107.8	125.1	94.0	104.9	97.2	108.0
		(107.8)	(125.1)	(94.0)	(104.9)			
		Γ	103.0	119.5	92.4	105.1	98.1	109.9
					(92.4)	(105.1)	(95.6)	(108.3)
[MX <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> + L	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-2.0	11.2	-0.4	10.6	4.6	16.1
	NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-3.9	9.2	-1.6	9.2	3.4	14.9
	NH <sub>3</sub>	Γ	-5.8	6.9	-2.7	7.8	2.0	13.6
	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-14.9	-2.4	-5.6	4.6	-11.5	0.1
	PH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-13.4	-1.1	-5.2	4.9	-10.3	1.3
	PH <sub>3</sub>	Γ	-12.0	-0.1	-4.8	5.0	-9.3	2.5
			(-6.8)	(-2.9)				

### 3.4.2. Energías de deformación

La energía de deformación de un complejo lineal [MAB] para llegar a tener la geometría del fragmento MAB en el complejo tricoordinado E<sub>def</sub> se puede descomponer en la suma de dos contribuciones: la energía de doblamiento (*bending*) E<sub>bend</sub> y la energía de relajación del enlace (*stretching*) E<sub>str</sub> (ver ESQUEMA 3.1). Las energías de doblamiento de los complejos estudiados se muestran en la

TABLA 3.7. Se debe aclarar que estas dos componentes han sido calculadas, primero doblando el complejo dicoordinado hasta el ángulo de enlace que tiene en el complejo tricoordinado, manteniendo las distancias fijas correspondientes al complejo dicoordinado optimizado, y luego dejando relajar estas distancias hasta obtener las distancias de enlace del complejo tricoordinado. Si se invierte el orden del proceso (esto es, primero dejar relajar las distancias y luego proceder al doblamiento del complejo), se obtienen valores distintos para  $E_{\text{bend}}$  y  $E_{\text{str}}$ , pero en todos los casos la energía de doblamiento es mayor que la de relajación del enlace.

**TABLA 3.7. Energía que cuesta doblar hasta  $120^\circ$  un complejo lineal [MAB], en kcal.mol<sup>-1</sup>.**

A	B	M = Cu	M = Ag	M = Au
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	17.5	13.2	34.1
PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	11.0	10.7	22.3
Cl	NH <sub>3</sub>	15.7	12.5	28.0
Br	NH <sub>3</sub>	14.3	11.5	25.0
I	NH <sub>3</sub>	12.8	10.5	22.8
Cl	PH <sub>3</sub>	12.9	12.4	24.9
Br	PH <sub>3</sub>	12.0	11.5	22.7
I	PH <sub>3</sub>	10.8	10.6	20.8
Cl	Cl	22.3	16.5	25.6
Br	Br	16.8	15.0	22.4
I	I	15.0	13.8	19.9

Las energías de este proceso corresponden al hecho de que al pasar de un complejo dicoordinado lineal (ángulo de enlace A-M-B =  $180^\circ$ ) a uno tricoordinado de geometría plano-trigonal (ángulo de enlace A-M-B =  $120^\circ$ ), la esfera de coordinación del metal debe reorganizarse. Este paso ( $E_{\text{def}}$  en el ESQUEMA 3.1) es

desestabilizador (TABLA 3.7) y de magnitud importante, de modo que es de esperar que juegue un papel importante para determinar la entalpía de formación total y, por lo tanto, la constante de equilibrio de la reacción de asociación del ligando. Las energías de relajación del enlace son en todos los casos relativamente pequeñas comparadas con las de doblamiento, a pesar de que el cambio en las distancias de enlace es importante ( $\approx 0.1 \text{ \AA}$ ). Por lo tanto, la energía de deformación ( $E_{\text{def}}$  en el ESQUEMA 3.1) viene determinada esencialmente por el doblamiento, que constituye más del 85% de la energía de deformación. Por esta razón no se va a considerar la energía de relajación del enlace en las discusiones posteriores. Cabría esperar que la distorsión de un ángulo de enlace fuera menos costosa energéticamente que el alargamiento de un enlace (pensando, por ejemplo, en las frecuencias vibracionales de tensión y de doblamiento), pero se debe remarcar que los cambios en el ángulo de enlace (unos  $60^\circ$ ) son mucho mayores que los cambios en las distancias de enlace (aproximadamente  $0.1 \text{ \AA}$ ) al pasar de un complejo dicoordinado a otro tetracoordinado.

Si se siguen analizando los datos de la TABLA 3.7 se encuentra que para el mismo conjunto de ligandos la energía de doblamiento crece según  $\text{Ag} \leq \text{Cu} \ll \text{Au}$ . Aunque la energía de doblamiento depende en parte de la naturaleza de los ligandos, queda bien claro que ante todo viene determinada por el metal. Así, la energía de preorganización de una unidad de Au(I) dicoordinado ( $22\text{-}30 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) es significativamente mayor que la del análogo de Cu(I) ( $11\text{-}24 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) o Ag(I) ( $8\text{-}19 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Para un mismo metal, la energía de doblamiento aumenta según las series  $\text{PH}_3 < \text{NH}_3$  y  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$ .

A modo de ejemplo se va a analizar el doblamiento de los complejos  $[\text{MCl}(\text{PH}_3)]$ ,  $[\text{MCl}_2]^-$  y  $[\text{M}(\text{CNH}_2)_2]^+$  manteniendo las distancias de enlace fijas. Como se puede observar en la FIGURA 3.8, la energía aumenta desde la geometría lineal de partida a medida que se va cerrando el ángulo A-M-B. El punto más importante a destacar aquí es que la desestabilización es prácticamente idéntica para los complejos de Cu y Ag, mientras que para los de Au es mucho mayor, en algunos casos casi el doble.

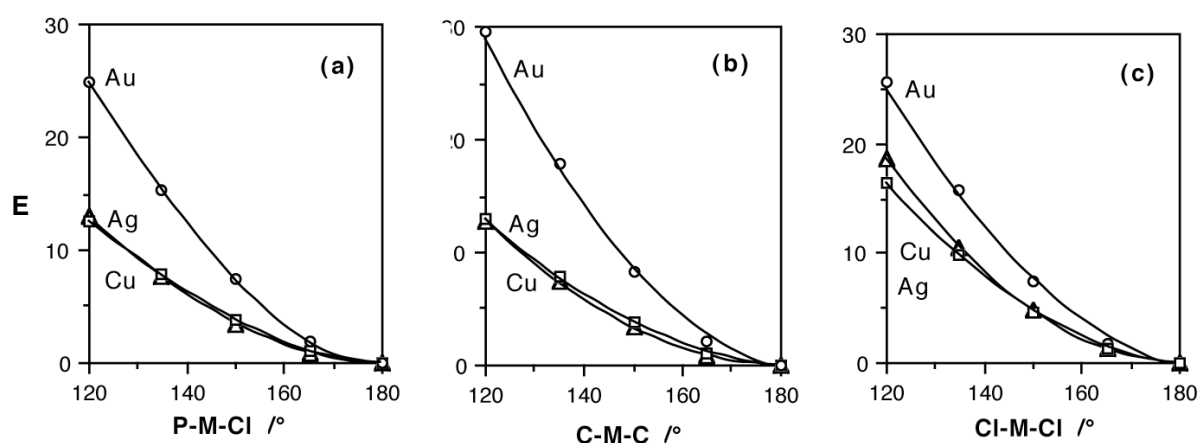


FIGURA 3.8. Energía de doblamiento ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) de los complejos (a)  $[\text{MCl}(\text{PH}_3)]$ , (b)  $[\text{M}(\text{CNH}_2)_2]^+$  y (c)  $[\text{MCl}_2]$ , con  $\text{M} = \text{Cu}$  ( $\Delta$ ),  $\text{Ag}$  ( $\square$ ) y  $\text{Au}$  ( $\circ$ ).

De modo análogo, para que se forme un complejo tetracoordinado a partir de uno tricoordinado se tiene que reorganizar la esfera de coordinación del metal, principalmente mediante cambios en los ángulos de enlace, en un proceso que hemos llamado piramidalización ( $E_{\text{pyr}}$  en el ESQUEMA 3.2). Las distancias de enlace también cambian, pero como sucedía en el caso de los complejos tricoordinados, la energía asociada a este cambio es relativamente pequeña en comparación con la energía de piramidalización. Sin embargo, en este caso la energía de relajación del enlace es ligeramente más importante que para los tricoordinados (36% respecto a 15% en el caso de los tricoordinados). Este hecho no se debe a que tenga una mayor magnitud, sino a que las energías de piramidalización, en general, son menores que las de doblamiento (más o menos la mitad). Por otra parte, la componente de relajación del enlace es sólo significativa cuando el ligando entrante es un haluro (hasta  $6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), pero mucho menor ( $0.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) si el ligando entrante es amoníaco o fosfina.

En la TABLA 3.8 se presenta la energía de piramidalización de los diferentes complejos estudiados. Se puede ver también que para un determinado conjunto de ligandos, la energía de piramidalización aumenta según sea el átomo metálico en el orden  $\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Au}$  (en los intervalos de 4.5-7, 7-12 y 8-15  $\text{kcal.mol}^{-1}$  respectivamente). Como sucedía en el caso de los tricoordinados, el efecto del metal es el más importante, aunque también se pueden encontrar algunas tendencias según la naturaleza de los ligandos.

**TABLA 3.8. Energía de piramidalización de los complejos plano-trigonales [MABC] hasta tener ángulos tetraédricos (kcal.mol<sup>-1</sup>).**

A	B	C	Cu	Ag	Au
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	8.7	5.6	11.7
PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	8.7	6.9	14.8
Cl	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	7.5	4.4	8.7
Br	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	7.2	4.4	8.5
I	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	7.0	4.5	8.3
Cl	PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	7.9	5.8	12.7
Br	PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	7.5	5.6	12.3
I	PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	7.3	5.5	11.9
Cl	Cl	NH <sub>3</sub>	8.5	5.8	8.2
Br	Br	NH <sub>3</sub>	8.2	5.9	8.3
I	I	NH <sub>3</sub>	7.9	6.0	8.4
Cl	Cl	PH <sub>3</sub>	9.5	6.8	11.6
Br	Br	PH <sub>3</sub>	9.0	6.7	11.1
I	I	PH <sub>3</sub>	8.5	6.5	10.9
Cl	Cl	Cl	12.2	10.0	10.7
Br	Br	Br	12.0	9.8	10.7
I	I	I	11.5	9.6	10.9

A modo de ejemplo, se ha calculado la energía de piramidalización de los complejos [ML<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (M= Cu, Ag, Au; L = NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>) en función del grado de piramidalización, medido mediante el ángulo entre los enlaces M-L y el eje principal de la molécula (FIGURA 3.9), manteniendo las distancias de enlace y el resto de ángulos fijos, correspondientes al complejo plano-trigonal optimizado. Se puede comprobar que para desviaciones de la planaridad significativas, la energía requerida es siempre mayor para los complejos de Au que para el resto de metales. Esta diferencia es más importante en el caso de los complejos con PH<sub>3</sub> que con NH<sub>3</sub>. Un resultado relativamente sorprendente es que las energías de

piramidalización son mayores para el Cu que para la Ag, probablemente debido a una mayor repulsión entre los ligandos, dado que la distancia de enlace Cu-L es menor que la distancia Ag-L, de manera que con la piramidalización los contactos ligando...ligando son más cortos cuanto menor es la distancia metal-ligando. También es interesante remarcar que la energía requerida para la piramidalización de un determinado complejo tricoordinado es siempre más pequeña que la que se necesita para doblar los precursores dicoordinados (más o menos es la mitad).

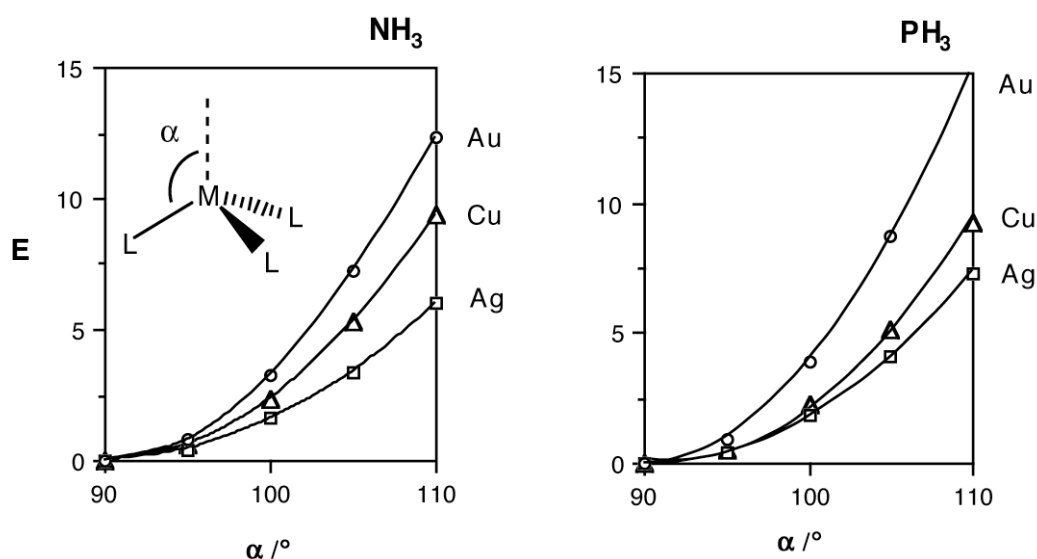


FIGURA 3.9. Energía de piramidalización (en kcal.mol<sup>-1</sup>) de los complejos  $[ML_3]^+$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ;  $L = NH_3, PH_3$ ) desde la geometría plano-trigonal.

### 3.4.3. Energía de preorganización del ligando

La energía de preorganización del ligando ( $E_{pre}$ ) en todos los casos estudiados es pequeña, de manera que no realiza una gran contribución a la energía de formación. Esta energía sólo se considera en los casos de ligando poliatómico ( $NH_3, PH_3$ ), donde los cambios producidos tras la coordinación al metal son mínimos, de manera que la energía de preorganización es siempre muy pequeña, de 2 kcal.mol<sup>-1</sup> como máximo.

### 3.4.4. Energía de formación

Los intervalos de la energía de formación para una determinada familia de complejos tricoordinados (FIGURA 3.10a) se parecen a los de la energía de interacción (FIGURA 3.10b), lo cual quiere decir que las energías de formación en fase gas principalmente vienen determinadas por la interacción electrostática neta de los fragmentos que interactúan. Sin embargo, dentro de una familia de reacciones de asociación de ligando con las mismas características electrostáticas existen variaciones significativas en la energía de formación y de interacción debidas a la naturaleza del metal y de los ligandos implicados. Además, las energías de formación están ligeramente desplazadas hacia valores más positivos, como es de esperar al considerar el importante factor desestabilizador que es la energía de doblamiento.

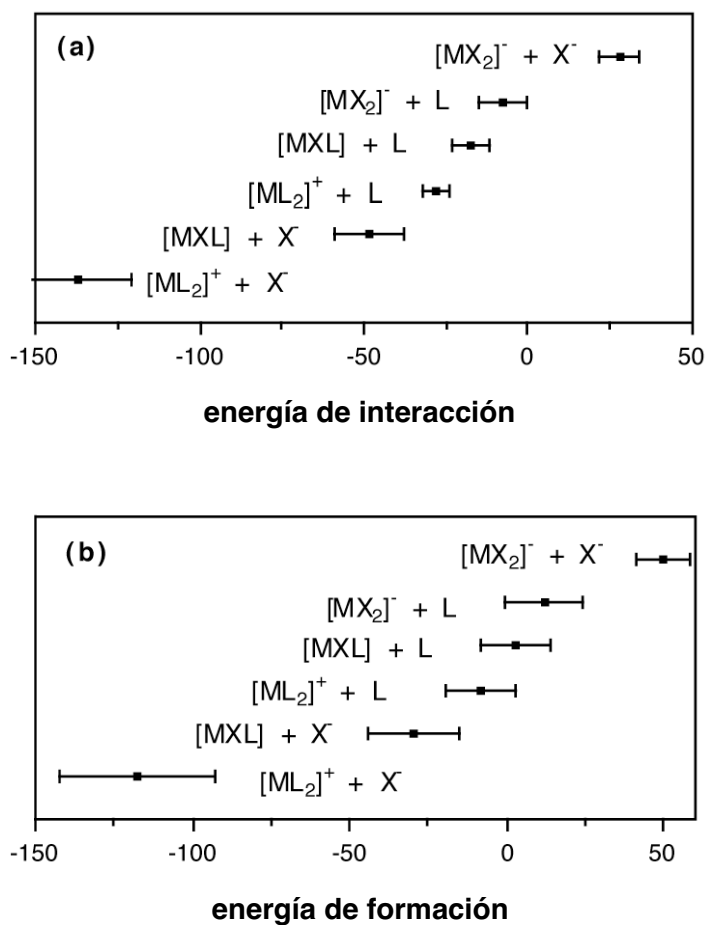


FIGURA 3.10. Energías de interacción (a) y de formación (b) de los complejos tricoordinados [MABC] en kcal.mol<sup>-1</sup>.

Las tendencias establecidas al analizar las energías de interacción sólo se mantienen en las energías de formación para las reacciones 1.1, 1.5 y 1.6 pero no para las reacciones 1.2, 1.3 y 1.4. Este hecho se debe al efecto del doblamiento, que es fuertemente desestabilizador. De hecho, la correlación entre la energía de formación y la suma de las energías de interacción y de doblamiento es excelente (el ajuste por mínimos cuadrados de todos los valores de las TABLAS 3.5 y 3.8 da la relación  $E_f = -0.164 + 1.006 (E_{int} + E_{bend})$ , coeficiente de regresión  $r^2 = 0.999$  para 66 conjuntos de datos). Las únicas series que se separan de este comportamiento son las reacciones del tipo  $[AuX_2]^- + X^-$ .

La tendencia más destacada que aparece al analizar las energías de formación es que los complejos tricoordinados menos estables son los de Au(I); concretamente, los complejos  $[Au(NH_3)_3]^+$  y la familia  $[AuXL_2]$  son inestables frente a la disociación de un ligando. Este resultado aparentemente está en contradicción con el hecho de que se han caracterizado cristalográficamente complejos del tipo halobisfosfina oro (I) (datos experimentales de la TABLA A.3.2 del Apéndice 3). Si se analizan más detalladamente estas estructuras se puede comprobar que su geometría dista bastante de ser plano-trigonal, como se ha asumido al hacer los cálculos a ángulos fijos, ya que el ángulo P-Au-P en estos cristales abarca valores de 130 a 173°, lejos del valor ideal de 120°. Estos ángulos experimentales son el resultado del compromiso entre los valores pequeños, que favorecen la interacción con el ligando entrante, y los valores más grandes, que minimizan el coste energético que supone el doblamiento. Otro caso que parece contradecir las predicciones teóricas es el de complejos con una fosfina bidentada <sup>[25]</sup>, estables debido al efecto quelato del ligando.

La otra única familia de complejos que los cálculos predicen ser inestables en fase gas es la de los aniones  $[MX_3]^{2-}$ , siendo que existe una gran cantidad de sales de plata y de cobre de estos aniones caracterizadas experimentalmente. Llegados a este punto, es el momento adecuado para plantear la discusión de los resultados obtenidos para complejos de Cu(I) simulando el efecto de un medio dieléctrico, resultados recogidos en la TABLA 3.9.



**TABLA 3.9. Energías de formación de complejos tricoordinados (ángulos fijos de 120°) en fase gas y en un medio dieléctrico mediante la aproximación CPCM. Los valores entre paréntesis corresponden a los de geometría optimizada.**

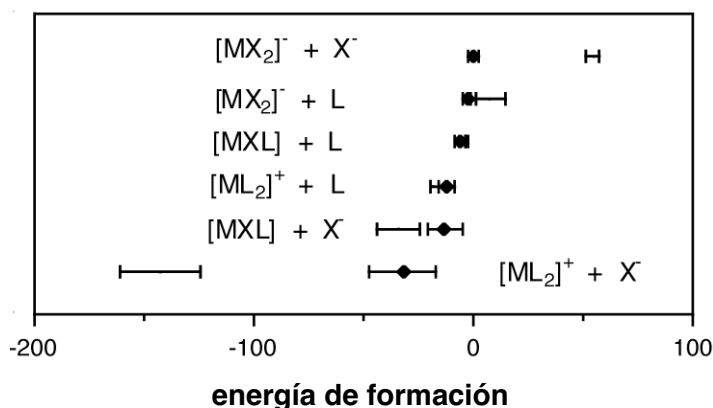
	X	E <sub>f</sub> (fase gas)	E <sub>f</sub> (agua)	E <sub>f</sub> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub>		-16.0	-5.4	-8.7
[Cu(PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + PH <sub>3</sub>		-19.4	-12.6	-16.2
[CuX(NH <sub>3</sub> )] + NH <sub>3</sub>	Cl	-3.1	-3.1	-2.6
	Br	-4.7 (-5.9)	-4.4 (-2.9)	-4.2 (-3.3)
	I	-6.2 (-7.3)	-5.6 (-4.8)	-5.5 (-5.0)
[CuX(PH <sub>3</sub> )] + PH <sub>3</sub>	Cl	-6.9 (-7.4)	-5.9 (-5.5)	-7.2 (-7.3)
	Br	-7.5 (-8.2)	-6.5 (-6.2)	-7.9 (-8.0)
	I	-8.3 (-8.3)	-7.0 (-7.0)	-8.4 (-8.7)
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + X <sup>-</sup>	Cl	-125.3	-4.9	-26.9
	Br	-114.8 (-116.7)	0.63 (2.2)	-19.9 (-19.0)
	I	-105.5 (-106.7)	2.3 (3.1)	-16.8 (-16.3)
[CuX(NH <sub>3</sub> )] + X <sup>-</sup>	Cl	-34.0	-5.5	-11.9
	Br	-28.5	-1.3	-7.5
	I	-24.1 (-28.6)	0.5 (1.8)	-4.9 (-5.8)
[CuX <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + NH <sub>3</sub>	Cl	14.3	-2.1	3.6
	Br	7.4	-4.0	0.9
	I	4.4 (-0.1)	-4.8 (-3.2)	0.1 (-0.8)
[CuX <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + X <sup>-</sup>	Cl	57.4	-2.4	2.4
	Br	53.0	-0.3	4.8
	I	51.8	2.5	8.2
[Cu(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + X <sup>-</sup>	Cl	-142.2 (-142.7)	-23.6 (-23.3)	-47.9 (-48.0)
	Br	-130.7 (-131.3)	-17.0 (-16.8)	-39.7 (-39.8)
	I	-120.3 (-120.3)	-14.4 (-14.4)	-35.7 (-35.9)
[CuX(PH <sub>3</sub> )] + X <sup>-</sup>	Cl	-44.4	-12.9	-20.9
	Br	-37.2 (-39.1)	-7.9 (-6.8)	-15.4 (-15.4)
	I	-31.2 (-33.0)	-5.9 (-5.9)	-12.2 (-12.8)
[CuX <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + PH <sub>3</sub>	Cl	7.3	-0.7	0.9
	Br	2.3 (0.4)	-1.6 (-0.5)	-0.6 (-0.6)
	I	1.3 (-0.6)	-1.4 (-1.5)	-0.6 (-1.2)

Como es de esperar, el dieléctrico afecta de manera distinta las energías de formación según sea la carga neta de los fragmentos interactuantes:

- 1) Las interacciones entre un complejo neutro o catiónico y un ligando entrante neutro prácticamente quedan inalteradas por el medio dieléctrico.
- 2) Las interacciones entre un ligando aniónico y un complejo catiónico o neutro son menos estabilizantes en presencia de un dieléctrico que en fase gas, siendo que cuanto menos polar es el disolvente (como por ejemplo diclorometano), más favorable es la formación del tricoordinado (comparar lo que ocurre al emplear agua).
- 3) Las interacciones entre un complejo aniónico y ligandos neutros o aniónicos, desfavorables en fase gas, pueden ser ligeramente favorables en medio acuoso.
- 4) Las interacciones entre un complejo catiónico y un ligando neutro son más favorables en fase gas que en presencia de un disolvente.

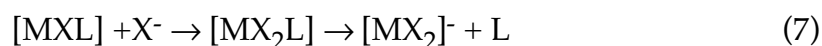
Es interesante ver que la presencia del disolvente en general no afecta a las tendencias encontradas en fase gas para la energía de formación de un determinado tipo de reacción (esto es, al variar los ligandos X, L o el metal), excepto en el caso de la reacción 1.4 con respecto a la tendencia al variar X y para las reacciones 1.5 al variar L, en las cuales el orden de estabilidad se invierte en fase gas, probablemente debido a que el disolvente estabiliza más los ligandos cuanto mayor sea su momento dipolar ( $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$ ) y la carga sea menos difusa ( $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ ). Sin embargo, puesto que la intención de este trabajo es ante todo ofrecer tendencias cualitativas, más que valores numéricos exactos para la energía de formación, las tendencias obtenidas mediante los cálculos en fase gas son cualitativamente válidas para explicar la estabilidad relativa de los complejos en disolución, excepto para las reacciones de asociación de ligando que implican los complejos aniónicos  $[\text{MX}_2]^-$ .

El efecto del disolvente se resume gráficamente en la FIGURA 3.11, donde se muestra el intervalo de valores de la energía de formación en fase gas para cada familia de reacciones de asociación de ligando para complejos de Cu(I), junto con los valores obtenidos con el disolvente más estabilizante (agua en todos los casos, excepto para las dos reacciones inferiores de la FIGURA 3.11).



**FIGURA 3.11. Energías de formación (en kcal.mol<sup>-1</sup>) de complejos tricoordinados [CuBCD] en fase gas (barras) y en el disolvente más estabilizador (agua o diclorometano, círculos).**

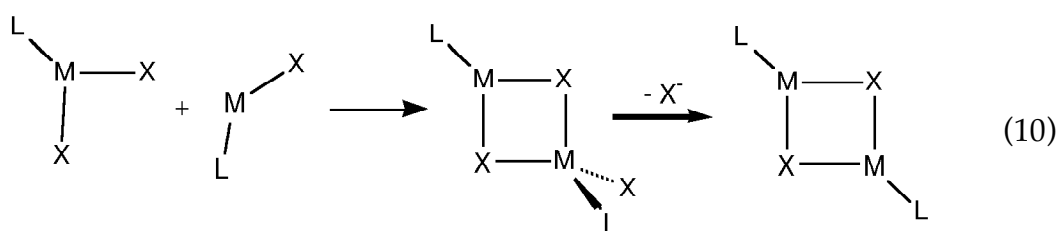
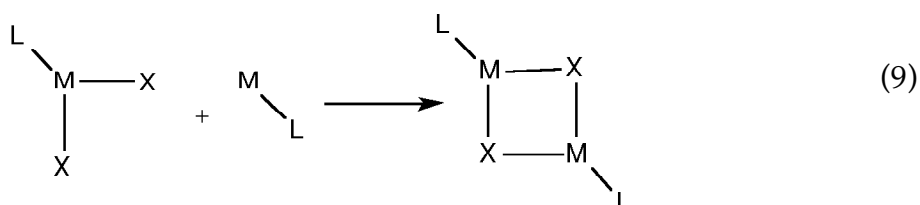
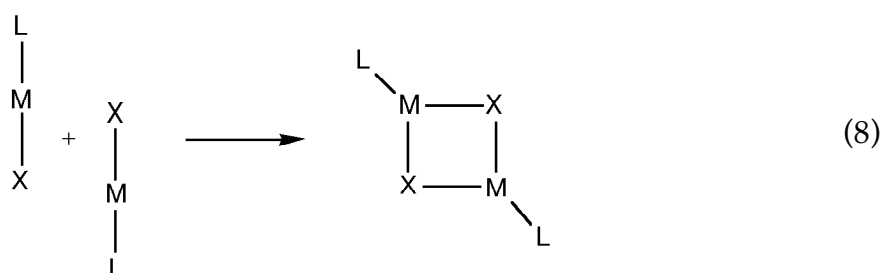
Analizando las energías de formación se pueden extraer algunas ideas sobre reactividad. En primer lugar, dados los valores pequeños de la energía de formación de complejos  $[AgXL_2]^-$  a partir de complejos dicoordinados del tipo  $[AgXL]$ , se puede esperar que los complejos di- y tricoordinados estén en equilibrio. Por otra parte, las energías de interacción y de formación calculadas para la reacción entre un complejo neutro y un ligando aniónico (ecuación 1.6) sugiere que el complejo tricoordinado resultante debería ser estable. Sin embargo, ya que la formación del mismo complejo mediante la reacción entre  $[MX_2]^-$  y L (ecuación 1.5) no es favorable, se esperaría que la primera reacción en último término diese lugar a la sustitución del ligando, como se indica en la ecuación 7:



Sin embargo, teniendo en cuenta el efecto del dieléctrico discutido anteriormente, se podría esperar que para esas combinaciones de metal y ligandos, que tienen energías asociadas a la reacción 1.5 no muy grandes en fase gas, la reacción en medio acuoso pueda dar lugar a complejos tricoordinados  $[MX_2L]^-$  (TABLA 3.9). Por lo tanto, cabe esperar encontrar complejos de cobre o plata, pero no de oro; complejos con fosfinas mejor que con aminas, y iodo y bromocomplejos mejor que clorocomplejos. Una búsqueda en la base de datos de Cambridge muestra que los complejos de cobre de estequiometría  $[MX_2L]^-$  son bastante comunes (67 estructuras, 46 con fosfinas y 21 con aminas), mientras que los complejos de plata

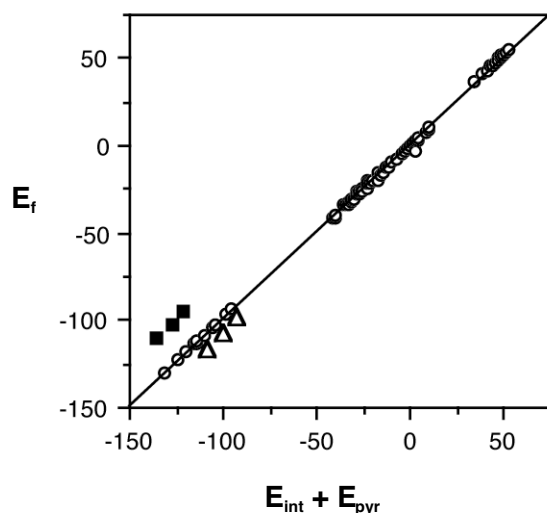
son más bien escasos (ocho fosfino complejos y un amino complejo) y no se ha encontrado ningún complejo de oro con esta estequiometría.

La mayoría de las unidades tricoordinadas  $\text{CuX}_2\text{L}$  y  $\text{AgX}_2\text{L}$  se encuentran en complejos dinucleares con dos puentes haluro, con algunas excepciones que corresponden a dihalofosfinas de cobre mononucleares <sup>[26, 27]</sup>. Existe otro pequeño grupo de complejos mononucleares, pero tienen un ángulo de enlace relativamente grande, como en el caso de la agrupación  $\text{AgBr}_2^-$  <sup>[28]</sup>, con un ángulo Br-Ag-Br de  $154^\circ$  y un anillo piridilo débilmente coordinado a la plata (Ag-N = 2.467 Å, comparar con el resto de distancias Ag-N de la TABLA 3.4, con valores menores de 2.20 Å), o los dicloro o dibromoaminacomplejos de Cu(I), con ángulos de enlace N-Cu-X de alrededor de  $135^\circ$  y una distancia larga Cu-X <sup>[29, 30]</sup>. Los resultados de este trabajo sugieren que estos dímeros probablemente se han formado mediante la reacción de dos moléculas dicoordinadas (8), antes que mediante disociación de un ligando neutro de un complejo neutro, ver TABLA 3.5) o bien a través de la reacción entre un complejo tricoordinado con uno monocoordinado (9). Sin embargo, no se puede descartar un mecanismo más elaborado que implica especies dinucleares con un intermedio tricoordinado y otro tetracoordinado (10), ya que son bien conocidas estructuras de estos posibles intermedios.



Si nos fijamos en las energías de formación de los complejos tetracoordinados en fase gas, además del importante papel de la interacción electrostática entre las cargas netas de los fragmentos interactuantes, se pueden encontrar las siguientes tendencias:

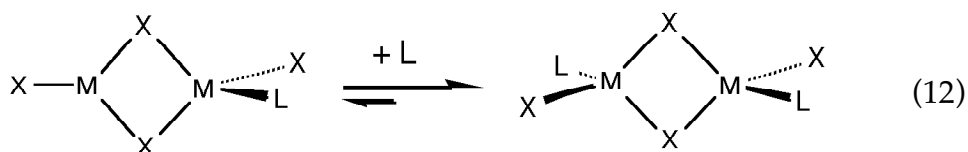
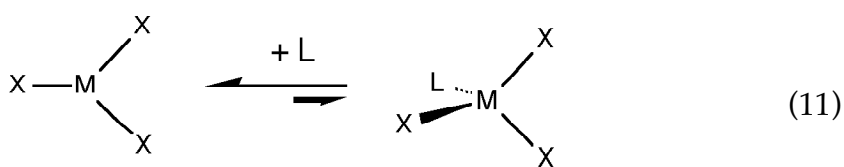
- 1) Para las reacciones  $[ML_3]^+ + X^-$ , las energías de formación indican un orden de estabilidad  $Cl > Br > I$ , idéntico para los tres metales, lo mismo que para las energías de interacción.
- 2) Las energías de formación están determinadas principalmente por las componentes de interacción y piramidalización (FIGURA 3.12): el ajuste lineal por mínimos cuadrados  $E_f = 0.927 + 1.001 (E_{int} + E_{pyr})$  representa con bastante precisión el comportamiento general (coeficiente de regresión  $r^2 = 0.999$  para 126 reacciones de asociación de ligando) y sólo las reacciones  $[AuX(NH_3)_2] + X^-$  y  $[AuX(PH_3)_2] + X^-$  se desvían del comportamiento general, aunque todavía existe una buena correlación entre  $E_f$  y la suma de la energía de interacción y de piramidalización dentro de cada familia.



**FIGURA 3.12.** Energía de formación de los complejos tetracoordinados frente a la suma de las energías de interacción y de piramidalización, en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Las reacciones que se desvían de la tendencia general pertenecen a las familias  $[AuX(NH_3)_2] + X^-$  ( $\square$ ) y  $[AuX(PH_3)_2] + X^-$  ( $\triangle$ ), con  $X = Cl, Br, \text{ o } I$ .

Varios grupos de compuestos son inestables frente a la disociación. Aunque han sido caracterizados estructuralmente diversos compuestos de esta familia, un análisis más detallado muestra que la inestabilidad predicha para estos complejos es coherente con los datos estructurales de que se dispone:

- 1) Los complejos de estequiometría  $[MX_2L_2]$  pierden un ligando neutro L, excepto para  $M = Cu$  y  $L = PH_3$ . Aunque existen estructuras con dos aminas o fosfinas y dos haluros, prácticamente todos tienen dos ligandos puente haluro. Las excepciones son el complejo mononuclear  $[CuI_2(PPh_3)_2]^{[31]}$ , que es el único miembro de la familia que se predice que sea estable, y dos compuestos de Au, que tienen un grupo P-Au-P prácticamente lineal (ángulos de enlace de aproximadamente  $160^\circ$ )<sup>[32]</sup>. De la discusión precedente está claro que una energía de formación desfavorable calculada para complejos con ángulos tetraédricos puede convertirse en favorable si se restringe la deformación (ver por ejemplo en la TABLA 3.6, la energía de formación del complejo  $[CuI_2(NH_3)_2]^-$  mediante la reacción,  $[CuI_2(NH_3)]^- + NH_3$ : cuando se forma el complejo con ángulos tetraédricos, la energía de formación es positiva, mientras que si se forma el complejo optimizado, con ángulos más grandes, la energía de formación es ligeramente negativa). El hecho de que los complejos  $[MX_2L_2]^-$  sean inestables frente a la disociación de un ligando neutro L parece estar en contradicción con la presencia de grupos  $MX_2L_2$  en complejos dinucleares, pero cálculos de control para  $[AgCl_2(PH_3)_2]^-$ , muestran que la disociación del ligando es desfavorable (12,  $E_f = -4.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), en contraste con la reacción correspondiente para el complejo mononuclear (11,  $E_f = 1.3$ , TABLA 3.7).



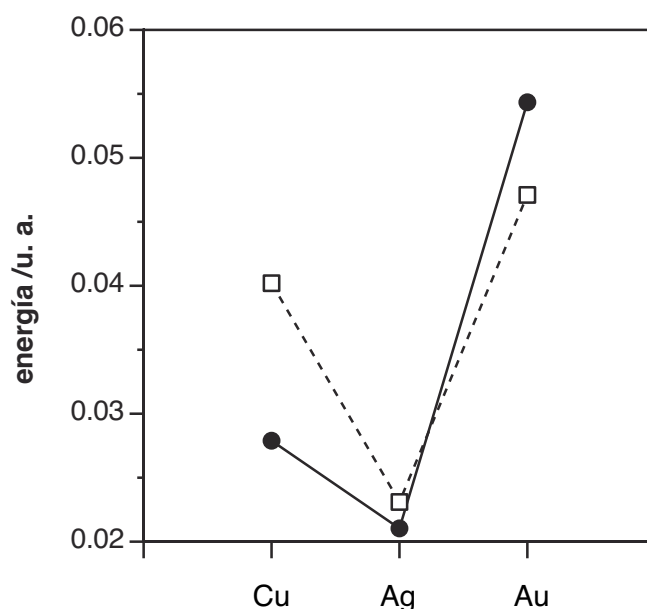
La descomposición de la energía indica que la interacción del  $\text{PH}_3$  con el complejo dinuclear ( $E_{\text{int}} = -12.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) es significativamente más estabilizante que con el mononuclear ( $E_{\text{int}} = -5.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), de acuerdo con la existencia de complejos dinucleares pero no mononucleares de esta estequiometría, aunque es necesario más trabajo teórico para encontrar una explicación a estos resultados.

- 2) Los compuestos del tipo  $[\text{MX}_3\text{L}]^{2-}$  es de esperar que disocien un ligando neutro L, excepto para  $[\text{AgCl}_3(\text{PH}_3)]^{2-}$ . Otra vez, todos los compuestos de Cu y Ag de esta familia que han sido caracterizados estructuralmente presentan por lo menos dos puentes haluro, o bien tres, como ocurre en los tetrámeros de cubanos. Además no se han encontrado compuestos de Au de esta familia caracterizados estructuralmente.
- 3) Los complejos  $[\text{AuX}(\text{NH}_3)_3]$ , a diferencia de los análogos de Cu y Ag, disocian un ligando  $\text{NH}_3$ . En consonancia con estos resultados, no se han encontrado estructuras con un ligando amina y tres haluros.
- 4) Los complejos  $[\text{AuX}(\text{PH}_3)_3]$  y  $[\text{AgI}(\text{PH}_3)_3]$  disocian dos fosfinas. Algunos complejos de esta familia caracterizados estructuralmente tienen fosfinas bi-<sup>[33]</sup> o tridentadas<sup>[20, 21]</sup>, que deberían ser más estables que nuestros complejos modelo usados en los cálculos debido al efecto quelato. Otros miembros de esta familia tienen fragmentos  $\text{MP}_3$  no piramidalizados del todo, como queda reflejado en el valor medio de los ángulos de enlace X-Au-P, en el intervalo de 91 a 104°. El complejo  $[\text{AgI}(\text{PPh}_3)_3]$  <sup>[34]</sup> es probablemente el único caso que es tetraédrico casi del todo (ángulo de enlace I-Ag-P de 106°) y estable, en contradicción con lo predicho por nuestros cálculos.

### 3.5. Análisis orbital de la energía de doblamiento

Vista la importancia de la energía de doblamiento a la hora de explicar la tendencia del Au(I) a formar complejos lineales, en contraste con lo que ocurre con Cu(I) y Ag(I), que forman complejos tri- y tetracoordinados fácilmente, se ha acudido a la Teoría de Orbitales Moleculares para tratar de comprender las razones de este comportamiento diferencial. Con este propósito se ha estudiado el doblamiento de la familia de complejos  $[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^+$  (M = Cu, Ag, Au).

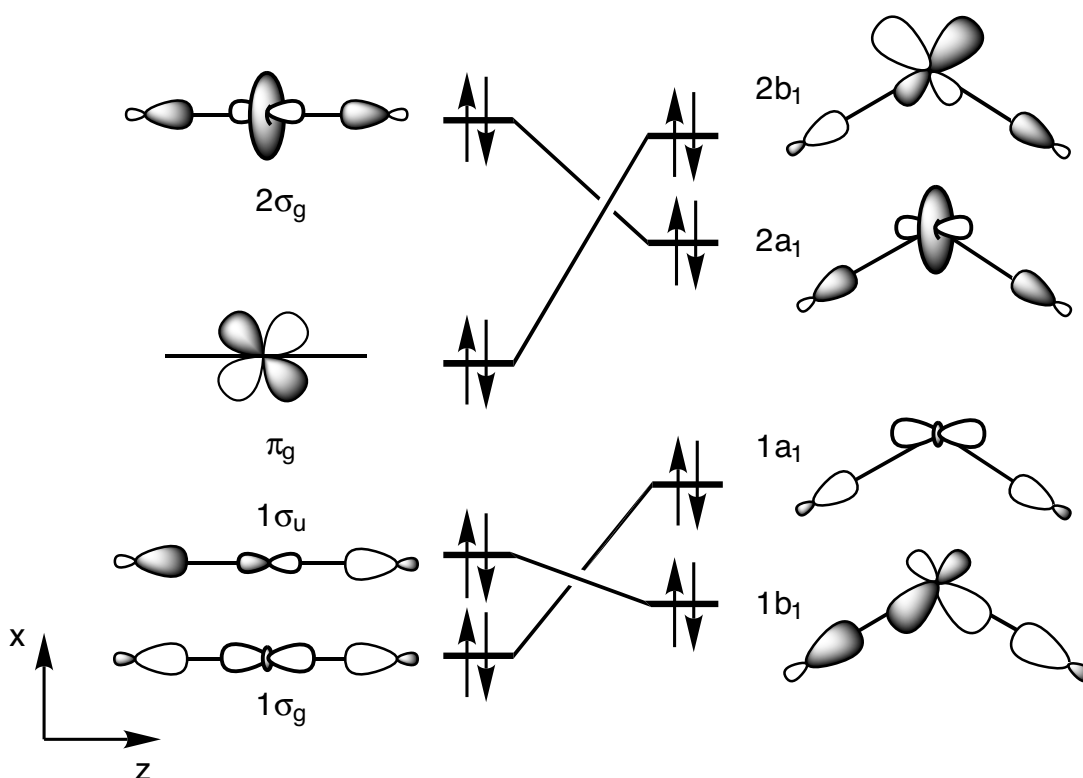
Dadas las características de la distorsión que implica doblar una molécula lineal, se han considerado los orbitales ocupados que se ven más afectados por el cambio de coordinación. La variación de la energía monoeléctrica asociada a estos cuatro orbitales al pasar de un complejo lineal a uno doblado  $120^\circ$  reproduce cualitativamente la energía de doblamiento calculada a nivel B3LYP, hecho por el cual se considera adecuado basar la discusión en las características de estos cuatro orbitales (FIGURA 3.13). Sin embargo, a nivel cuantitativo no se reproduce la energía de doblamiento, probablemente debido a los cambios asociados a los términos bielectrónicos de la energía total y a la energía del resto de orbitales. La gran diferencia entre la energía monoeléctrica y la energía de doblamiento total que existe en el caso del cobre se entiende porque los términos de repulsión electrónica son mucho más importantes (luego más sensibles a cambios en la deslocalización con la geometría) para los metales de transición de la primera serie que para los de la segunda y tercera <sup>[35]</sup>.



**FIGURA 3.13.** Comparación de los cambios de la energía total (círculos negros) y de la energía de los orbitales (cuadrados blancos) de la FIGURA 3.14 cuando el complejo  $[M(NH_3)_2]^+$  se dobla de  $180^\circ$  hasta  $120^\circ$ .



A nivel monoeléctrico, el conjunto de orbitales  $a_1$  y  $a_2$  que se muestran en la FIGURA 3.14 contribuyen de manera importante a la energía de doblamiento. Hay que remarcar que el diagrama de la FIGURA 3.14 es general para los tres compuestos, pero las energías orbitales en realidad cambian de un metal a otro. Si se analizan dichos orbitales con detalle, las diferencias que existen al descender por el grupo 11, provienen del diferente grado de hibridación s-d y p-d (para  $a_1$  y  $b_1$ , respectivamente) y de la diferente dependencia con el ángulo de enlace de las integrales de solapamiento correspondientes.



**FIGURA 3.14.** Comportamiento esquemático de los orbitales moleculares más afectados por el doblamiento de  $[ML_2]^+$  de  $180^\circ$  a  $120^\circ$ .

Analizando en primer lugar los orbitales  $a_1$ , las combinaciones en fase y en antifase de los orbitales  $z^2$  con los pares solitarios de los ligandos muestran una hibridación significativa con el orbital  $(n+1)s$  (ver la diferente forma de la contribución  $z^2$  en  $1\sigma_g$  y  $2\sigma_g$ ), que convierte la combinación en fase claramente enlazante pero la combinación en antifase, en prácticamente no enlazante. Cuando la molécula se dobla, la pérdida de solapamiento  $z^2$ -par solitario afecta más a  $1\sigma_g$  que a  $2\sigma_g$ , con el resultado de una desestabilización neta. Como la hibridación s-d

aumenta en el orden  $\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Au}$ , así es también la desestabilización asociada a estos dos orbitales.

En cuanto a los orbitales  $b_1$ , al doblar la molécula,  $xz$  (no enlazante en la molécula lineal) se solapa con los pares solitarios de los ligandos y aparece cierto carácter antienlazante, mientras que la disminución del solapamiento entre  $p_z$  y los ligandos da lugar a una pérdida del carácter enlazante de  $1b_1$  y una desestabilización total. Pese a que la mezcla  $p$ - $d$  refuerza el carácter enlazante de  $1b_1$  y disminuye el carácter antienlazante de  $2b_1$ , todavía queda una importante desestabilización neta, gobernada por la diferente dependencia del solapamiento con el ángulo de enlace para los tres metales, mucho menor para  $\text{Ag}$  que para  $\text{Cu}$  y  $\text{Au}$ . En consecuencia, la desestabilización de  $b_1$  aumenta según  $\text{Ag} < \text{Cu} \approx \text{Au}$ .

El presente análisis proporciona algunas pistas para entender las diferentes tendencias que tienen los tres metales en cuanto al modo de coordinarse. Sin embargo, sería interesante realizar un estudio más profundo que incluya las contribuciones bielectrónicas de la energía de doblamiento, para lo cual todavía no se dispone de las herramientas adecuadas.

### 3.6. Conclusiones

El presente capítulo pretendía responder a tres preguntas: (1) ¿Qué es lo que determina el número de coordinación para un determinado metal  $d^{10}$  y un tipo de ligandos? (2) ¿Por qué el oro tiene una tendencia mucho mayor por la dicoordinación en comparación con el cobre y la plata? (3) ¿Por qué hay tanta ambigüedad en la asignación de los números de coordinación?

Respecto a la primera pregunta, ahora se puede responder que la elección del número de coordinación viene determinada por el juego de dos factores: (a) la energía de interacción (cuanto más estabilizante es, se favorece un número de coordinación mayor), y (b) la energía requerida para deformar la esfera de coordinación del metal asociada al aumento del número de coordinación del metal.

En cuanto a la influencia de los ligandos sobre la energía de interacción, las fosfinas son más estabilizantes que el amoníaco (pese a que existen unas pocas excepciones a esta regla), mientras que las energías de interacción siguen la tendencia  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  al variar el haluro. En cuanto al metal, las energías de interacción para el oro en general son comparables con las del cobre y la plata y la interacción de una fosfina con un complejo dicoordinado de cobre en general es más estabilizante que con uno de oro o de plata. El estudio del efecto del disolvente muestra que complejos inestables en fase gas pueden estabilizarse mediante un disolvente de polaridad adecuada.

La energía de deformación de la esfera de coordinación parece ser mayor para el oro que para la plata y el cobre, pese a que mediante la substitución de los diferentes ligandos se puede obtener una buena gradación de esta energía de deformación. En general, los complejos dicoordinados mediante fosfinas se doblan con más facilidad que los análogos de amina y la resistencia al doblamiento aumenta en el orden  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ , mientras que las energías de piramidalización de los complejos tricoordinados son menos sensibles a la naturaleza de los ligandos<sup>[33]</sup>.

En cuanto a la segunda pregunta, como la energía de formación depende de las energías de interacción y de deformación, y las energías de interacción son similares para los tres metales con el mismo conjunto de ligandos, lo que hace que los complejos de oro tengan energías de formación menos favorables es la mayor energía de deformación que requiere el oro en comparación con el cobre y la plata.

Finalmente, la respuesta a la tercera pregunta es que el doblamiento de un complejo dicoordinado (o la piramidalización de uno tricoordinado) lleva consigo un aumento de la energía de interacción con el tercer (o cuarto) ligando, pero al mismo tiempo requiere cierta energía. Como resultado, las superficies de energía potencial para las reacciones de asociación de un ligando son suaves y la estructura encontrada en cada caso particular puede ser cualquier punto a lo largo del camino que va desde el complejo di- hasta el tricoordinado (o del tri- al tetracoordinado), dependiendo de la gradación que imponen los efectos inductivos o estéricos de los substituyentes, el disolvente o efectos de empaquetamiento.

### 3.7. Referencias

1. F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, 8, 31.
2. J. Vogt, B. Mez-Stark, N. Vogt, W. Hutter, *J. Mol. Struct.* **1999** 485-486, 249.
3. M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 511.
4. H. Harris, K. Fisher, I. Dance, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6972.
5. P. Schwerdtfeger, H. L. Hermann, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1334.
6. M. G. Kanatzidis, C. Jun-Hong, *Solid State Chem.* **1996**, 127, 186.
7. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
8. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
9. *Gaussian 98. Revision A.11*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle y J. A. Pople, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2001.
10. S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
11. C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 330, 152.
12. M. Cossi, V. Barone, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1995.
13. W. S. McNeil, D. D. DuMez, Y. Matano, S. Lovell, J. M. Mayer, *Organomet.* **1999**, 18, 3715.
14. B. S. Fox, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13613.
15. A. M. Schmiedekamp, M. D. Ryan, R. J. Deeth, *Inorg. Chem.* **2001**, 41, 5733.
16. X.-Y. Liu, F. Mota, P. Alemany, J. J. Novoa, S. Alvarez, *Chem. Commun.* **1998**, 1149.
17. A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7006.
18. U. M. Tripathi, A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2865.
19. A. A. Palacios, G. Aullón, P. Alemany, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3166.

20. M. Camalli, F. Caruso, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 169, 189.
21. J. Zank, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 415.
22. C. B. Dielman, D. Matt, A. Harriman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 831.
23. J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 190.
24. C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 5485.
25. M. Viotte, B. Gautheron, M. M. Kubicki, Y. Mugnier, R. V. Parish, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3465.
26. G. A. Bowmaker, B. W. Skelton, A. White, P. C. Healy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2825.
27. G. A. Bowmaker, J. Wang, R. D. Hart, A. White, P. C. Healy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 787.
28. A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. J. Eastham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4499.
29. R. E. Cramer, R. B. Maynard, R. S. Evangelista, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 111.
30. E. Archibong, A. Adeyemo, K. Aoki, H. Yamazaki, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 156, 77.
31. G. A. Bowmaker, A. Camus, P. C. Healy, B. W. Skelton, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3883.
32. A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4353.
33. A. Affandi, S. J. Berners-Price, J. Effendy, P. J. Harvey, P. C. Healy, B. E. Ruch, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1411.
34. M. Camalli, F. Caruso, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 127, 209.
35. J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*; Cambridge University Press: Cambridge, 1971.

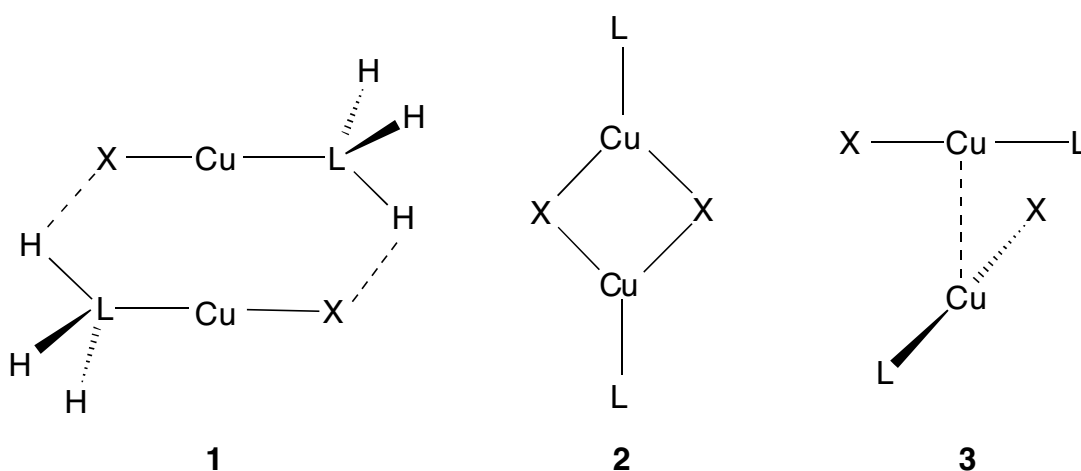
## **CAPÍTULO 4**

---

# **Estructura y estabilidad de dímeros de complejos $d^{10}$**

## 4.1. Introducción

Los compuestos de Cu(I), Ag(I) y Au(I) se utilizan frecuentemente en el campo de la arquitectura supramolecular porque son capaces de generar gran variedad de motivos estructurales. Esta gran versatilidad es debida a que estos compuestos son capaces de ensamblarse básicamente mediante tres tipos de interacciones: las interacciones ligando...ligando, por ejemplo enlaces de hidrógeno (1), interacciones metal...ligando (2) y metal...metal (3), representadas esquemáticamente en la FIGURA 4.1. Diversos estudios teóricos y experimentales<sup>[1]</sup> proponen que existe un delicado equilibrio entre estos tres tipos de interacción, de manera que es relativamente complicado predecir a priori qué tipo de interacciones van a guiar el empaquetamiento cristalino.



**FIGURA 4.1.** Dibujo esquemático de los diversos tipos de interacciones que pueden tener lugar entre complejos  $d^{10}$ .

En cuanto a las interacciones metal...metal, existe todavía cierta controversia sobre su naturaleza y magnitud, pese a que se ha realizado mucho trabajo teórico para tratar de aclarar esos puntos<sup>[2]</sup>. El hecho es que los iones de configuración electrónica  $d^{10}$  experimentan cierta atracción entre sí, pese a tener formalmente una configuración electrónica de capa cerrada. Este fenómeno es parecido a las interacciones  $d^8...d^8$  que se producen entre otros metales de transición, las cuales están favorecidas para metales con orbitales de gran tamaño y por la presencia de ligandos blandos<sup>[3]</sup>. Si se espera que las interacciones  $d^{10}...d^{10}$  sigan las mismas

tendencias que las descubiertas para las interacciones  $d^8 \cdots d^8$ , los complejos dicoordinados de Cu(I) de tipo [XCuL] (donde L es una amina insaturada como por ejemplo el imidazol y X es igual que L o un haluro) <sup>[4] [5]</sup> serían los peores candidatos a presentar este tipo de interacciones, puesto que el cobre es el metal de transición más pequeño del grupo 11, está coordinado a dos donadores duros y el número de ligandos es menor que en el caso de los complejos tetracoordinados plano-cuadrados. Sin embargo, existe un gran número de estructuras cristalinas en que los complejos de Cu(I) forman oligómeros, con distancias Cu-Cu en el intervalo de 2.6 a 3.4 Å, tal como se desprende de una búsqueda en la base de datos estructurales de Cambridge <sup>[6]</sup>.

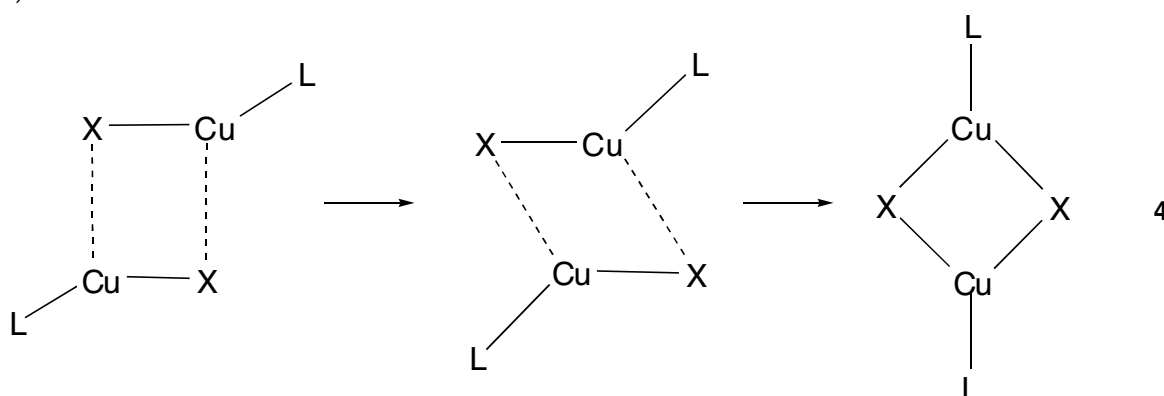
Las interacciones  $d^{10} \cdots d^{10}$  han sido estudiadas sobre todo para el caso del oro, tanto a nivel teórico como experimental, ya que existe una gran cantidad de compuestos con contactos Au $\cdots$ Au a aproximadamente 3.0 - 3.2 Å <sup>[7-9]</sup>. Estudios de resonancia magnética nuclear cuantifican la energía de dimerización entre 4 y 10 kcal.mol<sup>-1</sup> <sup>[10]</sup>. Pyykkö y colaboradores mostraron mediante cálculos ab initio que estas interacciones son débilmente enlazantes <sup>[11] [12]</sup> y que aparecen a nivel teórico cuando se incluye la correlación electrónica. Sin embargo, los primeros estudios sobre las interacciones  $d^{10} \cdots d^{10}$  se realizaron a nivel semiempírico mediante el método Extended-Hückel, en dímeros <sup>[13]</sup> y cadenas <sup>[9]</sup> de Cu(I) y Au(I). En estos trabajos se propuso que la mezcla entre el orbital ocupado  $d_{z^2}$  y el orbital vacío  $p_z$  del metal convertiría la repulsión entre los orbitales ocupados  $d_{z^2}$  en una interacción enlazante débil. Este tipo de interacción se tratará con más detalle en el Capítulo 5.

La influencia de los ligandos en las interacciones metal-metal ha sido estudiada a nivel Extended-Hückel para dímeros de Au(I) por Veiros y Calhorda, poniendo de manifiesto que el grupo metilo refuerza la interacción <sup>[14]</sup>  $d^{10} \cdots d^{10}$  en comparación con la fosfina. También ha sido estudiada mediante cálculos ab initio para dímeros de Au(I) <sup>[15]</sup>, sin encontrar tendencias claras en cuanto a la variación de la magnitud de interacción metal $\cdots$ metal con la naturaleza de los ligandos.

El segundo tipo de interacciones en juego para este tipo de compuestos son las interacciones intermoleculares metal $\cdots$ ligando (2). Aparecen sobre todo cuando el ligando es un  $\sigma$ -dador (halógenos, S, Se) <sup>[1a]</sup> pero también existen compuestos con



interacciones con otro tipo de ligando, como por ejemplo cianuro<sup>[16]</sup>. Se pueden encontrar estructuras cristalinas en que este tipo de interacción tiene lugar en diferente grado: desde monómeros prácticamente lineales débilmente asociados, donde el esqueleto  $\text{Cu}_2\text{X}_2$  tiene dos distancias Cu-X más largas y otras dos más cortas, a dímeros con un esqueleto  $\text{Cu}_2\text{X}_2$  simétrico donde el metal está tricoordinado (4). Existe la discusión de si en estos casos también hay interacción metal...metal entre los átomos metálicos del anillo. Romero y colaboradores realizaron un estudio de complejos de Ag(I) con ligandos puente y mediante el análisis de la densidad electrónica de Bader identificaron una interacción enlazante entre los dos iones metálicos. Sin embargo, para el caso del cobre no lo obtuvieron<sup>[17]</sup>. Se han realizado estudios sobre compuestos de cobre con ligandos puente con forma de A,  $\text{Se}(\text{CuPH}_3)_2$ <sup>[18][19]</sup>, y cuadrados  $\text{Cu}_2\text{X}_2$  (X = H, F, Cl, Br, I)<sup>[20][21]</sup>.



Por último, las interacciones ligando...ligando entre complejos  $d^{10}$  pueden ser, por ejemplo, interacciones de enlace de hidrógeno<sup>[22]</sup>,  $\pi$ - $\pi$ <sup>[23]</sup> o haluro...haluro<sup>[22]</sup>, dependiendo del tipo de ligandos presentes. En el caso de complejos iónicos, existen compuestos en los que los ligandos<sup>[22]</sup> o los átomos metálicos<sup>[24]</sup> establecen enlaces de hidrógeno con el contraión, de manera que según sea la naturaleza del contraión, se obtiene un tipo de empaquetamiento u otro.

En la bibliografía se describe la formación de agregados de diversos tamaños, desde dímeros a cadenas o a sólidos extendidos. En este capítulo se estudia el caso particular de los dímeros porque es el más sencillo y por lo tanto el que se presta más para hacer un modelo, y también porque la comprensión de los casos más simples ha de servir de base para entender los más complejos.

**TABLA 4.1. Datos estructurales experimentales de compuestos con un contacto Cu...Cu intermolecular menor de 3.5 Å. Las distancias se dan en Å.  $\tau$  es el ángulo de torsión entre los dos monómeros y  $\beta$  es el ángulo de enlace L-Cu-X de cada monómero.**

Refcode	Tipo	Cu...Cu	X	L o R <sup>a</sup>	$\tau$	$\beta$	ref
<b>[CuL<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>2+</sup></b>							
lefpan	3	3.466		dmIm	180.0	179.1	[8]
capgef	3	3.483		pzMe	180.0	178.1	[9]
taghak	3	3.199		MeIm	180.0	173.6	[10]
herzuz	3	3.345		pz-	52.4	166.6	[11]
<b>[CuR<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>2- b</sup></b>							
cuwtuj	3	2.666		Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87.0	157.8	[12]
simrip	3	2.870		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	61.4	162.8	[12]
	3	2.838		(Me <sub>3</sub> Si)CH <sub>2</sub>	93.7	172.1	[13]
	3	2.984		(Me <sub>3</sub> Si)CH <sub>2</sub>	94.5	173.1	[13]
<b>[CuXL]<sub>2</sub></b>							
kalkaj	1	3.362	Br-	tmpip	180.0	173.7	[14]
cadziq10	2	3.014	Cl-	pz	179.8	159.2	[17]
<b>[CuL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[CuX<sub>2</sub>]<sup>-</sup></b>							
rukhua	3	2.812	Cl-		87.5	176.9	[18]
				pyfc		171.5	

<sup>a</sup> dmIm = 1,2-dimetilimidazol; MeIm = N-metilimidazol; pyfc = 1,1'-bis(2-piridil) octametilferroceno; pz = pirazolil; pz<sup>-</sup> = pirazolato; tmpip = 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

<sup>b</sup> Los ligandos están enlazados por dos iones Li<sup>+</sup> puente.

A modo de ilustración de lo descrito anteriormente, en la TABLA 4.1 se presentan algunos datos estructurales de compuestos con un sólo contacto intermolecular (esto es, descartando aquellos con ligandos puente entre los dos átomos de Cu y los que tienen más de un contacto Cu...Cu). Cada estructura se caracteriza según la forma en que se asocian los dos monómeros, esto es: mediante la formación de enlaces Cu-X (2), un contacto Cu...Cu (3) o vía enlaces de hidrógeno (1).

En el grupo se había realizado un estudio preliminar sobre los complejos  $[\text{CuCl}(\text{NH}_3)]$ ,  $[\text{CuCl}(\text{N}_2)]$  y  $[\text{CuCl}(\text{PH}_3)]^{[1a]}$ , en el que se muestra que el enlace de hidrógeno entre ligandos es el que da una mayor estabilidad a los dímeros eclipsados (**1**), mientras que la estabilización debida a las interacciones metal...metal (**3**) es mucho más pequeña. También se puso de manifiesto que la formación de un nuevo enlace Cu-X para dar lugar a los dímeros de esqueleto cuadrado (**2**) es fuertemente estabilizante, pero la energía de formación total es relativamente pequeña debido al coste energético que representa doblar los dos monómeros lineales. Sin embargo, dada la gran variedad de ligandos que pueden tener estos compuestos, ha parecido interesante estudiar con más detalle el efecto que tiene la naturaleza del ligando en las interacciones intermoleculares de los complejos, de cara a proporcionar el conocimiento básico necesario para orientar el diseño de nuevos materiales. Para ello, en este capítulo se han realizado una serie de cálculos para los compuestos neutros de fórmula general  $[\text{CuXL}]$ , con  $X = \text{Cl, Br, I}$  y  $L = \text{NH}_3$  y  $\text{PH}_3$  (modelos de aminas y fosfinas substituidas).

## 4.2. Metodología

Los datos estructurales han sido obtenidos mediante una búsqueda en la base de datos de Cambridge (CSD)<sup>[6]</sup> (versión 5.21). Se han buscado compuestos de fórmula general  $[\text{CuXL}]$  con diversas restricciones según sea el propósito de la búsqueda. Para obtener los datos de la TABLA 4.1, se ha impuesto al cobre un número de coordinación máximo de 2 y que X y L sean cualquier átomo de los grupos 14 a 17, en compuestos con sólo un contacto intermolecular a menos de 3.6 Å por átomo metálico. En el resto de casos sólo se pide que X y L sean los átomos presentes en el modelo y se relaja la condición de número de contactos por átomo metálico para tener un abanico más amplio de estructuras experimentales con que comparar y evaluar el efecto del ligando. En ningún momento se han considerado estructuras con desorden ni con un factor de acuerdo R mayor del 10%.

Los cálculos ab initio han sido realizados mediante el conjunto de programas Gaussian 98<sup>[25]</sup>. La correlación electrónica se introduce mediante la aproximación perturbativa a segundo orden Møller-Plesset (MP2)<sup>[26]</sup>. Para los cálculos basados en la teoría del Funcional de la Densidad se ha empleado el funcional híbrido

B3LYP<sup>[27]</sup>. Se ha usado la base de calidad LanL2/TZDP+ descrita en el Capítulo 2, corrigiendo el error de superposición de base de las energías de interacción y de disociación mediante el método de *counterpoise*<sup>[28]</sup>.

### 4.3. Comprobación de la metodología en el dímero [CuCl(NH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>

Para evaluar la capacidad del funcional de la densidad B3LYP para tratar los diferentes tipos de interacciones que concurren en los dímeros de los tipos **1**, **2** y **3**, se realizan cálculos a nivel MP2 y B3LYP para el dímero [CuCl(NH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>. Para ello se optimiza la geometría de los diferentes dímeros con ambos métodos y se compara la distancia Cu...Cu y la energía de disociación obtenida para los diferentes casos (TABLA 4.2).

**TABLA 4.2. Energías de disociación  $E_d$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) y distancias Cu...Cu (Å) optimizadas para los dímeros [CuCl(NH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> de los tipos 1, 2 y 3, obtenidas con los métodos MP2 y B3LYP.**

	Tipo	MP2	B3LYP	Experimental
$E_d$	<b>1</b>	22.0	20.2	
$E_d$	<b>2</b>	7.0	9.5	
$E_d$	<b>3</b>	1.4	2.2	
Cu...Cu	<b>1</b>	3.174	3.240	3.01 - 3.48
Cu...Cu	<b>2</b>	2.839	2.570	2.92 - 3.17
Cu...Cu	<b>3</b>	2.740	2.748	2.67 - 4.37

En general, los resultados B3LYP son buenos porque reproducen las energías de disociación MP2 de los tres tipos de dímero, tanto cualitativa (esto es, la energía de disociación disminuye en el orden **1** > **2** > **3**) como semicuantitativamente. En cuanto a las distancias Cu...Cu, se obtienen valores dentro del intervalo de distancias experimentales para estructuras análogas, para los dímeros **1** y **3**,

mientras que en el caso del dímero rómbico **2** las distancias Cu...Cu teóricas son ligeramente más cortas que las experimentales.

#### 4.4. Formación de dímeros mediante interacciones metal...metal

Para calcular la magnitud de la energía de interacción para dímeros formados mediante interacciones metal...metal solamente, se ha optimizado la geometría de diferentes dímeros  $[\text{CuXL}]_2$  ( $X = \text{Cl, Br, I, CN}$  y  $L = \text{NH}_3, \text{PH}_3$ ), manteniéndolos orientados perpendicularmente uno respecto al otro para minimizar las posibles interacciones entre ligandos (principalmente enlace de hidrógeno), interacciones metal...ligando, la repulsión estérica y la interacción electrostática. Se han usado los métodos MP2 y B3LYP, a fin de comprobar la metodología y ver si existen diferencias significativas usando uno u otro, ya que es conocido que el método B3LYP no describe del todo bien la correlación electrónica pero sin embargo acostumbra a proporcionar resultados acertados en según qué sistemas.

Las distancias Cu...Cu obtenidas (TABLA 4.3) mediante la optimización son cortas y menores que dos veces el radio de Van der Waals del cobre, excepto en el caso de los dímeros de complejos con  $\text{CNCH}_3$ , calculados a nivel B3LYP, que son un poco más largas (2.8 - 3.1 Å). Sin embargo, todas las distancias calculadas pertenecen al intervalo de distancias experimentales, pese a que en algunos casos la distancia MP2 es un poco menor que la experimental más corta (hasta 0.1 Å menor). Los compuestos experimentales del tipo **3** con distancias metal...metal menores (2.6 - 2.9 Å), poseen un átomo de  $\text{Li}^+$  puente entre los dos fragmentos o tienen cargas opuestas, mientras que las estructuras del mismo tipo con distancias más largas (3.2 - 3.5 Å) corresponden a complejos con ligandos pirazolato o imidazolato, cuya estructura probablemente esté determinada sobre todo por el apilamiento de los anillos aromáticos. No existe una tendencia clara en el valor de la distancia con respecto a la variación del ligando haluro. En cuanto a la variación del ligando neutro, los complejos de  $\text{PH}_3$  son los que presentan las distancias metal...metal más cortas para un determinado ligando aniónico, independientemente del método de cálculo empleado.

**TABLA4.3. Distancia Cu...Cu (Å) y ángulos L-Cu-X (grados) de los dímeros [CuXL]<sub>2</sub> del tipo 3 optimizados a nivel B3LYP y MP2 manteniendo el ángulo de torsión fijo a 90°. Los datos experimentales han sido tomados de una búsqueda en la base de datos de Cambridge para estructuras [CuXL] (X = Cl, Br, I, CN; L = N, P) con contactos Cu...Cu intermoleculares.**

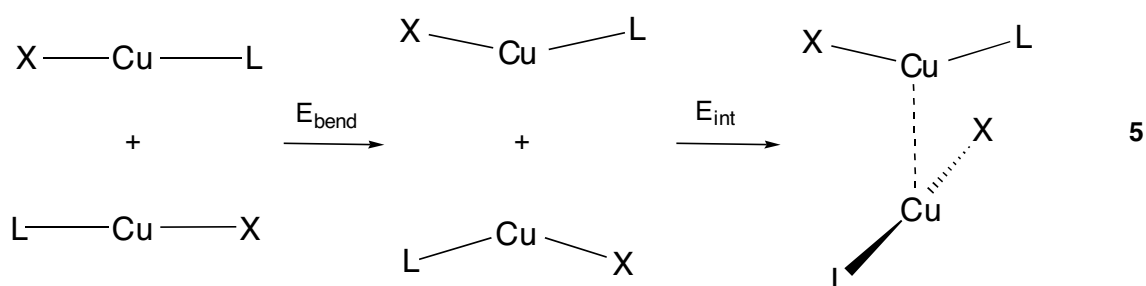
L	X	Cu...Cu			L-Cu-X		
		B3LYP	MP2	exp.	B3LYP	MP2	exp.
NH <sub>3</sub>	Cl	2.784	2.741	2.7 - 4.4	176.4	179.9	159-176
	Br	2.751	2.677	2.7-3.4	174.5	178.7	175
	I	2.741	2.702		172.4	176.3	
	CN	2.766	2.594	4.4	176.1	178.1	166-179
PH <sub>3</sub>	Cl	2.705	2.600		173.8	179.9	
	Br	2.705	2.622		178.1	178.1	
	I	2.694	2.623		169.4	178.1	
	CN	2.682	2.529		174.3	178.4	
CNCH <sub>3</sub>	Cl	2.887	2.714		175.2	178.5	
	Br	3.049	2.714		173.5	178.0	
	I	3.128	2.718		172.1	176.9	
	CN	2.816	2.571	2.6-3.6	176.0	179.3	140-167

En cuanto al ángulo L-Cu-X, en todos los casos es algo menor de 180°, de acuerdo con la tendencia experimental, aunque la pérdida de linealidad en los dímeros teóricos es menor que la encontrada experimentalmente en algunos casos (el ángulo menor calculado es de 169°, mientras que en la estructura cadziq10, que es la que tiene un ángulo de enlace menor, vale 159°). A pesar de que todos los ángulos calculados son muy próximos a 180°, el método B3LYP proporciona estructuras con mayor pérdida de linealidad que MP2.

En todos los casos, las distancias Cu-ligando permanecen prácticamente constantes al pasar del monómero al dímero. Este hecho guarda cierta relación con lo expuesto en el capítulo anterior, ya que al no producirse ningún cambio importante en el ángulo de enlace, la distancia de enlace no varía (notar que al

doblar un monómero lineal de  $180$  a  $120^\circ$  la distancia de enlace aumenta hasta  $0.1 \text{ \AA}$ ).

La energía de disociación es del orden de  $1$  a  $3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (TABLA 4.4) y aumenta en los complejos de  $\text{NH}_3$  y  $\text{PH}_3$  al variar el haluro según la serie  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Se puede descomponer en dos contribuciones: la energía de interacción entre los monómeros y la energía de doblamiento  $E_{\text{bend}}$  de dichos monómeros (5).



La energía de interacción, al igual que la de disociación, aumenta al disminuir la electronegatividad del haluro. Si se extrapola la tendencia observada para la serie de haluros al fluor, la interacción  $\text{Cu(I)} \cdots \text{Cu(I)}$  en este caso sería la más débil de todas. La energía de doblamiento aumenta al variar el haluro según la serie  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  y con respecto a la variación del ligando neutro, según la serie  $\text{PH}_3 < \text{NH}_3$ . Este aumento de la energía de doblamiento coincide con una mayor pérdida de linealidad en los monómeros (con la excepción de la serie  $[\text{CuX}(\text{PH}_3)]$  calculada a nivel B3LYP), aunque en todos los casos el ángulo  $\text{X-Cu-L}$  es muy cercano a  $180^\circ$  y su variación es muy pequeña.

Estas tendencias son análogas a las encontradas en el caso de los contactos  $d^8 \cdots d^8$  en complejos plano-cuadrados, para los que la energía de disociación también aumenta al disminuir la electronegatividad del haluro y también al aumentar la piramidalización de los monómeros que interaccionan<sup>[3]</sup>. En cuanto a los complejos con ligandos  $\text{CN}^-$  o  $\text{CNCH}_3$ , no se puede establecer ninguna tendencia porque la magnitud de la energía de interacción y de doblamiento respecto a la de los otros ligandos varía según sea el método de cálculo usado.

**TABLA 4.4. Energía de interacción  $E_{\text{int}}$ , energía de doblamiento  $E_{\text{bend}}$  y energía de disociación  $E_{\text{d}}$  en kcal.mol<sup>-1</sup> de los dímeros  $[\text{CuXL}]_2$  en conformación alternada **3**, optimizados a nivel B3LYP y MP2.**

L	X	B3LYP			MP2		
		$E_{\text{int}}$	$E_{\text{bend}}$	$E_{\text{d}}$	$E_{\text{int}}$	$E_{\text{bend}}$	$E_{\text{d}}$
NH <sub>3</sub>	Cl	-2.78	0.57	2.22	-1.50	0.08	1.43
	Br	-3.13	0.70	2.43	-2.38	0.40	1.98
	I	-3.47	0.89	2.58	-3.35	0.51	2.83
	CN	-2.78	0.63	2.14	-2.07	0.58	1.48
PH <sub>3</sub>	Cl	-2.78	0.51	1.64	-1.40	0.06	1.34
	Br	-3.13	0.71	1.87	-2.58	0.09	2.36
	I	-3.47	0.86	1.87	-2.73	0.21	3.23
	CN	-2.78	0.49	2.48	-2.97	0.38	2.31
CNCH <sub>3</sub>	Cl	-0.89	0.43	0.46	-0.13	0.06	0.01
	Br	-1.78	0.57	1.15	-0.98	0.09	0.86
	I	-2.00	0.91	1.07	-1.89	0.16	1.73
	CN	-3.35	0.58	2.77	-0.77	0.38	0.71

#### 4.5. Dímeros rómbicos $[\text{CuXL}]_2$

Se optimiza la geometría de los compuestos  $[\text{CuXL}]_2$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ;  $L = \text{NH}_3, \text{PH}_3, \text{CNCH}_3$ ) en la conformación rómbica **2** a nivel B3LYP. Los principales parámetros geométricos de las estructuras optimizadas se recogen en la TABLA 4.5 y las geometrías completas se muestran en el Apéndice 4 (TABLA A.4.2).

Las distancias  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  obtenidas son parecidas a las experimentales y comparables a las obtenidas teóricamente por otros autores<sup>[5, 6, 7]</sup>. En la FIGURA 4.4a se presenta la distancia  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  a través del anillo en función del ángulo de enlace  $\text{X-Cu-X}$ . Sorprendentemente, el efecto de cambiar el ligando terminal  $L$  tiene mucha más influencia en la distancia  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  que cambiar el ligando puente  $X$ . Este efecto puede explicar las discrepancias que existen en algunos casos entre los



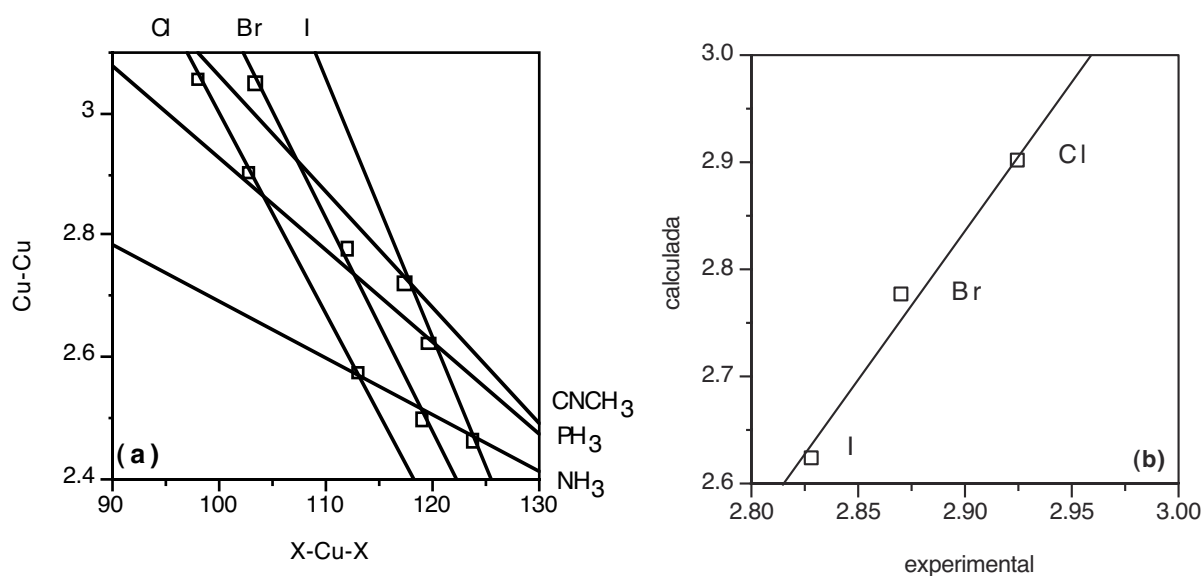
resultados teóricos y los experimentales, debido a que los ligandos terminales son un modelo muy simplificado de los ligandos reales.

**TABLA 4.5. Distancia Cu...Cu a través del anillo (Å), ángulo de enlace L-Cu-X, energía de interacción  $E_{int}$ , energía de doblamiento  $E_{bend}$  y energía de disociación  $E_d$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) de los dímeros rómbicos [CuXL]<sub>2</sub> optimizados a nivel B3LYP. Entre paréntesis se muestran los valores experimentales.**

L	X	Cu...Cu	L-Cu-X	$E_{int}$	$E_{bend}$	$E_d$
NH <sub>3</sub>	Cl	2.572 (2.9-3.2)	123.6 (129-130)	-43.4	33.9	9.5
	Br	2.496 (2.8)	120.5 (109)	-44.4	31.7	12.7
	I	2.463 (2.5-2.7)	118.2 (119-120)	-45.6	29.6	16.0
PH <sub>3</sub>	Cl	2.902 (2.7-3.1)	128.7 (126-132)	-43.9	26.1	17.8
	Br	2.777 (2.5-3.2)	124.6 (129-131)	-44.0	25.6	18.4
	I	2.624 (2.5-3.1)	120.3 (120-127)	-44.6	25.2	19.3
CNCH <sub>3</sub>	Cl	3.056	131.1	-41.3	30.2	11.2
	Br	3.050	128.4	-40.5	28.5	12.0
	I	2.719	121.4	-41.9	29.5	12.4

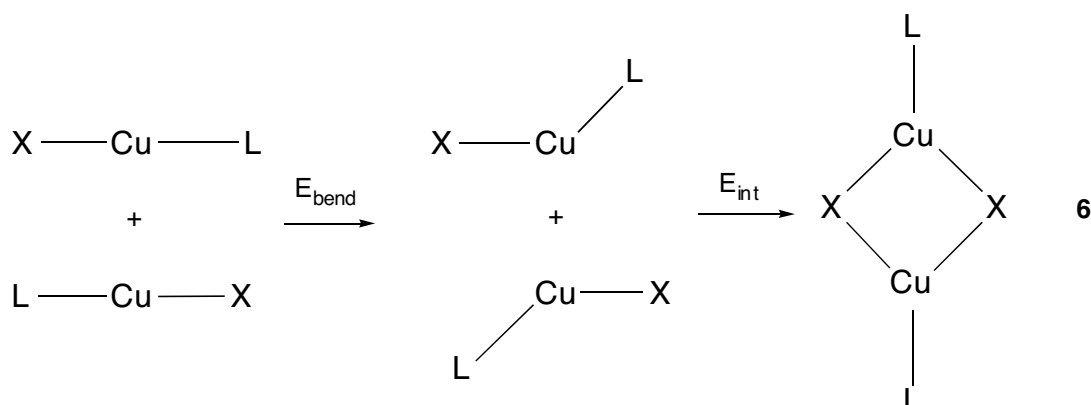
Otro aspecto relevante es que el aumento del tamaño del átomo puente (Cl < Br < I) tiene el efecto paradójico de disminuir la distancia Cu...Cu. Esta tendencia también aparece en los datos experimentales. Por ejemplo, en la FIGURA 4.4b se representan los valores promedio de la distancia X...X de las estructuras experimentales simétricas de esqueleto rómbico Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub> con un ligando terminal de tipo fosfina frente a los resultados teóricos para la familia [CuX(PH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>. Esta tendencia no se puede atribuir a la repulsión estérica entre los ligandos puente porque, dejando de lado que los halógenos son capaces de dar interacciones atractivas halógeno...halógeno (en un intervalo de distancias menor que las encontradas en estos complejos), las distancias X...X calculadas (3.51 - 3.88, 3.86 - 4.24 y 4.47 - 4.61 Å para Cl, Br y I, respectivamente) son mucho más largas que los valores promedio encontrados en las estructuras experimentales (3.43, 3.77 y 4.24 Å para Cl, Br y I, respectivamente). Sin embargo, este comportamiento sí que está

relacionado con la energía de doblamiento del fragmento X-Cu-L, ya que distancias metal...metal mayores están acompañadas de ángulos X-Cu-L más abiertos y, tal y como se vio en el capítulo anterior, la tendencia con el haluro a aumentar la energía de doblamiento aumenta según la serie  $I < Br < Cl$ , con lo que los compuestos más fáciles de doblar son los que presentan distancias Cu...Cu a través del anillo más cortas.



**FIGURA 4.4.** Efecto de los ligandos sobre la distancia Cu...Cu: (a) Distancia Cu...Cu (Å) a través del anillo respecto al ángulo de enlace X-Cu-X (grados); (b) Distancia Cu...Cu (Å) calculada de los dímeros  $[CuX(PH_3)]_2$  respecto al valor experimental medio para estructuras simétricas del tipo 2.

En cuanto a la energía de disociación de estos compuestos, su valor oscila entre 10 y 20 kcal.mol<sup>-1</sup> (TABLA 4.5). Aunque la energía de interacción es grande (unas 40 kcal.mol<sup>-1</sup>), debido al coste energético del doblamiento de los monómeros, la energía neta que se gana por cada nuevo enlace que se forma, como máximo es de 10 kcal.mol<sup>-1</sup>.



La energía de disociación aumenta según la naturaleza del ligando aniónico en el orden  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  para el mismo ligando neutro L. Existe una buena correlación entre la energía de disociación y la electronegatividad del haluro, así que es de esperar que los complejos con puentes  $\text{F}^-$  sean los menos estables de todos. Para las series de  $\text{NH}_3$  y  $\text{PH}_3$  esta tendencia con la naturaleza del haluro se debe a dos factores que cooperan en el mismo sentido: la energía de interacción es mayor (ligada al enlace Cu-X) y la energía de doblamiento es menor (ligada al cambio del número de coordinación del metal). Estas tendencias se mantienen en los compuestos de  $\text{CNCH}_3$  excepto en el compuesto con Br, que tiene la menor energía de interacción y a la vez una energía de doblamiento pequeña, por lo que al final la energía de disociación con el haluro también sigue la serie  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ . Para compuestos con el mismo haluro puente, aquellos de fosfina son más estables que los de amoníaco. La estabilidad de los dímeros de isonitrilo es siempre menor que la de los correspondientes de fosfina, pero con respecto a los de amoníaco, varía con la naturaleza del haluro.

#### 4.6. Formación de dímeros mediante enlace de hidrógeno

Una vez vistas las interacciones metal...metal y metal...ligando, queda por ver el efecto de las interacciones ligando...ligando, concretamente el enlace de hidrógeno, para dar lugar a la formación de dímeros. Como modelo se eligen los dímeros  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  y  $[\text{Cu}(\text{PH}_3)\text{Cl}]_2$ , para estudiar casos con ligandos que forman enlaces de hidrógeno de diferente fuerza. Se optimiza la geometría de los dímeros con el método B3LYP y la misma base que en los apartados anteriores y

se obtienen estructuras del tipo **1**. Para el caso del dímero  $[\text{Cu}(\text{PH}_3)\text{Cl}]_2$  se han de imponer restricciones a la geometría, porque en el caso de no hacerlo se obtiene la forma rómbica.

La energía de interacción vale  $-20.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para el dímero  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  y para el dímero  $[\text{Cu}(\text{PH}_3)\text{Cl}]_2$ ,  $-11.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , del orden de los obtenidos por Liu a nivel MP2 para los mismos dímeros<sup>[1a]</sup>. La distancia  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  obtenida es menor para el dímero de  $\text{NH}_3$  (3.25 Å) que para el de  $\text{PH}_3$  (3.33 Å). Esta tendencia es contraria a la de los dímeros perpendiculares **3** donde, tanto a nivel B3LYP como MP2, la distancia  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  es mayor en los dímeros de compuestos con  $\text{NH}_3$ . Sin embargo, para los dímeros con enlace de hidrógeno, la distancia  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  tiene más que ver con la distancia  $\text{H}\cdots\text{Cl}$  del enlace intermolecular. Así, en el dímero de  $\text{NH}_3$  la distancia  $\text{H}\cdots\text{Cl}$  del enlace de hidrógeno es de 2.80 Å y la del dímero con  $\text{PH}_3$  de 3.05 Å, de acuerdo con lo que es de esperar según la fuerza relativa de ambos enlaces de hidrógeno: el enlace  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  es más fuerte que el enlace  $\text{P-H}\cdots\text{Cl}$  al ser el nitrógeno más electronegativo que el fósforo. El efecto de la diferente fuerza del enlace de hidrógeno es el que controla las diferencias en la energía de interacción.

Si se compara la estabilidad relativa de los dímeros en la tres conformaciones estudiadas en este Capítulo, se concluye que la interacción  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  es la menos estabilizante de las tres, mientras que de las otras dos, depende de los ligandos cuál es la más fuerte. Así, para los dímeros del tipo  $[\text{Cu}(\text{YH}_3)\text{Cl}]_2$ , si  $\text{Y} = \text{N}$  la interacción más fuerte es la de enlace de hidrógeno, mientras que para  $\text{Y} = \text{P}$ , la más fuerte es la formación de un nuevo enlace  $\text{Cu-Cl}$ .

#### 4.7. Comparación con dímeros de Ag(I) y Au(I)

Para ver si los resultados obtenidos con los dímeros de  $\text{Cu(I)}$  son extensibles a los de  $\text{Ag(I)}$  y  $\text{Au(I)}$  se calcula la estabilidad de los dímeros  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  y  $[\text{Au}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  en las tres conformaciones estudiadas para el caso del  $\text{Cu(I)}$ : eclipsada, alternada y rómbica.

#### 4.7.1. Dímeros con sólo interacciones metal...metal

Se optimiza la geometría de los dímeros en la conformación alternada **3** tanto a nivel MP2 como B3LYP, como en los casos anteriores. Los principales parámetros geométricos optimizados se muestran en la TABLA 4.6 y el resto se detallan en el Apéndice 4. Con ambos métodos se obtienen resultados similares en el caso de la plata, mientras que para el caso del oro hay una diferencia de 0.7 Å. En todos los casos la distancia MP2 es más corta que la obtenida a nivel B3LYP. En cuanto a los datos experimentales, las distancias teóricas MP2 caen en el extremo de valores más pequeños del intervalo de distancias experimentales, mientras que la obtenida con B3LYP para el oro es mayor que las experimentales. Sin embargo, el ángulo Cl-M-N es similar con ambos métodos, también en el caso del oro.

**TABLA 4.6. Resultados de la optimización de la geometría a nivel MP2 y B3LYP de los dímeros  $[M(NH_3)Cl]$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ) perpendiculares. La distancia  $M...M$  se da en Å, el ángulo de enlace Cl-M-N en grados y la energía de disociación  $E_d$  en  $kcal.mol^{-1}$ .**

M		B3LYP	MP2	experimental
Cu	M...M	2.748	2.741	2.7 - 4.4
	Cl-M-N	176.4	179.9	159 - 176
	$E_d$	2.2	1.4	
Ag	M...M	3.100	3.020	-
	Cl-Ag-N	178.4	179.2	-
	$E_d$	2.5	2.8	
Au	M...M	3.828	3.153	3.2 - 3.3
	Cl-M-N	180.0	179.8	177 - 179
	$E_d$	2.1	2.6	

Si se comparan los tres metales, se obtiene que la distancia metal...metal aumenta según la serie  $\text{Cu} < \text{Ag} < \text{Au}$ , sea cual sea el método empleado. Estos resultados difieren ligeramente de los obtenidos por Pyykkö y colaboradores<sup>[15]</sup> para dímeros del tipo  $[\text{MCl}(\text{PH}_3)]$ , según los cuales la distancia  $\text{M}\cdots\text{M}$  aumenta según la serie  $\text{Ag} \approx \text{Cu} < \text{Au}$ , aunque en el trabajo de Pyykkö no se optimizan los dímeros, sino que solamente se calcula la energía de interacción para diversas distancias metal...metal, a parte de que emplean otra base y otros pseudopotenciales.

El valor de la energía de interacción obtenido con los dos métodos es del mismo orden, aunque a nivel B3LYP es un poco menor que la que se obtiene con el método MP2. Según los resultados obtenidos por Pyykkö<sup>[11]</sup>, en que se demuestra que la interacción se estabiliza debido a la correlación electrónica, es de esperar este resultado, ya que el funcional B3LYP no la describe adecuadamente en todos los casos.

#### 4.7.2. Dímeros rómbicos

Se optimizan los dímeros  $[\text{M}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$ ) en conformación rómbica a nivel MP2 y B3LYP. Los principales parámetros geométricos optimizados se muestran en la TABLA 4.7 y las geometrías completas se muestran en el Apéndice 4. Según se puede apreciar en dicha tabla, con ambos métodos se obtienen distancias y ángulos de enlace similares. Estos resultados son comparables a los obtenidos por Molina y colaboradores<sup>[17]</sup> para rombos  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  (distancia  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  de 2.992 Å a nivel MP2 y 3.112 Å a nivel B3LYP, con la base LanL2DZ). Si se comparan los tres metales, la distancia  $\text{M}\cdots\text{M}$  aumenta según la serie  $\text{Cu} < \text{Ag} < \text{Au}$  debido a dos factores: por una parte el doblamiento de los monómeros N-M-Cl, que aumenta según la serie  $\text{Au} < \text{Ag} \approx \text{Cu}$  (en concordancia con las tendencias encontradas para la energía de doblamiento en el Capítulo 3) y a la diferente magnitud de la distancia M-Cl ( $\text{Cu} \approx \text{Au} < \text{Ag}$ ).

La energía de interacción es mayor que la encontrada para los correspondientes dímeros perpendiculares y existe una buena coincidencia entre los dos métodos, según se puede ver en la TABLA 4.7. Llama la atención que el dímero rómbico de oro sea inestable energéticamente, a causa de la gran energía que se necesita para

doblar los monómeros (unas 20 kcal.mol<sup>-1</sup> por monómero) y de la menor energía de interacción (alrededor de 20 kcal.mol<sup>-1</sup>). Si se buscan en la CSD estructuras de este tipo para compuestos de Ag(I) y Au(I), no se encuentra ninguna en que el metal esté tricoordinado, sino únicamente compuestos en que el oro y la plata tienen un entorno tetraédrico. Estos resultados son coherentes con la energía de disociación negativa calculada para el compuesto [AuCl(NH<sub>3</sub>)], pero queda por explicar por qué no se encuentran rombos de plata tricoordinada entre las estructuras experimentales.

**TABLA 4.7. Resultados de la optimización de los dímeros rómbicos [MCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Cl, Br, I) con los métodos MP2 y B3LYP. La distancia M...M se da en Å, el ángulo de enlace Cl-M-N en grados y las energías de interacción  $E_{\text{int}}$ , de doblamiento  $E_{\text{bend}}$  y de disociación  $E_{\text{d}}$ , en kcal.mol<sup>-1</sup>.**

M		B3LYP	MP2
Cu	M...M	2.572	-
	Cl-Cu-N	123.6	-
	$E_{\text{int}}$	-43.4	-40.0 <sup>[1a]</sup>
	$E_{\text{bend}}$	33.9	34.0 <sup>[1a]</sup>
	$E_{\text{d}}$	9.5	7.0 <sup>[1a]</sup>
Ag	M...M	3.145	3.120
	Cl-Cu-N	127.7	126.8
	$E_{\text{int}}$	-37.7	-37.9
	$E_{\text{bend}}$	25.5	24.3
	$E_{\text{d}}$	12.2	13.3
Au	M...M	3.835	3.791
	Cl-Cu-N	138.2	138.3
	$E_{\text{int}}$	-20.4	-20.2
	$E_{\text{bend}}$	41.6	43.8
	$E_{\text{d}}$	-21.3	-23.6

### 4.7.3. Dímeros en conformación eclipsada

Se optimiza la geometría de los monómeros  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$  y  $[\text{Au}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$  a nivel B3LYP y MP2. Sin imponer restricciones a la geometría se obtienen los dímeros en conformación eclipsada **1**, con enlaces de hidrógeno. En la TABLA 4.8 se muestran los principales parámetros geométricos optimizados y en el Apéndice 4 (TABLA A.4.5) se recoge la geometría completa, junto con los resultados experimentales. Según se puede observar, los resultados obtenidos con ambos métodos son similares y del orden de los obtenidos experimentalmente.

**TABLA 4.8. Resultados de la optimización de los dímeros en conformación eclipsada  $[\text{MCl}(\text{NH}_3)]_2$  ( $\text{M} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) con los métodos MP2 y B3LYP. La distancia  $\text{M}\cdots\text{M}$  se da en Å, el ángulo de enlace Cl-M-N en grados y las energías de interacción  $E_{\text{int}}$ , de doblamiento  $E_{\text{bend}}$  y de disociación  $E_{\text{d}}$ , en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .**

M		B3LYP	MP2
Cu	M $\cdots$ M	3.240	2.740 <sup>[1a]</sup>
	Cl-M-N	179.9	-
	$E_{\text{d}}$	20.2	22.0 <sup>[1a]</sup>
Ag	M $\cdots$ M	3.371	3.370
	Cl-M-N	177.5	177.1
	$E_{\text{d}}$	21.2	22.8
Au	M $\cdots$ M	3.388	3.291
	Cl-M-N	177.9	179.0
	$E_{\text{d}}$	18.7	20.7

En cuanto a las distancias metal $\cdots$ metal, ambos métodos proporcionan distancias del mismo orden, pero existen diferencias. Así, mientras que a nivel MP2 la distancia Au $\cdots$ Au es menor que la distancia Ag $\cdots$ Ag, a nivel B3LYP son prácticamente idénticas. Ambas distancias son más largas que las obtenidas para el dímero de cobre  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$ . Los monómeros se doblan ligeramente, en el



sentido de propiciar un mayor acercamiento entre los átomos metálicos, sugiriendo una interacción metal...metal adicional. Como se puede apreciar en la TABLA 4.8, este doblamiento es mayor en los dímeros de plata, mientras que en los de cobre y oro casi no se aprecia. La energía de interacción, en todos los casos es del mismo orden, aunque aumenta unas 2 kcal.mol<sup>-1</sup> al pasar de un metal a otro, según Au > Cu > Ag.

## 4.8. Conclusiones

Los resultados obtenidos para los diferentes dímeros modelo [MXL]<sub>2</sub> (M = Cu, Ag, Au; X = Cl, Br, I, CN; L = NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, CNCH<sub>3</sub>) permiten establecer las siguientes tendencias generales:

- 1) La interacción  $d^{10}\cdots d^{10}$  es débilmente atractiva, de 1 a 3 kcal.mol<sup>-1</sup>, de acuerdo con los resultados obtenidos con los métodos MP2 y B3LYP para dímeros en conformación alternada.
- 2) La energía de disociación en estos dímeros de Cu(I) con sólo interacción  $d^{10}\cdots d^{10}$  aumenta al disminuir la electronegatividad del haluro. Estos resultados son análogos a los obtenidos para dímeros formados mediante contactos  $d^8\cdots d^8$  entre complejos plano-cuadrados<sup>[3]</sup>.
- 3) Cuando es posible, la formación de dímeros a través de enlaces de hidrógeno o mediante la formación de un nuevo enlace Cu-X da mucha más estabilidad a los dímeros que la interacción metal...metal aislada.
- 4) Ligandos capaces de establecer enlaces de hidrógeno relativamente fuertes (por ejemplo aminas) llevan a la formación de dímeros eclipsados, mientras que si son más débiles, compiten con la formación de enlaces metal...ligando (si son posibles).
- 5) En cuanto a los dímeros rómbicos, la distancia Cu...Cu se hace más pequeña a medida que disminuye la electronegatividad del ligando puente, pese a que el tamaño del átomo puente aumenta, debido a que el coste de doblar los

monómeros es menor. Por otra parte, el ligando que más influencia tiene sobre esta distancia es el ligando terminal, no los del puente.

- 6) Las tendencias obtenidas con dímeros de Cu(I) se pueden extender a los dímeros de Ag(I) y Au(I).

## 4.9. Referencias

1. a) X.-Y. Liu, F. Mota, P. Alemany, J. J. Novoa, S. Alvarez, *Chem. Commun.* **1998**, 1149; b) B. Ahrens, P. G. Jones, A. K. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1103; c) A. Codina, E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, M. A. Rodríguez, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6781.
2. P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
3. G. Aullon, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 655.
4. B. J. Hathaway, en G. Wilkinson (editor) *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5, Pergamon: Oxford, 1987.
5. S. Jagner, G. Helgesson, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 1.
6. F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, *8*, 31.
7. A. Grohmann, H. Schmidbaur, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, J.L. Wardell (editor), Vol. 3, Pergamon: Oxford, 1995.
8. H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11.
9. Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 749.
10. H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 417.
11. P. Pyykkö, Y. Shao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 604.
12. J. Li, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 586.
13. P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187.
14. L. F. Veiros, M. J. Calhorda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 71.
15. P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451.
16. a) S. J. Hibble, S. G. Eversfield, A. R. Cowley, A. M. Chippindale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 628; b) O. Reckeweg, C. Lind, A. Simon, F. J. DiSalvo, *Z. Naturforsch. B* **2003**, *58*, 155; c) S. J. Hibble, S. M. Cheyene, A. C. Hannon, S. G. Eversfield, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4990.
17. M. A. Romero, J. M. Salas, M. Quirós, M. P. Sánchez, J. Molina, J. El-Bahraoui, R. Faure, *J. Mol. Struct.* **1995**, *354*, 189.
18. A. Schäfer, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10692.
19. A. Schäfer, C. Huber, J. Gaus, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta*, **1993**, *87*, 29.
20. C. Kömel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5536.
21. J. El-Bahraoui, J. A. Dobado, J. M. Molina, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1999**, *493*, 249.

22. a) B. Ahrens, S. Friedrichs, R. Herbst-Irmer, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2017; b) M. Freytag, P. G. Jones, *Chem. Commun.* **2000**, 277.
23. a) L. Hao, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4616; b) C. M. Che, Z. Mao, V. M. Miskowski, M. C. Tse, C. K. Chan, K. K. Cheung, D. L. Phillips, K. H. Leung, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4084.
24. a) L. Pan, E. B. Woodlock, X. Wang, K. C. Lam, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **2001**, 1762; b) H. C. Liang, E. Kim, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2209.
25. *Gaussian 98, Revision A.11*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle y J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
26. C. Møller, M. S. Plesset, *J. Chem. Phys.* **1934**, *46*, 618.
27. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
28. S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.

## **CAPÍTULO 5**

---

### **Naturaleza de la interacción Cu(I)⋯Cu(I)**

## 5.1. Introducción

En un gran número de estructuras cristalinas de complejos de metales de transición con configuración electrónica  $d^{10}$  se ha detectado la presencia de contactos metal⋯metal, caracterizados sobre todo por distancias entre los átomos metálicos menores que la suma de los radios de van der Waals<sup>[1, 2]</sup>. En el caso del oro es especialmente frecuente encontrar este tipo de contactos con distancias de 2.7 a 3.5 Å<sup>[3-5]</sup> (la suma de los radios de van der Waals es 3.4 Å). Este hecho llevó a Schmidbaur a acuñar el término *aurofilia* para designar la interacción Au(I)⋯Au(I)<sup>[6]</sup>. Sin embargo, la primera vez que se detectaron contactos  $d^{10}⋯d^{10}$  fue en 1950, en los sólidos Ag<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub><sup>[7]</sup> y Ag<sub>5</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>[8]</sup>, con distancias Ag-Ag de 3.07 y 2.97 Å, respectivamente. Por analogía con el término de Schmidbaur, se suele emplear el término *metalofilia* para referirse a los contactos entre metales en general, o *numismofilia* para designar los contactos entre metales de acuñación<sup>[9]</sup>.

Se pueden encontrar interacciones  $d^{10}⋯d^{10}$  en compuestos con unidades estructurales muy diversas. Así, existen contactos entre metales dicoordinados (esto es, entre complejos [MXY], donde X e Y son ligandos monodentados) presentando diversos ordenamientos, algunos de los cuales se han dibujado en la FIGURA 5.1<sup>[10,11]</sup>. Entre estos, cabe señalar los contactos intramoleculares soportados por ligandos puente (1) y los que tienen un átomo puente uniendo los dos átomos metálicos (2). También se pueden encontrar contactos intermoleculares, esto es, entre complejos independientes, no enlazados por ningún ligando. Dentro de este grupo, en algunos casos los ligandos de los distintos fragmentos interaccionan entre sí mediante enlaces de hidrógeno (3)<sup>[12,13]</sup> o enlaces iónicos (4)<sup>[14]</sup>, principalmente en conformaciones eclipsadas, pero también existen contactos entre complejos ligeramente desplazados uno respecto a otro (5) o en conformación alternada (6).

El número de contactos que cada átomo metálico establece va desde un solo contacto (1-6), dos contactos para formar cadenas o anillos (7 y 8), o un número mayor de contactos (hasta 6), extendiéndose en dos o tres dimensiones.

Las interacciones  $d^{10}⋯d^{10}$  no se limitan sólo a complejos dicoordinados ni a metales del grupo 11. Por ejemplo, existen contactos entre metales tricoordinados

(9), los cuales también presentan interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  (por ejemplo, en complejos de Pt(0)<sup>[15]</sup>, Au(I)<sup>[16]</sup>, Ag(I)<sup>[17, 18]</sup>), de Cu(I)<sup>[19]</sup> con ligandos puente, o entre átomos de Ag(I) en RbAg<sub>2</sub>As<sub>3</sub>Se<sub>6</sub><sup>[20]</sup>. También existen contactos Hg...Hg en compuestos de Hg(II), tanto intra como intermoleculares, con distancias cortas hasta 2.84 Å<sup>[21]</sup> y 3.10 Å, respectivamente (el doble del radio atómico del mercurio es 3.54 Å<sup>[22]</sup>). El caso más llamativo probablemente sea la estructura del dímero [Hg(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, formado por dos moléculas lineales en conformación eclipsada con un contacto metal...metal a 3.146 Å<sup>[23]</sup>. También se ha propuesto la existencia de contactos Pt...Pt en el dímero [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[24]</sup>, pero su estructura todavía no ha sido resuelta del todo. Fuera de esto, no tenemos conocimiento de otros contactos entre metales dicoordinados del grupo 10 a distancias menores de 3.8 Å.

Además de contactos homometálicos, también existen contactos heterometálicos (por ejemplo Cu...Hg a 2.689 Å<sup>[25]</sup> y Au...Hg a 3.085 Å<sup>[26]</sup>). Un ejemplo notable de ese tipo de contactos heterometálicos es el sintetizado por M. Laguna y colaboradores, en el cual cuatro complejos lineales de Au(I) dicoordinado se enlazan tetraédricamente a un ion Ag(I) aislado, mediante contactos Ag...Au que van de 2.72 a 2.78 Å<sup>[27]</sup>, recordando la coordinación tetraédrica clásica de cuatro bases de Lewis con la plata (10).

Otro tipo de interacciones frecuentes, estrechamente relacionadas con las interacciones d<sup>10</sup>...d<sup>10</sup>, son las d<sup>8</sup>...d<sup>10</sup>. Se detectaron por primera vez en 1954, entre complejos lineales y plano-cuadrados (11)<sup>[28]</sup> y más adelante se han ido encontrando en una gran variedad de parejas de metales d<sup>10</sup>...d<sup>8</sup>: Pd-Au, Pt-Au, Au-Au, Pt-Ag, Ir-Au y Rh-Au<sup>[29]</sup>, así como también entre complejos plano-trigonales y plano-cuadrados (12)<sup>[30]</sup>.

## 5.2. Estudios sobre las interacciones d<sup>10</sup>...d<sup>10</sup>

Desde que se descubrieron en 1950, se han realizado diversos estudios, tanto teóricos como experimentales, encaminados a establecer la naturaleza y magnitud de este tipo de interacciones.

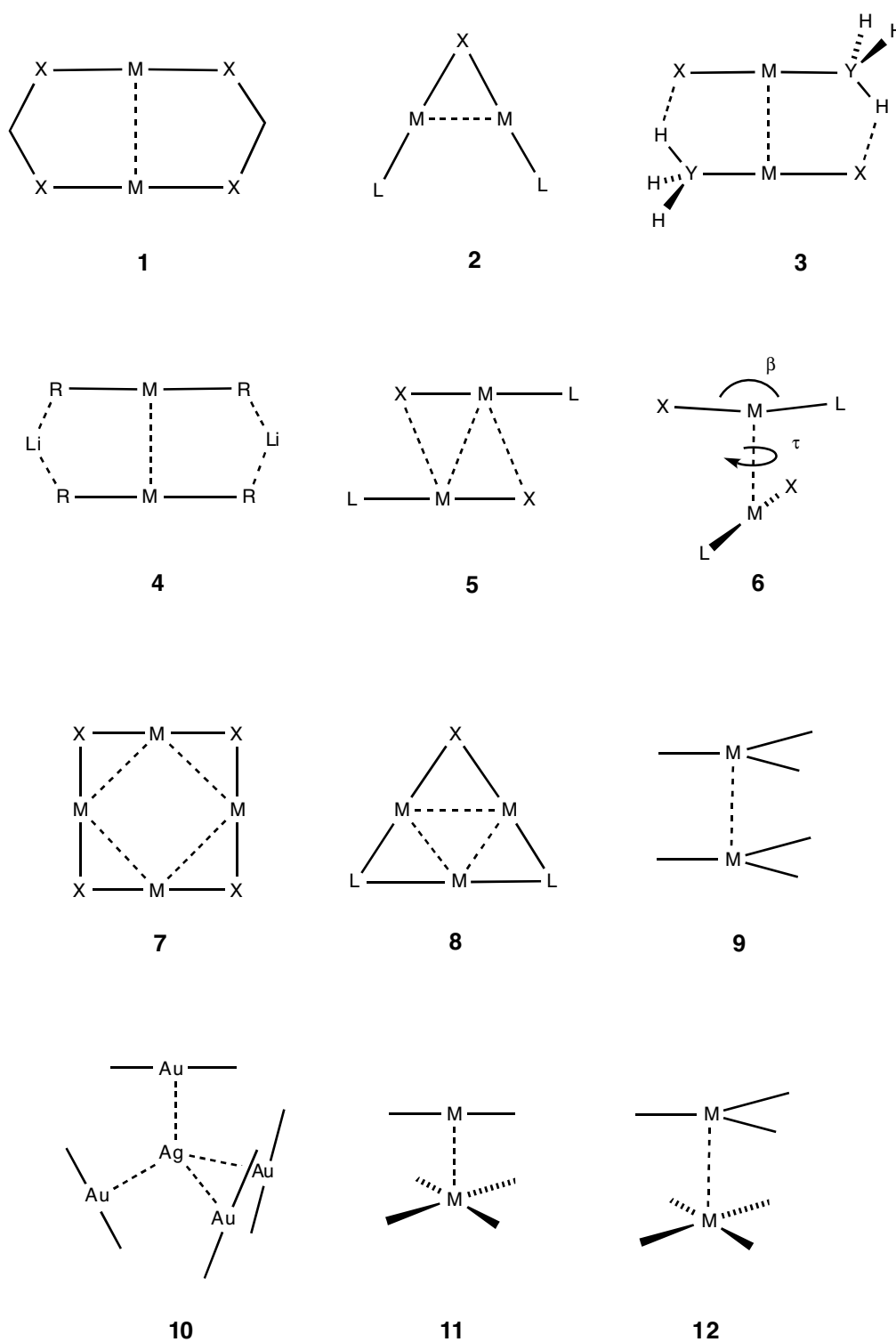


FIGURA 5.1. Algunos motivos estructurales presentes en las estructuras cristalinas con contactos  $d^{10}\cdots d^{10}$ .



### 5.2.1. Espectroscopía

Las propiedades espectroscópicas de los compuestos con contactos  $d^{10}\cdots d^{10}$  presentan una particularidad común, que consiste en el desplazamiento hacia el rojo de algunas bandas del espectro de absorción UV-visible. Así, las transiciones  $5d\rightarrow 6p$  en los complejos dinucleares  $[\text{Au}_2(\text{dmpm})_2]$  y  $[\text{Au}_2(\text{dmpe})_2]$  ( $\text{dmpm}$ =bis(dimetilfosfino)metano,  $\text{dmpe}$ =bis(dimetilfosfino)etano) aparecen a energías más bajas que en el complejo mononuclear análogo  $[\text{Au}(\text{PEt}_2)_2]^+$ . Este hecho, apoyado por experimentos de espectroscopía de dicroísmo circular magnético, se ha atribuido a la existencia de interacciones  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  en los complejos dinucleares<sup>[31]</sup>. En el caso de la plata, por ejemplo, el sólido  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , en el que los iones  $\text{Ag}(\text{I})$  están hexacoordinados<sup>[32]</sup>, es incoloro, mientras que los sólidos con contactos  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  son de color amarillo o rojo, con un desplazamiento de las bandas de absorción de hasta  $18000\text{ cm}^{-1}$  hacia números de onda más bajos<sup>[1]</sup>.

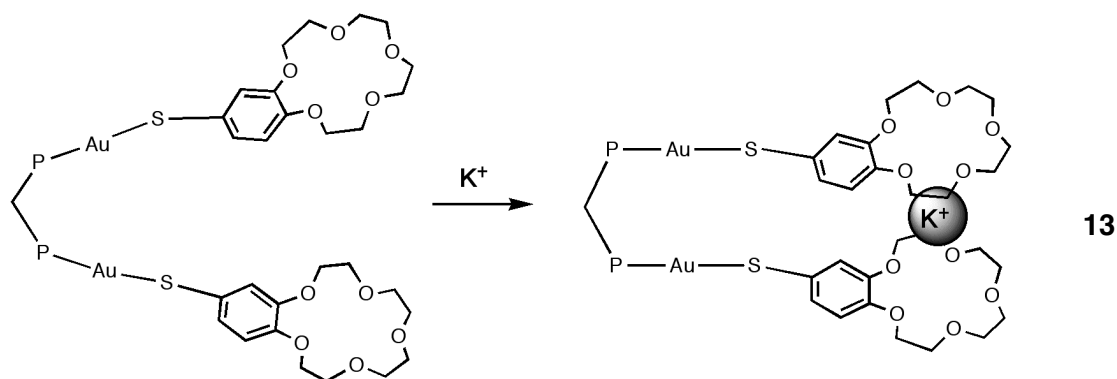
Diversos experimentos de espectroscopía Raman también han tratado de probar la existencia de interacciones  $d^{10}\cdots d^{10}$ . En el caso del oro, en el espectro Raman del complejo  $[\text{Au}_2(\text{dcpm})_2]^{2+}$  aparece una banda a  $88\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la tensión  $\text{Au}-\text{Au}$ <sup>[33]</sup>, así como la banda de alrededor de  $100\text{ cm}^{-1}$  del espectro del  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , atribuida a la tensión  $\text{Ag}-\text{Ag}$ <sup>[34]</sup>. En el caso del cobre, el espectro de resonancia Raman del complejo  $[\text{Cu}_2(\text{dcpm})_2]^{2+}$  tiene un pico a  $104\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la tensión  $\text{Cu}-\text{Cu}$ <sup>[19]</sup>.

Otra manera de cuantificar la magnitud de la interacción ha sido mediante experimentos de NMR<sup>[18, 35-37]</sup> y espectroscopía visible<sup>[38]</sup>, que han estimado la energía de asociación entre los monómeros entre  $7.5$  y  $12.5\text{ kcal.mol}^{-1}$ .

### 5.2.2. Luminiscencia

Los estudios de luminiscencia son otra herramienta empleada para tratar de obtener evidencia experimental sobre la interacción  $d^{10}\cdots d^{10}$ <sup>[39][40]</sup>. La primera vez que se publicaron experimentos de este tipo fue en 1970, para fosfinocomplejos de  $\text{M}(\text{I})$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ )<sup>[41]</sup>. Por otra parte, aunque se ha demostrado que la luminiscencia por ella misma no está ligada necesariamente a la existencia de

interacciones metal⋯metal<sup>[42]</sup>, es interesante el hecho de que en general los complejos mononucleares de Au(I) presentan luminiscencia sólo en estado sólido<sup>[43]</sup>, lo cual sugiere que para que se produzcan fenómenos de luminiscencia es necesario que se formen contactos intermoleculares. Fackler ha demostrado que en el caso de los complejos dinucleares del tipo S-Au-S existe una fuerte dependencia del espectro de emisión con la existencia de interacciones Au⋯Au<sup>[44]</sup>. También es interesante un experimento reciente de Yam y colaboradores<sup>[45]</sup> que demuestra este hecho: un tiolato dinuclear de Au(I) funcionalizado con una benzocorona (**13**), forma un contacto Au⋯Au después de haber añadido K<sup>+</sup>. Tras la formación del contacto Au⋯Au la banda de luminiscencia se desplaza hacia el rojo, de 502 nm a 720 nm. De las propiedades espectroscópicas y de luminiscencia de estos complejos se hablará con más detalle en el Capítulo 6.



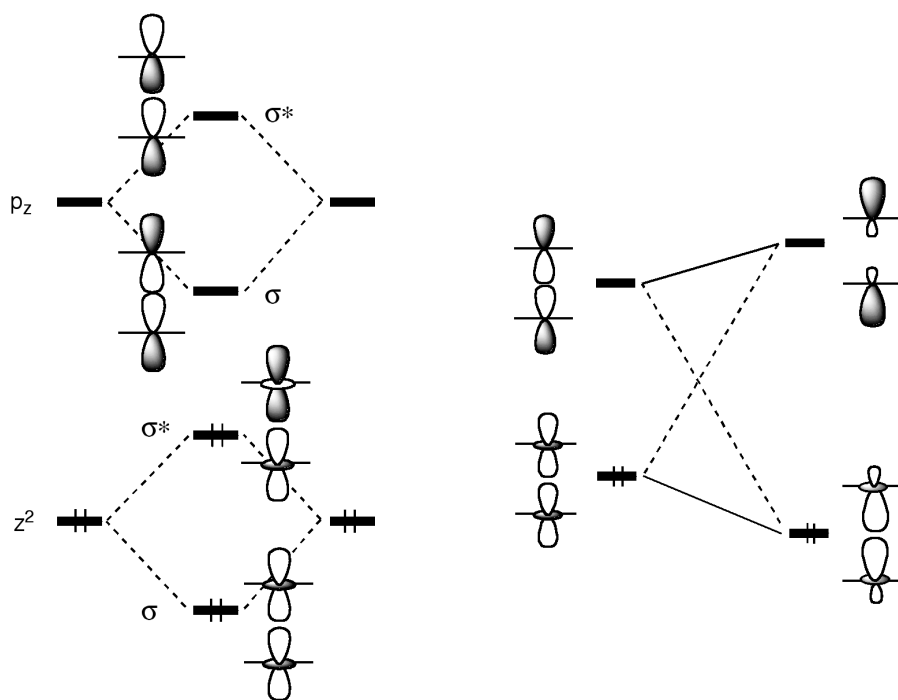
### 5.2.3. Conductividad eléctrica

Mientras que Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es esencialmente un aislante, todos los compuestos con agregados de Au(I) son semiconductores. Además, en las delafositas de Cu(I), la energía de activación para la conductividad eléctrica está linealmente correlacionada con la distancia Cu(I)-Cu(I)<sup>[1]</sup>.

### 5.2.4. Estudios teóricos

Existen varios estudios teóricos que tratan sobre la naturaleza de las interacciones d<sup>10</sup>⋯d<sup>10</sup> entre átomos de Cu, Ag y Au<sup>[2]</sup>. Los primeros en llevarse a cabo fueron de

tipo semiempírico, mediante el método Extended Hückel, aplicado a dímeros<sup>[46]</sup> y cadenas<sup>[47]</sup> de complejos de Cu(I) y Au(I). Se propuso un modelo cualitativo basado en la teoría de orbitales moleculares: en ausencia de hibridación p-d (FIGURA 5.2 derecha), los orbitales  $d_{z^2}$  forman combinaciones  $\sigma$  y  $\sigma^*$ , ambas ocupadas, mientras que los orbitales  $p_z$  forman también combinaciones  $\sigma$  y  $\sigma^*$ , vacías. Este modelo tan simple no explica que haya un enlace entre los dos átomos metálicos pero es coherente con el desplazamiento hacia el rojo del espectro visible y con la disminución del umbral de energía que permite la conductividad en los dímeros<sup>[1]</sup>. Por otra parte, los estudios de dicroísmo circular magnético en los complejos dinucleares  $[\text{Au}_2(\text{dmpm})_2]$  y  $[\text{Au}_2(\text{dmpe})_2]$  confirman que las bandas de baja energía corresponden a una transición de tipo  $d\sigma \rightarrow p\sigma^*$ .



**FIGURA 5.2.** Representación esquemática de la explicación basada en la teoría de los orbitales moleculares para la interacción  $d^{10}\dots d^{10}$ . Izquierda: interacciones  $\sigma$  sin mezcla d-p. Derecha: efecto de la hibridación d-p sobre los orbitales de carácter  $\sigma$ -enlazante.

Con la mezcla (hibridación) los dos orbitales de tipo  $\sigma$ , el resultado es que el orbital ocupado se estabiliza, debido a que aumenta el carácter enlazante metal-metal. En cuanto a los dos orbitales de tipo  $\sigma^*$ , al mezclarse dan como resultado la estabilización del orbital ocupado, ya que disminuye su carácter antienlazante. De este modo, el resultado neto es que la repulsión entre los electrones  $d_{z^2}$  se convierte en una interacción débilmente atractiva. Se puede razonar de modo análogo con uno de los orbitales de tipo  $\pi$  metal-metal.

Los cálculos ab initio aportan una perspectiva diferente al problema. Pyykkö y colaboradores atribuyen la interacción a la correlación electrónica, reforzada en el caso del oro por los efectos relativistas, ya que al calcular la curva de energía potencial a nivel Hartree-Fock no se encuentra ninguna interacción atractiva entre monómeros<sup>[48, 49]</sup>, pero sí cuando en los cálculos ab initio se incluye la correlación electrónica (a nivel MP2 por ejemplo). En cálculos MP2 para una serie de dímeros alternados (6) del tipo  $[\text{AuX}(\text{PR}_3)]$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I, H, Me, CCH}$ ;  $R = \text{H, Me}$ )<sup>[50]</sup> obtuvieron energías de interacción entre -3.3 y -7.7 kcal.mol<sup>-1</sup>, creciendo a lo largo de estas series a medida que aumenta el carácter blando del ligando X y, dentro del grupo de los haluros, obtuvieron que la distancia Au-Au disminuye con ligandos X blandos.

En otro trabajo<sup>[51]</sup>, los mismos autores muestran una dependencia de la energía de interacción con  $r^6$  (siendo  $r$  la distancia metal-metal), confirmando el carácter dispersivo de la interacción. Posteriormente se ha analizado la correlación electrónica a nivel local-MP2 (LMP2)<sup>[52]</sup> y se ha puesto de manifiesto que un 50% de la correlación es debida a la dispersión (esto es, correlación asociada a la polarización instantánea de los monómeros), mientras que una cantidad similar es debida a contribuciones iónicas. El hecho de que la energía de correlación no sea únicamente dispersión indica que la atracción  $d^{10}\cdots d^{10}$  no es puramente de naturaleza Van der Waals. Por otra parte, los mismos cálculos indican que sólo el 40% de la correlación se debe a excitaciones entre los orbitales d de los átomos de Au, luego existe una contribución importante de los ligandos a la energía de correlación. Un estudio análogo para dímeros  $[\text{MH}(\text{PH}_3)]_2$  y  $[\text{MCl}(\text{PH}_3)]_2$  ( $M = \text{Cu, Ag}$ ) muestra que se pueden sacar conclusiones similares para las interacciones Cu⋯Cu y Ag⋯Ag<sup>[53]</sup>.

En cuanto a las diferencias entre Cu, Ag y Au, Schwerdtfeger y colaboradores realizaron cálculos MP2 para la serie de dímeros de cobre  $[\text{CuL}(\text{CH}_3)]_2$  (con L =  $\text{OH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{N}_2$ , CO, CS, CNH y CNLi), encontrando energías de interacción de hasta  $-4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  y concluyeron que esas interacciones intermoleculares son atractivas, aunque unas tres veces más débiles que las interacciones entre los complejos análogos de  $\text{Au(I)}$ <sup>[54]</sup>.

También se han realizado estudios teóricos sobre interacciones débiles similares en sólidos extendidos. En el caso de las estructuras de tipo cuprita  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Ag}_2\text{O}$ <sup>[55]</sup>, las dos redes de tipo cristobalita están interpenetradas y se mantienen unidas mediante contactos  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ , con una interacción atractiva neta de unas  $-6 \text{ kcal.mol}^{-1}$  por fórmula unidad ( $-1 \text{ kcal.mol}^{-1}$  por contacto  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ ). En el caso de las delafositas hexagonales  $\text{CuMO}_2$  (M = Al, Ga, Y), los mapas de densidad electrónica experimentales y teóricos muestran una acumulación de densidad de carga en el centro de los triángulos formados por tres iones  $\text{Cu(I)}$ . Además, el mapa calculado muestra acumulación de densidad también entre cada par de átomos de  $\text{Cu(I)}$ . Mediante un análisis topológico de la densidad electrónica, estas acumulaciones se identifican como anillo y punto crítico de enlace, tal como corresponde a interacciones a pares  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ <sup>[56]</sup>. Se han realizado cálculos HF sobre sólidos extendidos y modelos bimoleculares  $[\text{M}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ , con posterior corrección de la energía de correlación mediante el funcional LYP y cálculos MP2 sobre el modelo molecular. Los resultados obtenidos en los dos casos predicen coherentemente energías de enlace de  $1\text{-}5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  por contacto, luego tanto en sistemas moleculares como extendidos existen el mismo tipo de interacciones enlazantes  $d^{10}\cdots d^{10}$ .

Entre toda la variedad de contactos  $d^{10}\cdots d^{10}$  caracterizados, este capítulo se centra en los contactos entre iones de  $\text{Cu(I)}$  dicoordinado, principalmente por dos razones. La primera razón es que existen menos datos y menos estudios teóricos sobre este metal, comparado con los metales más pesados del mismo grupo (Ag, Au). La segunda razón es el interés fundamental que tiene estudiar las interacciones  $d^{10}\cdots d^{10}$  en el metal más ligero, en el que los efectos relativistas tienen menos importancia. Más que proporcionar datos cuantitativos sobre algunos ejemplos concretos, la finalidad de este trabajo es proporcionar una perspectiva general sobre el tema. Para ello, el estudio se realiza en tres etapas:

- a) Análisis detallado de las estructuras cristalinas que presentan una sola distancia Cu⋯Cu intermolecular más corta de 3.7 Å, dado que serán estos los mejores candidatos para detectar en ellos interacciones Cu⋯Cu atractivas no soportadas por ligandos puente.
- b) Cálculo de las curvas de la energía de interacción a nivel HF, MP2 y B3LYP para los diferentes compuestos modelo bimoleculares, del tipo representado esquemáticamente en 6.
- c) Análisis perturbacional de la interacción intermolecular en dichos compuestos modelo (usando el formalismo IMPT), con la intención de identificar el peso de las diversas componentes de la energía de interacción.

### 5.3. Metodología

Los datos estructurales han sido obtenidos a través de una búsqueda sistemática en la *Cambridge Structural Database*, versión 5.23 (CSD)<sup>[57]</sup>. Se han buscado compuestos de metales de transición de fórmula general MXY, imponiendo que M tenga un número de coordinación total de dos y que X e Y sean átomos pertenecientes a los grupos 14 a 17. Se han aceptado sólo estructuras sin desorden y con un factor de acuerdo R menor del 10%. Esta búsqueda se restringió a compuestos con sólo un contacto intermolecular M⋯M por átomo metálico, dentro de la distancia especificada en el texto para cada metal.

Se han usado diferentes métodos de cálculo para obtener las curvas de la energía de interacción (ab initio Hartree-Fock (HF) y Møller-Plesset a segundo orden (MP2)<sup>[58]</sup> y el funcional de la densidad B3LYP<sup>[59]</sup>) para comprobar la capacidad de estas metodologías para tratar este tipo de interacciones. Estos cálculos han sido realizados con el conjunto de programas Gaussian-98<sup>[60]</sup>. Al mismo tiempo, se ha investigado la naturaleza de la interacción analizando el peso de las diferentes componentes de la energía de interacción, obtenidas mediante un análisis basado en la Teoría de Perturbaciones Intermolecular, concretamente el método IMPT desarrollado por Hayes y Stone<sup>[61,62]</sup>. Este método descompone la energía de interacción en cinco componentes: de intercambio-repulsión ( $E_{er}$ ), electrostática ( $E_{el}$ ), de polarización ( $E_p$ ), de transferencia de carga ( $E_{ct}$ ) y de dispersión ( $E_{disp}$ ). El

método es perturbativo y es válido sólo para distancias suficientemente largas entre fragmentos. Por esta razón se debe verificar en todos los casos que la suma de la energía de las componentes IMPT alcance la energía de interacción MP2, de modo que se tenga la seguridad de que el método es aplicable.

Se han empleado dos bases para obtener las curvas de la energía de interacción: la base LanL2/TZDP+, usada en capítulos anteriores, y una base mayor, llamada SDD/cc. Esta base es la empleada por Schwerdfteger para el cobre y consiste en los pseudopotenciales SDD y una base (11s9p7d4f)/[9s7p5d3f]<sup>[54]</sup> para los electrones externos; para H, la base cc-pVDZ<sup>[63]</sup>; para C, N, O, Cl, la base cc-pVTZ<sup>[63]</sup>, y para el níquel, los pseudopotenciales SDD y la base de valencia de Dolg<sup>[64]</sup>.

Para realizar la descomposición de la energía IMPT se ha empleado una base *all electron*, debido a que el programa de que se dispone no es capaz de trabajar con pseudopotenciales para los electrones internos. Esta base *all electron* se construye añadiendo una función difusa de tipo d (exponentes: 0.03102 para Cu y Ni y 0.01396 para Au) y una función de polarización de tipo p (exponente: 0.052 para Cu, 0.049 para Ni y 0.034 para Au) a la base pVDZ de Ahlrichs<sup>[65]</sup> en el átomo de metálico y usando la base 3-21G para el resto. En todos los casos, la base *all electron* y la base LanL2/TZDP+ proporcionan las mismas tendencias y valores similares para la energía de interacción total a nivel MP2.

Se ha fijado la orientación de los dos monómeros, perpendiculares uno respecto al otro ( $\tau = 90^\circ$ , **6**) para minimizar las posibles interacciones ligando...ligando. La geometría de los monómeros se ha optimizado con cada método de cálculo y se ha mantenido fija al calcular las curvas de energía de interacción. En los cálculos IMPT, las geometrías empleadas son las mismas que en los cálculos MP2. Se ha corregido el error de superposición de base (BSSE) de la energía de interacción mediante el método de *counterpoise*<sup>[66]</sup>, excepto en los cálculos IMPT, que ya proporcionan resultados exentos de este error.

#### 5.4. Análisis de estructuras cristalinas con contactos Cu(I)⋯Cu(I)

Los aspectos estructurales de las interacciones Cu(I)⋯Cu(I) apenas han sido abordados de modo sistemático en trabajos anteriores. Por este motivo y antes de abordar la discusión sobre las interacciones enlazantes Cu⋯Cu, se analizan los datos estructurales de que se dispone, para que sirvan de referente a la hora de comprobar las conclusiones que se obtengan del estudio teórico y tener alguna guía para construir los sistemas modelo adecuados para realizar los cálculos. A ese propósito se ha realizado una búsqueda en la CSD por compuestos que presenten un solo contacto intermolecular Cu⋯Cu entre 2.0 y 5.0 Å, obviando los que presentan más de un contacto Cu⋯Cu, así como aquellos con ligandos puente, ya que podrían imponer, por razones geométricas, distancias cortas metal-metal, enmascarando el efecto real de la interacción Cu⋯Cu (por ejemplo, en 1, 2, 7 y 8). También se ha realizado una búsqueda de contactos intramoleculares para compararlos con los intermoleculares. La distribución de distancias Cu-Cu en ambos casos se presenta en la FIGURA 5.3. Por último, se ha realizado una búsqueda adicional de complejos de Cu(I) definidos en la base de datos como tricoordinados, en que uno de los tres enlaces sea Cu⋯Cu, porque en ocasiones no se trata de un enlace sino de un contacto.

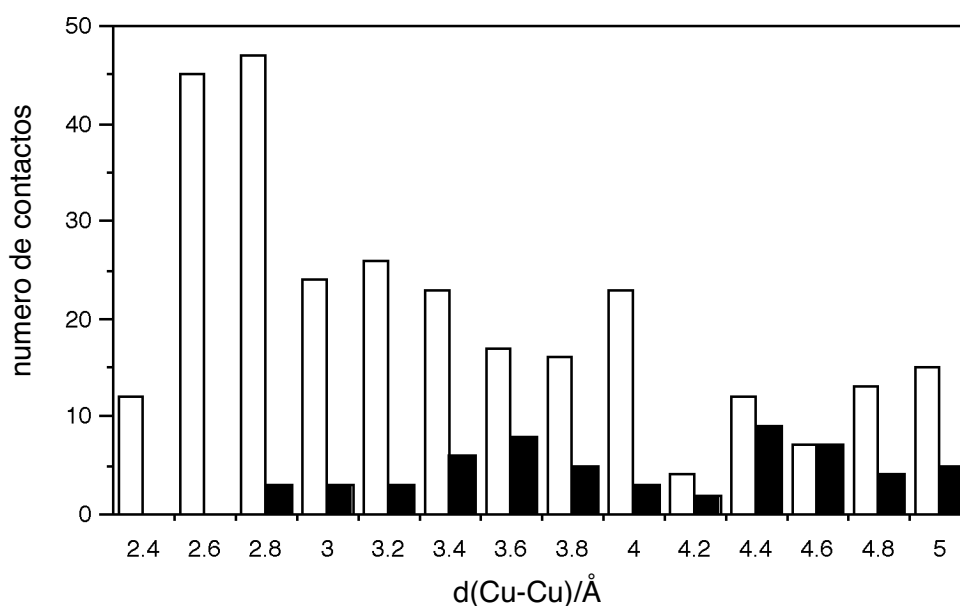


FIGURA 5.3. Distribución de distancias de los contactos intra (barras blancas) e intermoleculares (barras negras) Cu⋯Cu.

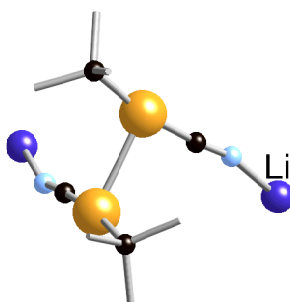


La distribución de contactos intramoleculares (FIGURA 5.3) empieza en 2.38 Å y tiene su máximo alrededor de 2.8 Å (comparar con la suma de radios de van der Waals, 2.80 Å<sup>[67]</sup>). Estos compuestos presentan una gran variedad de topologías: desde compuestos di- a polinucleares, algunos con unidades comunes, como por ejemplo las estructuras cíclicas obtenidas mediante ligandos puente poliatómicos pequeños (1), con forma de A (2), triángulos (8) o cuadrados (7) obtenidos con puentes monoatómicos, o estructuras más complejas de elevada nuclearidad, hasta el agregado Cu<sub>32</sub><sup>[68]</sup>. Para los sólidos inorgánicos también existe una gran variedad de motivos estructurales. Así, se pueden encontrar formas de A (1) en los aniones aislados [Cu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> de Na<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, en las cadenas de tipo zig-zag de BaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o en los cuadrados moleculares con ligandos oxo puente en LiCuO.

Los contactos intermoleculares presentan una distribución similar a la de los intramoleculares, pero en este caso la distancia más corta es 2.71 Å (comparar con 2.38 Å para los contactos intramoleculares), ligeramente por debajo de la suma de los radios de van der Waals. Este hecho sugiere que los contactos intermoleculares Cu...Cu se deben a interacciones atractivas entre los átomos de Cu. La distribución de contactos intermoleculares tiene un máximo alrededor de 3.6 Å y cae hasta un mínimo a 4.2 Å. Por este motivo, se centrará la atención en las estructuras con contactos cortos (TABLA 5.1), tomando como límite la distancia de 3.7 Å.

A la hora de describir los resultados del análisis de los contactos d<sup>10</sup>...d<sup>10</sup> de la base de datos, no se ha prestado atención a la carga neta de las moléculas que alojan los átomos de cobre. Como se verá más adelante, la carga neta de los fragmentos es determinante para definir la energética de la interacción intermolecular asociada a los contactos cortos Cu...Cu. En consecuencia, no existe ninguna razón para esperar que las características geométricas de los contactos Cu...Cu sean las mismas en los complejos neutros que en los cargados. Por esta razón, se han clasificado los contactos intermoleculares Cu...Cu más cortos que 3.7 Å en la TABLA 5.1 según la carga neta de los monómeros. Para referirnos a los ligandos aniónicos se va a emplear la letra X y para los ligandos neutros, L, de manera que la carga total de los fragmentos queda definida unívocamente a partir de la fórmula general, esto es, neutro [CuXL], aniónico [CuX<sub>2</sub>]<sup>-</sup> y catiónico [CuL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

En algunos casos, asignar la carga neta a un monómero no es trivial, especialmente en compuestos en los cuales un catión  $\text{Li}^+$  está junto a un ligando aniónico<sup>[69, 70]</sup>, como en el compuesto que se muestra en la FIGURA 5.4, y se puede elegir cómo se considera que está constituido el ligando: si consiste en la combinación de anión más catión o es sólo la parte aniónica, directamente enlazada al metal. Aquí se ha optado por lo segundo.



**FIGURA 5.4. Fragmento de la estructura cristalina del compuesto  $\text{Li}[\text{Cu}^t\text{Bu}(\text{CN})]$ , donde se muestra el catión  $\text{Li}^+$  enlazado al cianuro.**

Entonces, la clasificación de la TABLA 5.1 muestra que los contactos “cortos” (a menos de 3.0 Å) se dan en las familias catión-anión y neutro-neutro, pero no en los dímeros catión-catión (los contactos más cortos de cada uno de los grupos son 2.810 Å, 2.944 Å y 3.002 Å, respectivamente) mientras que, sorprendentemente, el contacto más corto de todos corresponde a un dímero anión-anión (2.713 Å), encontrado en una de las sales de  $\text{Li}^+$ .

A fin de obtener una perspectiva más amplia sobre la existencia de contactos cortos  $d^{10}\cdots d^{10}$  se han buscado contactos en estructuras cristalinas de complejos dicoordinados de otros iones  $d^{10}$ : Ni(0), Pd(0), Pt(0), Ag(I), Au(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II). Se ha restringido la búsqueda a contactos intermoleculares a menos de 4.0 Å, con sólo un contacto por átomo metálico. Para Ag(I), Au(I) y Hg(I) el contacto más corto se encontró a 2.96, 2.94 y 3.10 Å, respectivamente, pero no se ha encontrado ningún contacto de este tipo para Ni(0), Pd(0), Pt(0), Zn(II) ni Cd(II).

**TABLA 5.1. Datos estructurales experimentales de los compuestos con un solo contacto intermolecular Cu...Cu más corto que 3.7 Å. Las distancias se dan en Å y los ángulos en grados.**

Compuesto	Cu...Cu	X	L	$\tau$	Cu...X	$\beta$
<b>[CuL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[CuX<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (catión...anión)</b>						
rukhua	2.810	Cl	pyfc	85.5	3.579	176.9
sawxap	3.611	Cl	Me <sub>3</sub> py	89.0		180.0
<b>[CuXL]<sub>2</sub> (neutro...neutro)</b>						
vijmuw	2.944	Me <sub>2</sub> pz		61.1	3.368	173.5
	2.977			61.4	3.388	173.6
cadziq10	3.014	Cl	$\eta^1$ -tp	176.5	2.618	159.2
vusvua	3.070	Me <sub>3</sub> pz	Me <sub>3</sub> pz	60.3	3.495	173.8
kalkaj	3.362	Br	tmpip	180.0	3.762	173.7
				174.1	3.754	174.2
newqah	3.584	CR <sub>3</sub>	CR <sub>3</sub>	5.4	3.685	167.2
<b>[CuL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>]<sub>2</sub> (catión...catión)</b>						
pewyof	3.002		bpp	7.5	3.680	167.4
	3.292		RIm	45.7	3.688	173.3
	3.425			42.3	3.739	169.3
lefpan	3.466		Me <sub>2</sub> Im	0.0	3.658	179.1
capgef	3.483		pzMe	180.0	3.603	178.1
<b>[CuX<sub>2</sub>]<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (anión...anión)</b>						
nutbej	2.713	Bu, CN		85.6	3.203	169.0
	2.922			Cl	82.5	3.249
rixmeq	3.223	RCOO <sup>-</sup>		3.5	2.756	171.6
newqah	3.584	CR <sub>3</sub>		5.4	3.685	167.2

bpe = 1,2-bis(4-piridil)etileno; bpp = 1,3-bis(4-piridil)propano; RIm = imidazol substituido; nmIm = N-metilimidazol; pimp = fenilimino-trifenilfosforano-N; pyfc = 1,1'-bis(2-piridil) octametilferroceno; pzH = pirazol; pz<sup>-</sup> = pirazolato; tmpip = 2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidina; tp = tris(pirazolil)borato.

## 5.5. Naturaleza de las interacciones entre complejos de Cu(I)

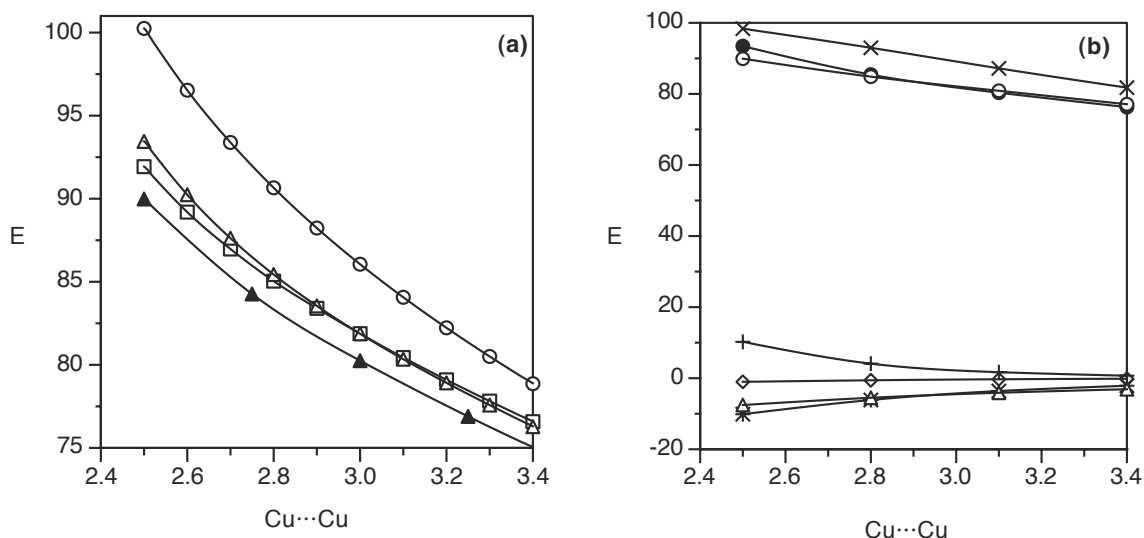
El análisis sistemático de las estructuras cristalinas que presentan contactos cortos Cu⋯Cu expuesto en el apartado anterior permite identificar la existencia de cuatro tipos de agregados bimoleculares: dímeros neutros  $[\text{CuXL}]_2$ , dímeros cargados  $\{[\text{CuL}_2]^+\}_2$  y  $\{[\text{CuX}_2]^- \}_2$  y los pares iónicos  $[\text{CuL}_2]^+ [\text{CuX}_2]^-$ . En esta sección se estudia la fuerza y naturaleza de las interacciones intermoleculares en estas cuatro familias de dímeros. Para ello se toman ejemplos representativos de cada grupo y se evalúa computacionalmente la dependencia de la energía de interacción con la distancia metal-metal.

Los compuestos seleccionados para el estudio son los siguientes:  $\{[\text{CuN}_2]^+\}_2$  como modelo de la familia catión⋯catión,  $[\text{Cu}(\text{N}_2)\text{Cl}]_2$  y  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  para representar los dímeros neutro⋯neutro,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{CuCl}_2]^-$  para el grupo anión⋯catión (par iónico) y  $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{CN})]^- \}_2$  para la familia anión⋯anión. Primero se optimiza la geometría de los monómeros con los distintos métodos de cálculo, que es lineal en todos los casos (ver Apéndice 5 para más detalles). Estas geometrías se mantienen congeladas en los cálculos de la energía de interacción de los dímeros a nivel HF, MP2 y B3LYP y también en el análisis IMPT de dichas curvas.

### 5.5.1. Dímeros catión⋯catión

Las curvas de la energía de interacción del dímero  $\{[\text{Cu}(\text{N}_2)_2]^+\}_2$  calculadas a nivel HF, MP2 y B3LYP se muestran en la FIGURA 5.5a. De acuerdo con lo publicado anteriormente para el dímero  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  <sup>[71,72]</sup>, la curva HF es repulsiva. Sin embargo, en este caso también lo es la curva MP2 (unas 80 kcal.mol<sup>-1</sup> a 3 Å), a pesar de que es unas 5 kcal.mol<sup>-1</sup> más estable que la curva HF. La curva B3LYP es prácticamente idéntica a la MP2. Si se emplea una base de mayor calidad (SDD/cc), los resultados obtenidos son esencialmente los mismos. Por lo tanto, se puede concluir con seguridad que en el caso del dímero  $\{[\text{Cu}(\text{N}_2)_2]^+\}_2$  la energía de correlación no es lo suficientemente grande como para compensar las otras componentes repulsivas de la energía de interacción, ya que no existe una interacción neta atractiva entre los dos monómeros. Este resultado contrasta con lo

encontrado anteriormente para el dímero  $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2\}^{[71,72]}$  (Ver Apartado 5.2.4), cuyos monómeros son neutros.



**FIGURA 5.5. a) Variación de la energía de interacción del dímero  $\{[\text{Cu}(\text{N}_2)_2]^+\}_2$  con la distancia Cu...Cu (Å), calculada a nivel HF (○), MP2 (Δ) y B3LYP (□) con la base LANL2/TZDP+ y a nivel MP2 con la base SDD/cc (▲). b) Descomposición IMPT de la energía de interacción en las componentes de repulsión e intercambio (+), electrostática (×), polarización (Δ), transferencia de carga (◇) y dispersión (\*). También se muestra la suma de las contribuciones IMPT (○) y la energía de interacción calculada a nivel MP2 con la base *all electron* (●). Todas las energías se dan en kcal.mol<sup>-1</sup>.**

El análisis IMPT de las componentes de la energía de interacción del dímero  $\{[\text{Cu}(\text{N}_2)_2]^+\}_2$  permite definir qué otras componentes, además del término de dispersión, son importantes de cara de determinar la forma de la curva. En la FIGURA 5.5b se representa el peso de cada componente en función de la distancia metal...metal, junto con la energía MP2 y la energía IMPT total ( $E_t$ ), que se obtiene sumando todas las componentes del cálculo IMPT (nótese la similitud entre ambas curvas). Una mirada a esta figura indica que la componente electrostática es, con diferencia, la componente dominante en todo el intervalo de distancias. Así, por ejemplo, cuando la distancia entre dos átomos de cobre es de 3.1 Å, la componente

electrostática (TABLA 5.2) vale 87.2 kcal.mol<sup>-1</sup>, mientras que el resto de componentes son atractivas y menores de 5 kcal.mol<sup>-1</sup>, exceptuando la componente de repulsión e intercambio. El término de dispersión es muy similar a la diferencia entre la energía MP2 y la energía HF, pero es casi 30 veces más pequeño que el término electrostático.

**TABLA 5.2. Valores de las componentes de la energía de interacción IMPT de los diferentes dímeros estudiados: repulsión e intercambio ( $E_{er}$ ), electrostática ( $E_{el}$ ), polarización ( $E_p$ ), transferencia de carga ( $E_{ct}$ ) y dispersión ( $E_{disp}$ ). Las distancias se dan en Å, las energías en kcal.mol<sup>-1</sup>.  $E_{total}$  es la suma de todas las componentes, y  $E_{MP2}$  es la energía de interacción MP2 calculada con la misma base *all electron*.  $E_{MP2(cc)}$  es la energía MP2 calculada con la base SDD/cc.**

Dímero	$r_{Cu\cdots Cu}$	$E_{er}$	$E_{el}$	$E_p$	$E_{ct}$	$E_{disp}$	$E_{total}$	$E_{MP2}$	$E_{MP2(cc)}$
$\{[Cu(N_2)_2]^+\}_2$	3.1	1.7	87.2	-4.1	-0.3	-3.1	81.4	80.3	79.9
$[Ni(N_2)_2]_2$	3.0	31.0	-19.9	-1.8	-1.6	-14.9	-7.2	-7.9	-9.3
$[CuCl(NH_3)]_2$	3.2	6.0	-3.4	-1.2	-0.5	-4.4	-3.5	-2.2	-3.1
$[Cu(NH_3)_2][CuCl_2]$	2.8	13.6	-80.3	-2.2	-1.0	-7.8	-77.7	-74.2	-82.9
$[CuBr(NH_3)]_2$	3.4	5.7	-3.7	-1.0	-0.4	-3.7	-3.2	-2.0	-
$[CuCl(PH_3)]_2$	3.4	3.9	-1.8	-1.1	-0.4	-5.0	-4.3	-2.8	-
$[CuBr(PH_3)]_2$	3.4	6.2	-3.5	-1.2	-0.5	-5.7	-4.7	-2.9	-
$\{[Cu(CH_3)CN]^{-}\}_2$	3.4	5.8	62.0	-2.6	-0.8	-5.2	59.2	65.5	63.6
$\{[Au(N_2)_2]^{2+}\}_2$	3.8	1.9	74.0	-3.0	-0.2	-3.1	69.7	71.4	-
$[AuCl(NH_3)]_2$	3.8	5.3	-3.6	-0.9	-0.3	-3.3	-3.3	-1.7	-

Cualitativamente, lo que estos números dicen es que cuando dos monómeros  $[\text{Cu}(\text{N}_2)_2]^+$  interactúan, se ven el uno al otro como cargas positivas. También es importante el hecho de que la repulsión coulombica entre dos cationes sobrepasa las contribuciones estabilizantes, que son pequeñas (principalmente polarización y dispersión). Esta conclusión, que pone énfasis en la importancia de la componente electrostática en los dímeros con distancias cortas  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ , fue ya propuesta por Poblet y Bénard para un par iónico de  $\text{Cu}(\text{I})$ <sup>[73]</sup>. Este resultado también explica por qué el método B3LYP da unos resultados muy parecidos a los MP2, dado que es bien conocido que cuando la energía de interacción está dominada por el término de dispersión, el método B3LYP y todos los otros funcionales de la densidad con corrección de gradiente, fallan a la hora de reproducir la forma precisa de la energía de interacción<sup>[74]</sup>.

De cara a comprobar si el carácter repulsivo de la interacción está asociado sólo a la carga total de los monómeros  $[\text{Cu}(\text{N}_2)_2]^+$ , se ha calculado la misma curva para los monómeros neutros isoelectrónicos  $[\text{Ni}(\text{N}_2)_2]$ . Como se muestra en la FIGURA 5.6a, la energía de interacción HF es todavía casi unas 10  $\text{kcal.mol}^{-1}$  repulsiva y el mínimo aparece alrededor de 2.7 Å, distancia a la que la energía de correlación es 16.7  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . Aunque no se muestre en la figura, la base *all electron* también reproduce este comportamiento de los métodos HF y MP2 para el níquel. La curva B3LYP es bastante menos estable, con un mínimo suave alrededor de 2.9 Å con una energía relativa de -2.0  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . La razón por la que la curva B3LYP es peor en este caso comparada con la MP2 es que el peso de la componente electrostática en la energía de interacción es menor, al tratarse de monómeros neutros.

La descomposición IMPT de la energía de interacción del dímero  $[\text{Ni}(\text{N}_2)_2]$  (FIGURA 5.6b) clarifica el porqué de las diferentes formas de la curva de la energía de interacción de los dímeros  $[\text{Cu}(\text{N}_2)_2]^+$  y  $[\text{Ni}(\text{N}_2)_2]$ . Mirando la FIGURA 5.6b o la TABLA 5.2 se puede ver que la diferencia principal entre ambos casos es la componente electrostática, que es estabilizante (-19.9  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) en  $[\text{Ni}(\text{N}_2)_2]$  pero repulsiva (87.2  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) en el dímero cargado  $[\text{Cu}(\text{N}_2)_2]^+$ . El término de repulsión e intercambio también es mayor en el dímero de níquel (31.0  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ), aunque tiene el mismo signo que en el de cobre (1.7  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ). Este término es siempre repulsivo porque está asociado principalmente a la repulsión de Pauling que sienten los electrones que ocupan una misma región del espacio. Esta

componente es compensada parcialmente por el término de dispersión ( $-14.9$  kcal.mol $^{-1}$ , muy cercano a la energía de correlación que se obtiene restando la energía HF a la energía MP2). El resto de términos son mucho más pequeños y no cambian demasiado al variar la distancia metal⋯metal, de manera que la estabilidad global del dímero proviene principalmente de las componentes electrostática y dispersiva (atractivos), que juntos sobrepasan el término de repulsión e intercambio (nótese que  $E_{er} > E_{disp}$ ).

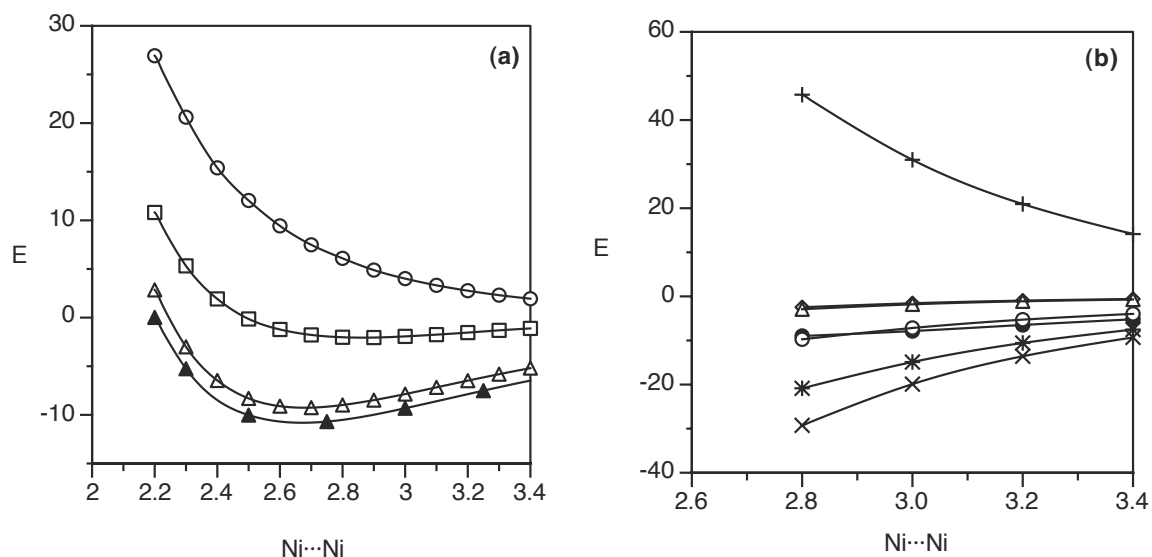


FIGURA 5.6. a) Variación de la energía de interacción del dímero  $[\text{Ni}(\text{N}_2)_2]_2$  con la distancia Ni⋯Ni (Å) calculada a nivel HF (○), MP2 ( $\Delta$ ) y B3LYP (□) con la base LANL2/TZDP+ y a nivel MP2 con la base SDD/cc ( $\blacktriangle$ ). b) Descomposición IMPT de la energía de interacción en las componentes de repulsión e intercambio (+), electrostática (x), polarización ( $\Delta$ ), transferencia de carga ( $\diamond$ ) y dispersión (\*). También se muestra la suma de las contribuciones IMPT (○) y la energía de interacción calculada a nivel MP2 con la base *all electron* ( $\bullet$ ). Todas las energías se dan en kcal.mol $^{-1}$ .



De estos resultados se pueden sacar dos conclusiones:

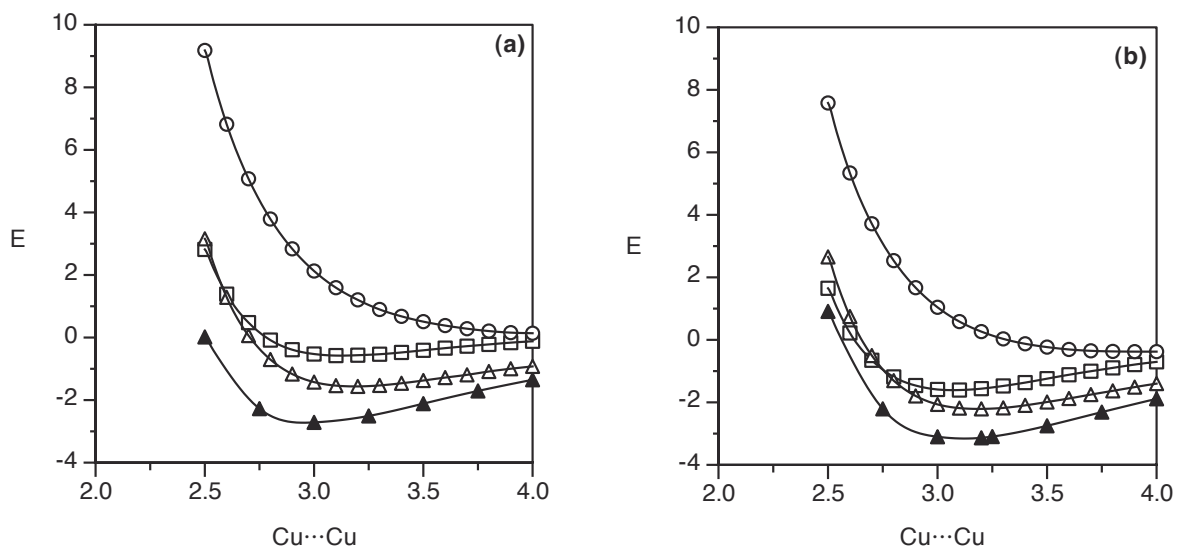
- a) El fuerte carácter repulsivo de la componente electrostática del dímero  $[[\text{Cu}(\text{N}_2)_2]^+]_2$  está asociado al carácter catiónico de cada monómero y domina sobre el término dispersivo.
- b) Cuando los dos monómeros son neutros, como ocurre en el dímero  $[\text{Ni}(\text{N}_2)_2]_2$ , la estabilidad del dímero está asociada a la suma de los términos electrostático y de dispersión y no sólo al de dispersión. Por lo tanto, incluso en los dímeros neutros es importante tener en cuenta el término electrostático a la hora de analizar la naturaleza de la energía de interacción.

### 5.5.2. Dímeros neutro...neutro

La naturaleza de la interacción entre dímeros neutros  $[\text{CuXL}]_2$  se estudia usando dos dímeros modelo:  $[\text{Cu}(\text{N}_2)\text{Cl}]_2$  y  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$ . En el primer caso el ligando neutro no tiene momento dipolar, mientras que en el segundo caso sí tiene momento dipolar neto y simula mejor las aminas substituidas, ligandos frecuentes en este tipo de complejos. En ambos modelos el átomo de cloro es el ligando aniónico que compensa la carga positiva del ion Cu(I), con lo cual resultan dos monómeros neutros. Las energías de interacción de estos dos dímeros calculadas a nivel HF, MP2 y B3LYP se muestran en la FIGURA 5.7 y presentan las mismas tendencias cualitativas: (a) alrededor de 3.2 Å hay un mínimo tanto a nivel MP2 como B3LYP, si bien la curva B3LYP es menos estable que la MP2 y (b) la curva HF no presenta ningún mínimo en el caso de  $[\text{Cu}(\text{N}_2)\text{Cl}]_2$ , pero uno muy suave para el dímero  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  (-0.4 kcal.mol<sup>-1</sup>) a distancias muy largas. La comparación de los resultados para ambos compuestos sugiere que las diferencias encontradas son debidas al mayor momento dipolar del amoníaco o a la posible existencia de interacciones intermoleculares Cl...NH<sub>3</sub> a larga distancia.

El análisis IMPT de la energía de interacción sólo ha sido realizado para el dímero  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$ . Como se puede ver en la TABLA 5.2, de modo análogo a lo que sucede en el caso del dímero neutro  $[\text{Ni}(\text{N}_2)_2]_2$ , es la combinación de las componentes electrostática y dispersiva lo que hace estable el dímero frente al término de intercambio y repulsión. El término de dispersión IMPT (-4.4

kcal.mol<sup>-1</sup>) es, una vez más, del orden de la diferencia de energía total MP2-HF (energía de correlación).

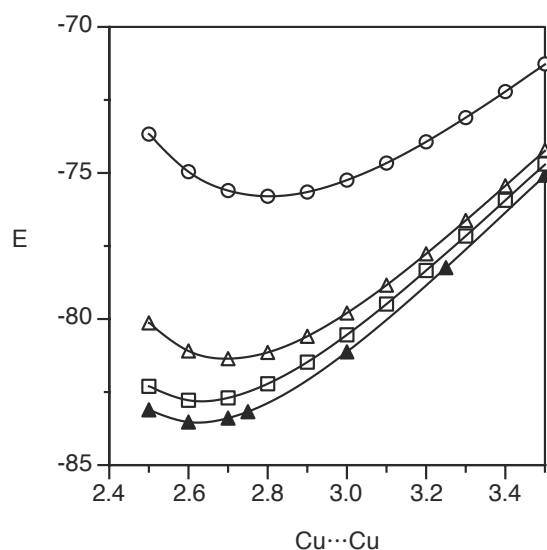


**FIGURA 5.7.** Variación de la energía de interacción (kcal.mol<sup>-1</sup>) con la distancia Cu...Cu (Å) de los dímeros (a)  $[\text{Cu}(\text{N}_2)\text{Cl}]_2$  y (b)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$ , calculada a nivel HF (○), MP2 (△) y B3LYP (□) con la base LANL2/TZDP+ y a nivel MP2 con la base SDD/cc (▲).

### 5.5.3. Pares catión⋯anión

La naturaleza de las interacciones en los pares iónicos se estudia mediante el dímero modelo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{CuCl}_2]^-$ . Con la geometría óptima de cada uno de los iones aislados, la dependencia de la energía de interacción con la distancia Cu...Cu en conformación alternada se dibuja en la FIGURA 5.8. Las curvas calculadas a nivel HF, MP2 y B3LYP tienen todas un mínimo. Las dos últimas son muy similares entre sí y tienen un mínimo alrededor de 2.6 Å, unos 0.2 Å más corto que la menor distancia Cu...Cu encontrada entre las estructuras experimentales de esta familia. El análisis IMPT de la energía de interacción a la distancia metal...metal de 2.8 Å (donde la suma de las componentes IMPT todavía es parecida a la energía de interacción MP2, ver TABLA 5.2) muestra que la componente dominante es la

electrostática. Esta componente es fuertemente atractiva y en este caso, unas siete veces mayor que la componente de repulsión e intercambio. El término de dispersión es el tercero en magnitud ( $-7.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), mayor que los términos de polarización y transferencia de carga y del orden de la diferencia de energía MP2-HF (energía de correlación). Por lo tanto, en términos cualitativos el presente análisis IMPT sugiere que la interacción  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \cdots [\text{CuCl}_2]^-$  puede describirse simplemente como la atracción electrostática entre una carga positiva y una negativa.

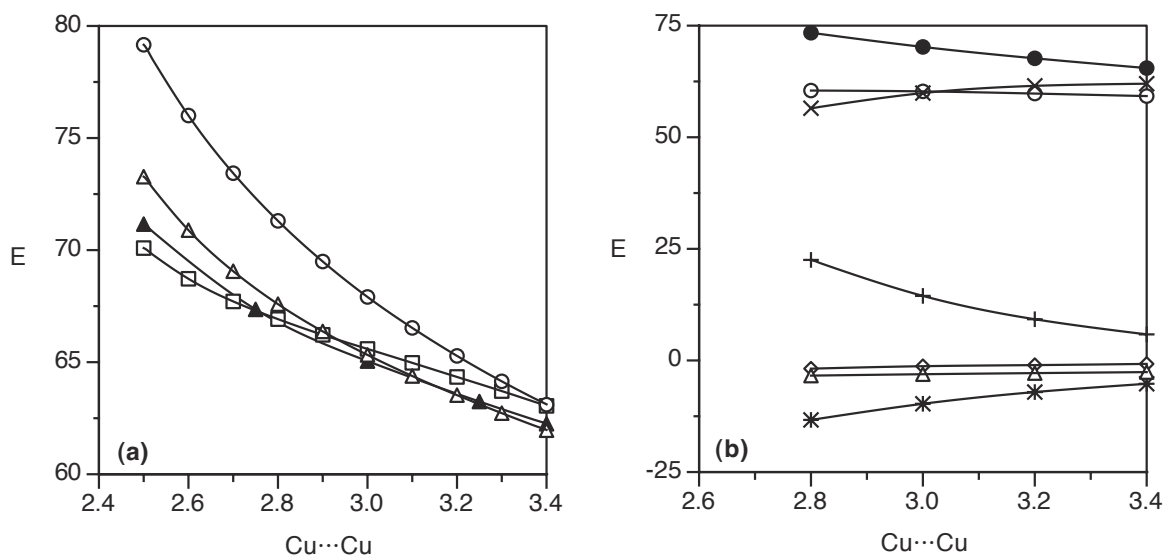


**FIGURA 5.8.** Variación de la energía de interacción ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) del dímico  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{CuCl}_2]^-$  con la distancia  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  (Å) calculada a nivel HF (○), MP2 (Δ) y B3LYP (□) con la base LANL2/TZDP+ y a nivel MP2 con la base SDD/cc (▲).

#### 5.5.4. Dímeros anión...anión

Se ha estudiado la naturaleza de las interacciones anión...anión empleando el dímico modelo  $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{CN})]^- \}_2$ , con los monómeros en su geometría óptima. Las curvas de la energía de interacción HF, MP2 y B3LYP tienen todas las mismas características (FIGURA 5.9) y muestran claramente la naturaleza repulsiva de la interacción intermolecular, independientemente del método de cálculo usado. El análisis IMPT de las componentes de la energía de interacción muestra que el

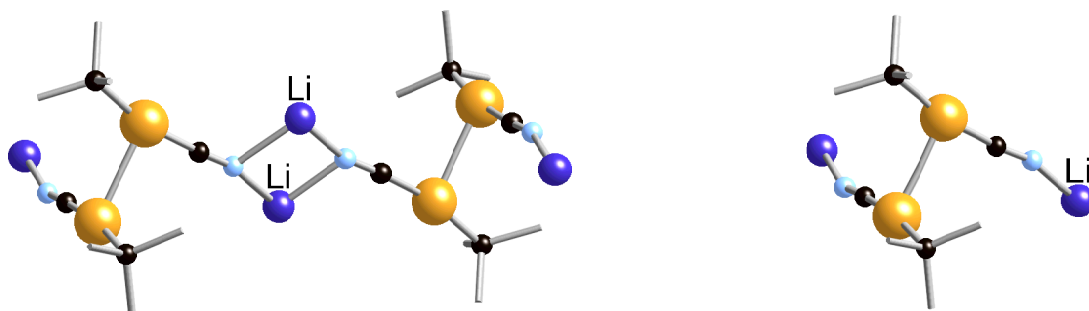
término dominante es el electrostático, repulsivo, que constituye el 95% de la energía de interacción. Así, la interacción entre dos monómeros aniónicos puede describirse prácticamente como la repulsión entre dos cargas negativas.



**FIGURA 5.9.** Variación de la energía de interacción del dímero  $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{CN})]_2\}$  con la distancia Cu⋯Cu (Å) calculada a nivel HF (○), MP2 (Δ) y B3LYP (□) con la base LANL2/TZDP+ y a nivel MP2 con la base SDD/cc (▲). b) Descomposición IMPT de la energía de interacción en las componentes de repulsión e intercambio (+), electrostática (X), polarización (Δ), transferencia de carga (◇) y dispersión (\*). También se muestra la suma de las contribuciones IMPT (○) y la energía de interacción calculada a nivel MP2 con la base *all electron* (●). Todas las energías se dan en kcal.mol<sup>-1</sup>.

Este resultado contrasta fuertemente con el hecho de que el dímero  $\{[\text{Cu}(\text{tBu})(\text{CN})]_2\}$  presenta el contacto intermolecular Cu⋯Cu más corto (TABLA 5.1). Se han realizado cálculos puntuales empleando la geometría experimental y substituyendo los grupos <sup>t</sup>Bu por grupos metilo, poniéndose de manifiesto que la interacción entre dos monómeros aniónicos es desestabilizante (66.2 kcal.mol<sup>-1</sup> a nivel MP2 con corrección de BSSE). Sin embargo, al añadir los cationes Li<sup>+</sup> más cercanos a los grupos ciano (FIGURA 5.10, derecha), el agregado  $\{\text{Li}^+\}_2\{[\text{Cu}(\text{tBu})(\text{CN})]_2\}$  es 230 kcal.mol<sup>-1</sup> más estable que los monómeros

independientes, un orden de magnitud similar al encontrado en muchos otros compuestos iónicos para agregados del mismo tipo<sup>[75, 76]</sup>.



**FIGURA 5.10.** Dibujo de la estructura cristalina de  $\text{Li}[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Bu}(\text{CN})]$  (izquierda) que muestra los contactos  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  en los dímeros y la conexión entre dímeros vecinos mediante iones  $\text{Li}^+$ . También se muestra el dímero neutro que contiene un ion  $\text{Li}^+$  por átomo de cobre, discutido en el texto (derecha).

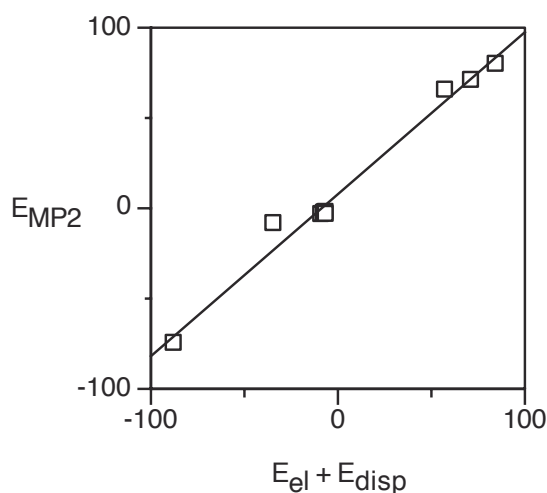
### 5.5.5. Otros dímeros

Se ha extendido el análisis IMPT a otros dímeros con contactos  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  y  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  para comprobar la validez de las conclusiones anteriores para otros metales y ligandos (TABLA 5.2). En todos los casos, los resultados son coherentes con lo expuesto en los apartados anteriores, siendo el término electrostático la componente de la energía dominante cuando interactúan dos especies cargadas y en el caso de los dímeros neutros, dos componentes, la electrostática y la dispersiva, son las que tienen mayor peso en la energía de interacción.

## 5.6. Visión general de las interacciones $\text{Cu}(\text{I})\cdots\text{Cu}(\text{I})$

Los resultados obtenidos para los diferentes dímeros estudiados hasta ahora se pueden resumir de la siguiente manera:

- a) La suma de las componentes del análisis IMPT difiere menos de 2 kcal.mol<sup>-1</sup> de la energía de interacción MP2, luego es un método adecuado para estudiar la naturaleza de estas interacciones.
- b) Existe un paralelismo entre la energía de interacción neta y el término electrostático, de manera que las interacciones entre iones del mismo signo es fuertemente repulsiva, mientras que la interacción entre dímeros de cargas de signo opuesto es fuertemente atractiva.
- c) Incluso para dímeros de monómeros neutros, la interacción coulombica es tan importante o más que la componente de dispersión
- d) La dispersión es un término siempre atractivo, pero en la mayoría de los casos no es lo suficientemente grande como para compensar el término de repulsión e intercambio.
- e) Los términos de polarización y de transferencia de carga siempre son atractivos, pero menores que la dispersión.
- f) El carácter neto de la interacción siempre se puede reproducir combinando los términos electrostático y dispersivo. Este punto se ilustra en la FIGURA 5.11, donde la energía de interacción MP2 para todos los dímeros de la TABLA 5.2 presenta una excelente correlación con la suma de las componentes electrostática y dispersiva.



**FIGURA 5.11. Relación entre la suma de los términos electrostático y dispersivo del análisis IMPT y la energía de interacción MP2. Todas las energías se dan en kcal.mol<sup>-1</sup>.**

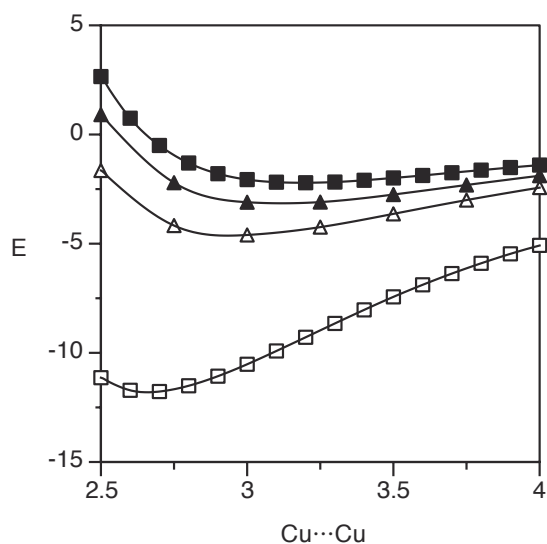
- g) La conclusión principal que aporta el análisis conjunto de la energía de interacción a nivel IMPT y MP2 es que no todas las interacciones asociadas a distancias cortas Cu...Cu son de la misma naturaleza, tal como ha sido considerado hasta ahora. La naturaleza y la importancia relativa de las componentes de la energía de interacción cambia fuertemente con la carga de los fragmentos. Por esto se hace necesario clasificar dichas interacciones en subgrupos de acuerdo con la carga de los monómeros. Dado que la interacción entre moléculas cargadas del mismo signo es repulsiva, sus dímeros sólo pueden existir en fase condensada debido a la interacción con los contraiones de la estructura cristalina, no propiamente por la interacción Cu...Cu, como viene siendo asumido hasta ahora. Por la misma razón, puede existir un agregado de partículas del mismo signo en disolución, debido al efecto atractivo del disolvente, que podría ser lo suficientemente fuerte como para crear un agregado estable<sup>[77]</sup> (ver Capítulo 6).
- h) El funcional de la densidad B3LYP reproduce las curvas MP2 en los dímeros en los que la componente electrostática es la dominante, pero falla en los casos en que la componente dispersiva es importante.

Los resultados de este trabajo son coherentes con los presentados por Poblet y colaboradores para un par iónico concreto<sup>[73]</sup>, así como con análisis LMP2 publicados anteriormente<sup>[52, 53]</sup> (en relación con los cálculos LMP2, se debe notar que aunque algunos términos tienen el mismo nombre, las metodologías IMPT y LMP2 se basan en aproximaciones diferentes, de manera que estos términos no tienen por qué representar la misma magnitud física).

La combinación de las diferentes contribuciones y su dependencia con la distancia intermolecular (ver por ejemplo la FIGURA 5.5) podría explicar por qué no existe ninguna correlación entre la distancia experimental y la electronegatividad del ligando X en las series  $[\text{AuX}(\text{PMe}_2\text{Ph})]_2$  y  $[\text{AuX}(\text{CN}^t\text{Bu})]_2$ , tal como han observado Schmidbaur y colaboradores<sup>[4]</sup>. Así, al variar los ligandos en la serie  $[\text{CuX}(\text{EH}_3)]_2$  (X = Cl, Br; E = N, P), se observa que el término de dispersión es más estabilizante al disminuir la electronegatividad de los átomos donadores (TABLA 5.2). Los términos coulombico y de repulsión e intercambio también son sensibles a la naturaleza de los ligandos, mientras que el término de transferencia de carga y el

de polarización prácticamente no cambian. Se debe comentar que en los estudios teóricos anteriores a éste, los monómeros interaccionantes se habían mantenido perpendiculares uno respecto al otro con el fin de minimizar la interacción electrostática. No obstante, los resultados aquí presentados indican que estas interacciones todavía son las responsables de la mayor parte de la energía de interacción intermolecular.

Se ha comprobado que las conclusiones anteriores son independientes del método y de la base empleados. Así, se ha recalculado la energía de interacción a nivel MP2 del dímero neutro  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  con una base más extensa, concretamente la base *correlation-consistent* de Hermann y colaboradores<sup>[61]</sup>, diseñada para minimizar el error de superposición de base (BSSE). Como se puede ver en la FIGURA 5.12, los valores obtenidos con esta nueva base, una vez corregidos por el BSSE (triángulos negros), difieren en menos de 1 kcal.mol<sup>-1</sup> respecto a los calculados con la base LanL2/TZDP+ (cuadrados negros) y ambas presentan un mínimo a distancias Cu···Cu similares.



**FIGURA 5.12.** Curvas de la energía de interacción del dímero neutro  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  obtenidas a nivel MP2 con las bases LanL2/TZDP+ (cuadrados) y una base *correlation-consistent* (triángulos, ver texto para más detalles), con el BSSE corregido (símbolos negros) y sin corregir (símbolos blancos).



El parecido entre ambas curvas permite afirmar que la base LanL2/TZDP+ es suficientemente flexible para evaluar con precisión la energía de interacción entre estos complejos<sup>[78-80]</sup>. Por otra parte, en el caso de dímeros iónicos la magnitud del BSSE asociado a cálculos MP2 es muy parecida a la de los cálculos HF, esto es, mucho más pequeña que en los cálculos para interacciones entre dímeros neutros<sup>[81]</sup>.

La independencia de los resultados respecto al método empleado se ha evaluado mirando la convergencia de los resultados MP2 con los valores MP3 y MP4 y también calculando la energía de interacción a nivel CCSD(T) para los dímeros  $[\text{Cu}(\text{N}_2)_2]^+_{2,}$   $[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{CN})]^-_{2,}$   $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  y  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{CuCl}_2]^-$ , prototipos de las interacciones entre monómeros cargados del mismo signo, neutros y cargados de diferente signo, respectivamente. Tal como se puede apreciar en la FIGURA 5.13, todos los métodos dan valores de la energía de interacción similares. Las series MPn presentan oscilaciones pequeñas y la energía de interacción CCSD(T) es ligeramente más estabilizante que la MP2 (0.7, 0.01, 0.5 y 0.8 kcal.mol<sup>-1</sup> en cada uno de los dímeros nombrados anteriormente). De entre todos los métodos considerados, MP2 es el que da la diferencia más pequeña respecto a la energía de interacción calculada a nivel CCSD(T).

En los cálculos realizados se ha calculado la energía de interacción entre complejos de Cu(I) dicoordinado orientados perpendicularmente uno respecto al otro ( $\tau = 90^\circ$ , ver 6) para minimizar la interacción entre los ligandos. Sin embargo, visto el papel que tiene la carga de los ligandos en la energética de la interacción entre los monómeros, surge una cuestión: ¿qué parte de la energía de interacción del dímero puede atribuirse *únicamente* a la interacción entre los átomos de cobre? En este estudio se ha demostrado que la naturaleza de la energía de interacción del dímero está dominada por la combinación de los términos electrostático y dispersivo. Un estudio previo ha mostrado que sólo el 40% de la componente dispersiva se puede asociar a la interacción Cu...Cu<sup>[53]</sup>. Tan sólo mediante un modelo simple de cargas puntuales, en que las cargas de cada uno de los átomos se han tomado del análisis de la población de Mulliken para los monómeros aislados (método HF, base LanL2/TZDP+), también se puede ver cómo la energía de interacción electrostática total es el resultado de una compleja interrelación entre las interacciones Cu...Cu, Cu...ligando y ligando...ligando, no todas del

mismo signo. Además, la componente Cu⋯Cu electrostática no es la dominante (TABLA 5.3). Los números obtenidos son simples indicativos de tendencias, aunque su suma es cercana al valor de la componente electrostática del análisis IMPT,  $E_{el}(\text{IMPT})$ .

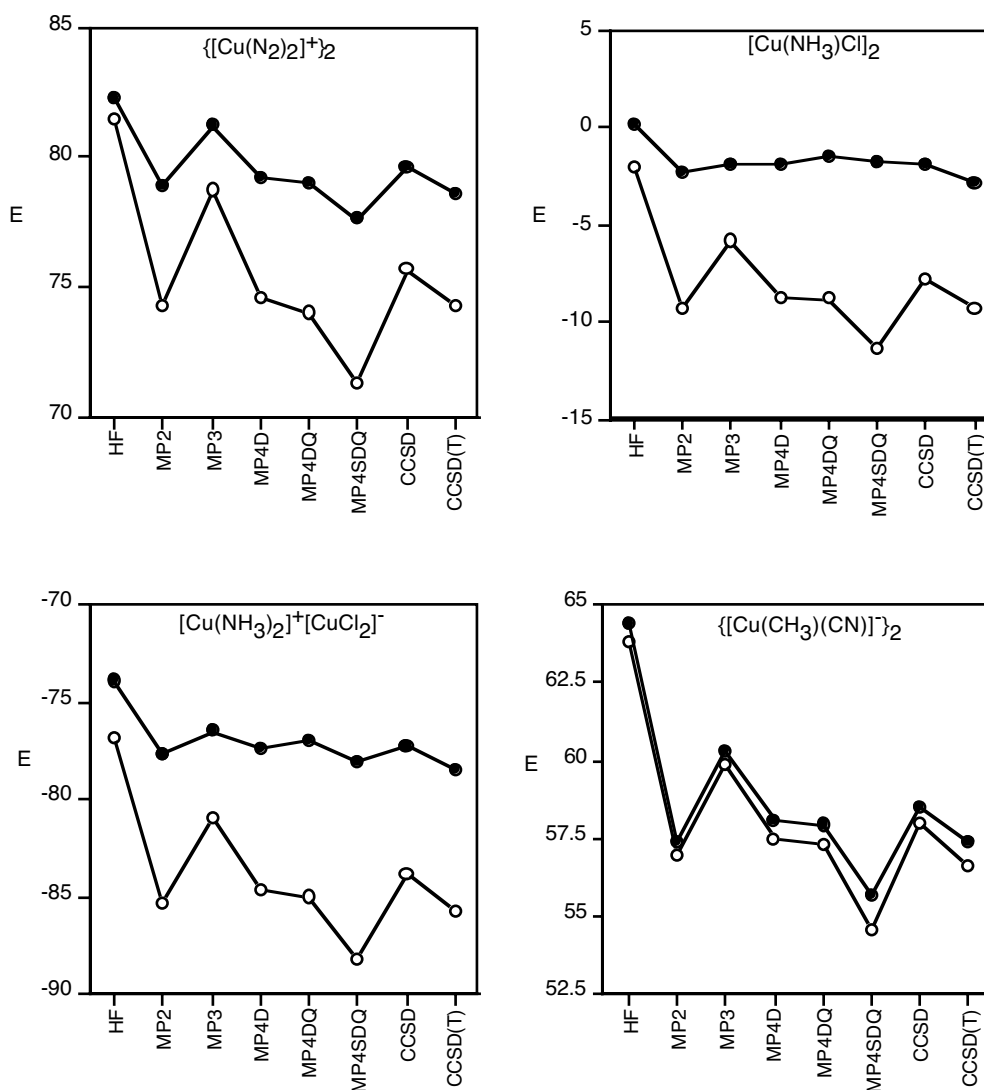


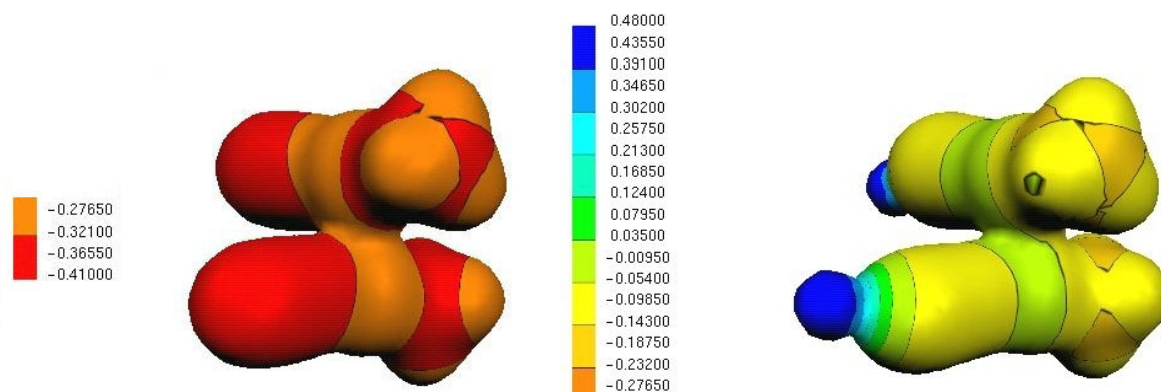
FIGURA 5.13. Energía de interacción (en kcal.mol<sup>-1</sup>) para los dímeros  $\{[\text{Cu}(\text{N}_2)_2]^+\}_2$ ,  $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{CN})]\}_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  y  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{CuCl}_2]^-$ , a la distancia Cu⋯Cu de 3.2 Å, calculada a nivel HF, MP2, MP3, MP4D, MP4DQ, MP4SDQ, CCSD y CCSD(T). Las curvas con símbolos negros son los valores de la energía con el BSSE corregido y las curvas con los símbolos blancos son los valores de la energía de interacción sin corregir el BSSE.

**TABLA 5.3. Análisis cualitativo de la energía de interacción electrostática, descompuesta en términos de la interacción entre los átomos de cobre (Cu...Cu), los átomos de cobre y los ligandos (Cu...L, siendo L ligandos neutros o aniónicos, indistintamente) y la interacción entre los ligandos (L...L). Todos los valores se dan en kcal.mol<sup>-1</sup>.**

	Cu...Cu	Cu...L	L...L	Suma	E <sub>el</sub> (IMPT)
$\{[\text{Cu}(\text{N}_2)_2]^+\}_2$	46.2	28.4	5.2	79.9	81.8
$[\text{CuCl}(\text{NH}_3)]_2$	6.9	-14.2	7.3	0.0	-2.2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{CuCl}_2]^-$	23.9	-70.1	-22.2	-68.4	-69.6
$\{[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{CN})]^- \}_2$	13.1	-83.1	135.8	65.8	62.0
$[\text{Ni}(\text{N}_2)_2]_2$	0.3	-0.4	0.2	0.1	-9.3

El análisis de Bader de la densidad electrónica del dímero  $\{[\text{Cu}(\text{CN})(\text{CH}_3)]^-\}_2$  en la geometría encontrada en su estructura cristalina (FIGURA 5.14 izquierda) muestra la presencia de un punto crítico de enlace (3,-1) entre los átomos de cobre, sugiriendo la existencia de un enlace Cu...Cu entre los fragmentos. Sin embargo, cabe preguntarse si es adecuado hablar de enlaces Cu...Cu en esta situación, porque implica que se está asociando la energía de interacción del dímero a la interacción enlazante Cu...Cu, tal y como se viene haciendo hasta la fecha. ¿Se puede seguir hablando de enlaces Cu...Cu en estos complejos?

Si se quiere responder con precisión a la pregunta anterior se debe recordar el concepto de enlace. De acuerdo con Pauling, "hay un enlace químico entre dos átomos o grupos de átomos en el caso de que las fuerzas que actúan entre ellos sean tales que lleven a la formación de un agregado con suficiente estabilidad como para que sea conveniente para el químico considerarlo una especie molecular independiente" <sup>[82]</sup>. Basándose en el criterio energético, los resultados que se presentan aquí indican que los agregados bimoleculares formados por dos complejos de metales d<sup>10</sup> dicoordinados podrían corresponder a uno de estos dos casos: (a) agregados estables CuX<sup>1</sup>Y<sup>1</sup>-CuX<sup>2</sup>Y<sup>2</sup> del tipo neutro-neutro y par iónico y (b) agregados inestables CuX<sup>1</sup>Y<sup>1</sup>-CuX<sup>2</sup>Y<sup>2</sup> del tipo anión-anión y catión-catión.



**FIGURA 5.14.** Mapa de la densidad electrónica (superficie de isodensidad de 0.05 u. a.) de los dímeros  $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{CN})]\}_2$  (izquierda) y  $\{\text{Li}^+\}_2 \{[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{CN})]\}_2$  (derecha) donde se ha proyectado el mapa de energía electrostática (ver la barra de la izquierda para el convenio de colores). El punto crítico de enlace (3, -1) está situado en la región donde las densidades de los dos fragmentos se solapan, enlazando los dos átomos. El átomo de litio en el dímérico de la derecha está en la zona azul.

El primer caso es coherente con la definición de Pauling de enlace químico. Por lo tanto, si bien la estabilidad del agregado bimolecular es debida en su mayor parte a interacciones Cu⋯ligando, en este caso se puede continuar hablando de *enlace Cu⋯Cu*, aunque teniendo en cuenta que la mayor parte de la energía de enlace no proviene de la interacción entre los átomos de cobre. Esta convención para nombrar los enlaces es la que se emplea habitualmente en otras situaciones de enlace intermolecular, en las que la interacción entre los átomos implicados en el enlace no es siempre la dominante. Por ejemplo, mediante cálculos DMA (*Distributed Multipole Analysis*) a cuarto orden para el enlace de hidrógeno entre moléculas de agua, se ve que la interacción electrostática entre los átomos OH⋯O no es igual a la energía de interacción electrostática total entre los fragmentos, pero se sigue hablando igualmente de enlace de hidrógeno.

En el segundo caso, los fragmentos no son estables energéticamente, por lo que según la definición de Pauling no se podría hablar de enlace Cu⋯Cu, sino que estos dímeros se encuentran en agregados mayores debido a fuerzas externas, por ejemplo, por la presencia de contraiones. Esto es lo que ocurre en cristales iónicos en los que hay presentes fragmentos  $\text{CuXY}^{n+/n-}$ . Así, tal como ha sido discutido

más arriba, el dímero  $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{CN})]^{-}\}_2$  es energéticamente inestable aislado, pero se convierte en estable cuando se añaden dos cationes  $\text{Li}^+$  a la geometría que presenta en la estructura cristalina. En consecuencia, en el agregado  $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{CN})]^{-}\}_2 \cdots \{\text{Li}^+\}_2$ , las interacciones  $[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{CN})]^{-} \cdots \text{Li}^+$  son las que fuerzan a los dos aniones a estar cerca uno del otro, incluso a distancias más cortas que las que existen entre fragmentos neutros y a pesar de la naturaleza fuertemente repulsiva de la interacción anión $\cdots$ anión. De este modo, la interacción anión $\cdots$ cación acerca los dos aniones y sus orbitales se ven obligados a interactuar. Por esto, en este caso también son vigentes los diagramas de orbitales que se aplican en el caso neutro $\cdots$ neutro (por ejemplo, FIGURA 5.2) y tienen las mismas propiedades electrónicas (por ejemplo, luminiscencia). Sin embargo, aunque presentan las principales propiedades de un enlace, no es adecuado referirse a la interacción entre fragmentos  $\text{CuXY}^{n+/n-}$  como enlaces  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ , sino que se deberían llamar *enlaces  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  mediados por el contraión*, remarcando el origen supramolecular del enlace. Estos enlaces  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  mediados por el contraión tienen propiedades electrónicas similares a las de los enlaces  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  y por este motivo se consideran como tales, a menos que se lleve a cabo un análisis de las componentes de la energía de interacción entre los dos fragmentos. Así, por ejemplo, además de la ya mencionada similitud entre el diagrama de orbitales moleculares para la interacción, el punto crítico de enlace (3, -1) entre los átomos de cobre aparece tanto en el agregado  $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{CN})]^{-}\}_2 \cdots \{\text{Li}^+\}_2$  como en el dianiónico  $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{CN})]^{-}\}_2$ , donde los monómeros aniónicos están colocados a la misma geometría que en el dímero con contraiones (FIGURA 5.14).

## 5.7. Conclusiones

a) Mediante cálculos HF y MP2 en sistemas modelo representativos de los diferentes casos presentes en las estructuras cristalinas, se ha visto que la naturaleza de las interacciones entre monómeros de Cu(I) dicoordinado es fuertemente dependiente de la carga neta de las especies que interactúan. Un análisis IMPT de la energía de interacción revela que la componente electrostática de la energía de interacción es el término dominante en la interacción cuando ambos dímeros están cargados y, en todos los casos, es la combinación de las

componentes electrostática y dispersiva la que reproduce la forma de la energía de interacción total, no sólo la dispersiva. Estos resultados son consistentes con indicaciones previas de la importancia de la contribución coulombica en la interacción entre complejos iónicos (por ejemplo, el trabajo de Poblet y Bénard <sup>[73]</sup>). El funcional B3LYP reproduce a grandes rasgos la forma y estabilidad de las curvas MP2 en los casos en que la componente electrostática de la interacción es importante.

b) De modo coherente con la naturaleza electrostática y dispersiva de la interacción, los dímeros formados por monómeros cargados con el mismo signo son energéticamente inestables. Dado que la estabilidad energética es una condición esencial para la presencia de un enlace entre dos fragmentos, no se puede hablar de la existencia de ningún enlace entre dichos fragmentos. El análisis que se presenta aquí muestra que la existencia de agregados bimoleculares anión $\cdots$ anión y catión $\cdots$ catión se debe a la presencia de contraiones, de modo que la interacción anión $\cdots$ catión compensa con creces las interacciones anión $\cdots$ anión y catión $\cdots$ catión, forzándolos a permanecer próximos uno del otro. Este hecho permite el solapamiento entre orbitales de los dos fragmentos, de manera que en estos agregados bimoleculares cargados tiene lugar la misma interacción orbital y el desdoblamiento energético habitual cuando dos fragmentos interactúan para generar un enlace.

c) Los dímeros que presentan interacciones  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  estables energéticamente están formados por fragmentos neutros o de cargas opuestas, de modo que es adecuado hablar de enlace entre los fragmentos del agregado. El análisis detallado de la energía de interacción en este caso indica que sólo una parte de la energía proviene de la interacción  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  propiamente dicha, mientras que una parte importante de esta energía proviene de las interacciones  $\text{Cu}\cdots$ ligando. A pesar de esto, se propone que en este caso se continúe hablando de enlaces  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ , pero teniendo en cuenta cuál es la estructura energética de este enlace.

## 5.8. Referencias

1. M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098.
2. P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
3. A. Grohmann, H. Schmidbaur, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, J.L. Wardell (editor) Vol. 3, Oxford: Pergamon, 1995.
4. T. Mathieson, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3881.
5. H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11.
6. F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, H. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544.
7. A. Byström, L. Evers, *Acta Chem. Scand.* **1950**, *4*, 613.
8. M. Jansen, M. Bortz, K. Heiderbrecht, *J. Less Common Metals*, **1990**, *161*, 175.
9. J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Lagunas, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3748.
10. J. Vicente, M. T. Chicote, I. Saura-Llamas, M. C. Lagunas, M. C. Ramírez de Arellano, P. González-Herrero, M. D. Abrisqueta, R. Guerrero, *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro y P. R. Raithby (editores), Vol. 1, Wiley-VCH: New York, 1999.
11. O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro y P. R. Raithby (editores), Vol. 1, Wiley-VCH: New York, 1999.
12. M. Freytag, P. J. Jones, *Chem. Commun.* **2000**, 277.
13. B. Ahrens, P. G. Jones, A. K. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1103.
14. M. John, C. Auel, C. Behrens, M. Marsch, K. Harms, F. Basolo, R. M. Gschwind, P. R. Rajamohanan, G. Boche, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3060.
15. L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, M. C. Grossel, M. P. Brown, C. D. Nelson, A. Yavari, E. Kallas, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1955.
16. W. Bensch, M. Prelati, W. J. Ludwig, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1762.
17. O. W. Howarth, G. G. Morgan, V. McKee, J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2097.
18. J. Zank, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 415.
19. C. M. Che, Z. Mao, V. M. Miskowski, M. C. Tse, C. K. Chan, K. K. Cheung, D. L. Phillips, K. H. Leung, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4084.
20. M. Wachhold, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4178.
21. M. S. Lüth, E. Freisinger, F. Glahe, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1988**, *37*, 5044.
22. A. A. Palacios, G. Aullón, P. Alemany, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3166.

23. N. L. Pickett, O. Just, D. G. Van Derver, W. S. Rees Jr., *Acta Cryst. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, C56, 412.
24. D. M. Blake, C. J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5359.
25. M. Bénard, U. Bodensieck, P. Braunstein, M. Knorr, M. Strampfer, C. Strohmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 2758.
26. S. Wang, J. P. Fackler Jr., *Organometallics* **1988**, 7, 2415.
27. M. Contel, J. Garrido, M. C. Gimeno, M. Laguna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1083.
28. R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3101.
29. O. Crespo, A. Laguna, E. J. Fernández, J. M. López de Luzurriaga, P. G. Jones, M. Teichert, M. Monge, P. Pyykkö, N. Runeberg, M. Schütz, H. J. Werner, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4786.
30. K. Yoon, G. Parkin, *Polyhedron* **1995**, 14, 811.
31. H.-R. C. Jaw, M. M. Savas, R. D. Rogers, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1028.
32. N. E. Brese, M. O'Keeffe, B. L. Ramakrishna, R. B. V. Dreele, *J. Solid State Chem.* **1990**, 89, 184.
33. K.-H. Leung, D. L. Phillips, M.-C. Tse, M.-C. Che, V. M. Miskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4799.
34. M. A. Omary, T. R. Webb, Z. Assefa, G. E. Shankle, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1380.
35. D. E. Harwell, M. D. Mortimer, C. B. Knobler, F. A. L. Anet, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2679.
36. H. Schmidbaur, W. Graf, G. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 417.
37. R. Narayanaswamy, M. A. Young, E. Parkhurst, M. Ouellette, M. E. Kerr, D. M. Ho, R. C. Elder, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2506.
38. S. S. Tang, C.-P. Chang, I. J. B. Lin, L.-S. Liou, J.-C. Wang, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2294.
39. J. M. Forward, J.P. Fackler Jr., Z. Assefa, *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*, M. Roundhill, J. P. Fackler, Jr. (editores), Plenum, 1998.
40. G. A. Bowmaker, *Gold: Progress on Chemistry, Biochemistry and Technology*, H. Schmidbaur (editor), J. Wiley: New York, 1999.
41. R. F. Ziolo, S. Lipton, Z. Dori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1124.
42. W. B. Jones, J. Yuan, R. Narayanaswamy, M. A. Young, R. C. Elder, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1996.
43. C. King, M. N. I. Khan, R. J. Staples, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3236.



44. W. E. van Zyl, J. M. López de Luzuriaga, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3236.
45. V. W.-W. Yam, C.-K. Li, C.-L. Chan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2857.
46. P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187.
47. Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 749.
48. J. Li, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 586.
49. P. Pyykkö, Y. Shao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 604.
50. P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451.
51. P. Pyykkö, F. Mendizábal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1458.
52. N. Runeberg, M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7210.
53. L. Magnko, M. Schweizer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1006.
54. H. L. Hermann, G. Boche, P. Schwerdtfeger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5333.
55. E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany, R. A. Evarestov, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 7189.
56. A. Buljan, P. Alemany, E. Ruiz, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8060.
57. F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, *8*, 31.
58. C. Møller, M. S. Plesset, *J. Chem. Phys.*, **1934**, *46*, 618.
59. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
60. *Gaussian 98, Revision A.11*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle y J. A. Pople, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA. 2001.
61. I. C. Hayes, A. J. Stone, *J. Mol. Phys.* **1984**, *53*, 83.
62. A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Clarendon Press: Oxford, 1996.
63. T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
64. M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866.
65. A. Schaefer, H. Horn, R. J. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.

66. S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
67. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
68. R. Ahlrichs, J. Besinger, A. Eichhofer, D. Fenske, A. Gbureck, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3929.
69. A. Muller, B. Neumuller, K. Dehnicke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *36*, 2350.
70. G. Boche, F. Bosold, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1684.
71. X.-Y. Liu, F. Mota, P. Alemany, J. J. Novoa, S. Alvarez, *Chem. Commun.* **1998**, 1149.
72. M. A. Carvajal, X.-Y. Liu, P. Alemany, J. J. Novoa, S. Alvarez, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *86*, 100.
73. J. M. Poblet, M. Bénard, *Chem. Commun.* **1998**, 1179.
74. S. Krystyan, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 175.
75. D. Braga, E. D'Oria, F. Mota, J. J. Novoa, C. Rovira, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1163.
76. D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, F. Mota, C. Rovira, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4536.
77. M. A. Carvajal, S. Alvarez, J. J. Novoa, pendiente de publicación.
78. J. J. Novoa, M. Planas, C. Rovira, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 33.
79. J. J. Novoa, M. Planas, M.-H. Whangbo, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *225*, 240.
80. F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873.
81. D. Braga, F. Grepioni, E. Tagliavini, J. J. Novoa, *New J. Chem.* **1998**, 755.
82. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3ª edición, Cornell University Press: Ithaca, N. Y. 1960.

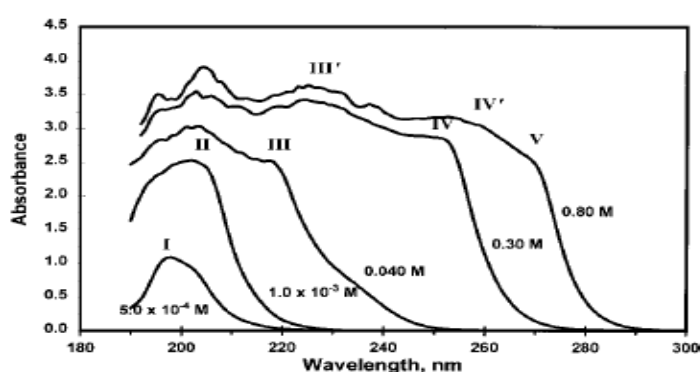
## **CAPÍTULO 6**

---

**Interacciones  $\text{Ag}(d^{10})\cdots\text{Ag}(d^{10})$  en soluciones  
acuosas de  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$**

## 6.1. Introducción

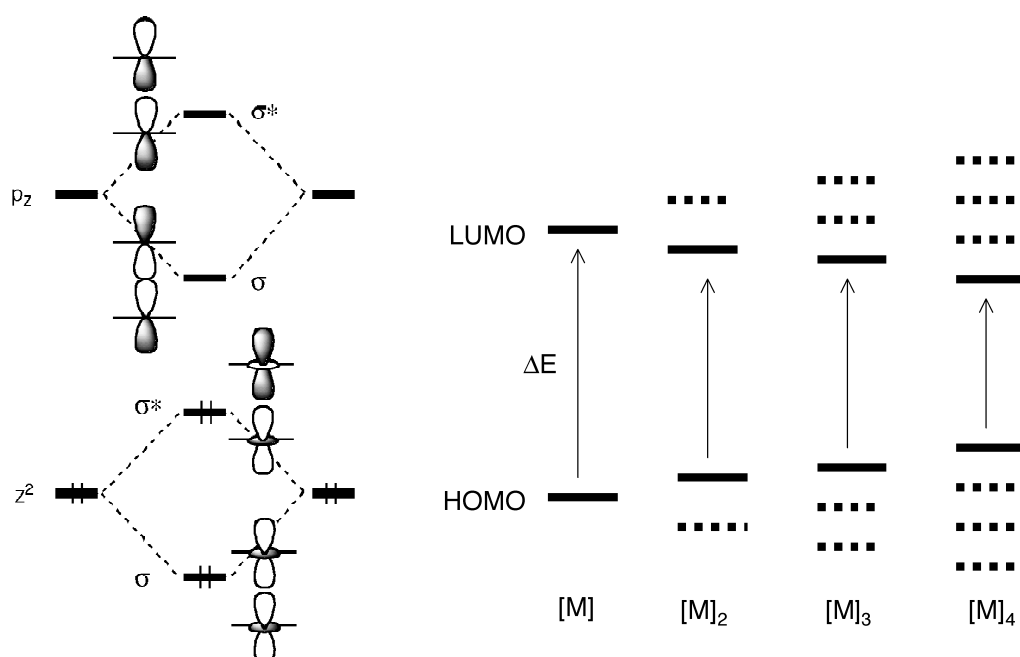
Tal como se expuso al inicio del Capítulo 5, las interacciones  $d^{10}\cdots d^{10}$  en los complejos de Cu(I), Ag(I) y Au(I) vienen acompañadas muchas veces de propiedades de absorción y luminiscencia en la región UV-visible. Un caso particularmente interesante es lo que ocurre en las soluciones de las sales potásicas de  $[Ag(CN)_2]^-$  y  $[Au(CN)_2]^-$  al aumentar su concentración. Por una parte, a medida que aumenta la concentración de las soluciones aparecen nuevas bandas en el espectro de absorción a temperatura ambiente (ver en la FIGURA 6.1 las bandas III, IV y V), mientras que las ya existentes se desplazan hacia el rojo (ver en la FIGURA 6.1 las bandas III, III', IV y IV'). Por otra parte, las soluciones congeladas, presentan luminiscencia a concentraciones suficientemente elevadas (a partir de alrededor de 0.01 M)<sup>[1]</sup>. Estas propiedades, análogas a las que presentan los sólidos con interacciones metal $\cdots$ metal, hacen pensar que en las soluciones concentradas de  $K[Ag(CN)_2]$  y  $K[Au(CN)_2]$  se producen interacciones  $d^{10}\cdots d^{10}$ .



**FIGURA 6.1.** Espectro de absorción de  $K[Ag(CN)_2]$  en solución acuosa, a diferentes concentraciones<sup>[1]</sup>.

Los autores de ese estudio propusieron que el desplazamiento hacia el rojo de las bandas de absorción a medida que aumenta la concentración se debe a la formación de agregados  $\{[M(CN)_2]\}_n$  ( $M = Ag, Au$ ) de distinto tamaño, desde dímeros a polímeros, cada vez con un mayor número de interacciones metal $\cdots$ metal. La explicación mediante orbitales moleculares de este fenómeno se ilustra en la FIGURA 6.2. La interacción entre los monómeros (FIGURA 6.2 izquierda) lleva consigo una reducción de la diferencia de energía HOMO-LUMO,

que a su vez va disminuyendo debido a la interacción entre estos dos orbitales en los sucesivos agregados (FIGURA 6.2 derecha). Un mayor número de interacciones lleva consigo una diferencia de energía HOMO-LUMO menor. Puesto que las nuevas bandas de absorción se atribuyen a transiciones HOMO-LUMO, un aumento del tamaño de los agregados provocaría el desplazamiento de las bandas hacia energías menores<sup>[2]</sup>. Estos agregados han de tener un tiempo de vida lo suficientemente largo como para permitir la detección de sus transiciones electrónicas. Se puede dar una interpretación similar a la existencia de diferencias en las propiedades de luminiscencia en estado sólido<sup>[3, 4]</sup> de las sales Cs[Au(CN)<sub>2</sub>] y K[Au(CN)<sub>2</sub>]: mientras que en el primero cada átomo de oro presenta dos contactos Au...Au a 3.11 Å y emite a 458 nm, en el segundo cada átomo de oro presenta cuatro contactos metal...metal y emite a 390 nm.



**FIGURA 6.2.** Explicación orbital cualitativa de la interacción d<sup>10</sup>...d<sup>10</sup> en un dímero {[M(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} (izquierda) y variación de la diferencia de energía HOMO-LUMO a medida que aumenta el número de interacciones metal...metal (derecha).



conclusiones contradicen los resultados expuestos en el capítulo anterior, motivo por el cual se ha llevado a cabo un estudio dirigido a aclarar la naturaleza y estabilidad de los agregados  $\{[M(CN)_2]^- \}_n$  en disolución.

Así, los objetivos de este capítulo son, en primer lugar, proponer la estructura de los dímeros aniónicos que supuestamente se forman en disolución y que dan lugar a las propiedades de absorción y luminiscencia encontradas experimentalmente, determinando la causa de su estabilidad. En segundo lugar, mediante cálculos TD-DFT se trata de analizar la naturaleza de las transiciones electrónicas responsables del espectro de absorción.

Para llevarlo a cabo, primero se estudian los dímeros  $\{[M(CN)_2]^- \}_2$  ( $M = Ag, Au$ ) en ausencia de disolvente para corroborar la existencia de los mínimos propuestos por otros autores y entender su naturaleza. En segundo lugar, se estudia el efecto del disolvente (concretamente, agua, que es el disolvente utilizado en los trabajos experimentales). Para ello se consideran las moléculas de agua de una manera discreta. En una etapa posterior se estudia el efecto de los contraiones presentes en la disolución y en un último paso se considera la totalidad del sistema en solución: iones, contraiones y disolvente. Finalmente, se realizan cálculos TD-DFT para tratar de explicar el espectro de absorción UV-visible de estas disoluciones.

## 6.2. Dímeros anión...anión en fase gas

El primer paso para averiguar el mecanismo de la formación de agregados  $\{[Ag(CN)_2]^- \}_n$  en disolución es ver si dichos agregados son estables aislados. Para ello se realiza un barrido de la energía de interacción entre dos complejos aniónicos  $[Ag(CN)_2]^-$  variando la distancia  $Ag \cdots Ag$  y considerando dos orientaciones relativas de los fragmentos: paralelos y perpendiculares. En estos cálculos se ha dejado optimizar la geometría libremente, excepto la distancia metal-metal y los ángulos diedros necesarios para preservar la conformación deseada.

Al mismo tiempo se han realizado cálculos análogos para los dímeros de oro  $\{[Au(CN)_2]^- \}_2$ , a fin de contrastarlos con los datos teóricos de los trabajos antes

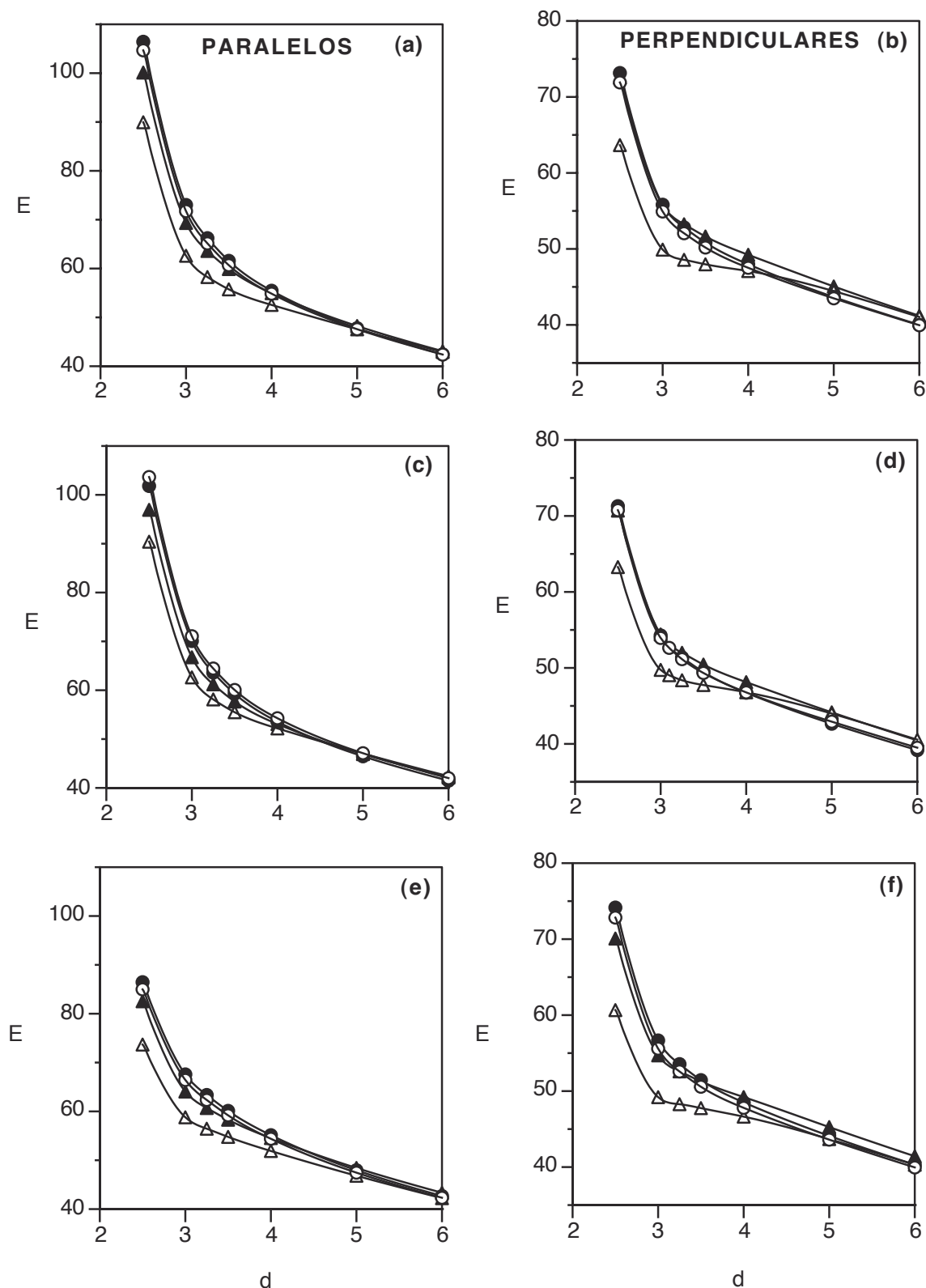
mencionados. Dada la importancia de determinar correctamente la forma de las curvas de energía potencial, que permiten determinar si existe un mínimo, como ha sido publicado<sup>[2]</sup>, o si bien no existe, como es de esperar según las conclusiones del Capítulo 5, las curvas se han calculado empleando tres bases distintas. Por un lado, la base empleada por Rawashdeh-Omary y colaboradores<sup>1</sup> (DZm), en segundo lugar la base estándar LanL2DZ (DZ), que se empleará a lo largo de gran parte de este trabajo, y en tercer lugar, la base de calidad triple- $\zeta$ , con polarización y difusas en el metal, LanL2/TZDP+ (TZ), empleada en los capítulos anteriores. El tamaño de estas bases es, para un dímero de plata, respectivamente de 164, 116 y 280 funciones de base.

Si se analizan con detalle las curvas obtenidas para los dímeros de Ag y de Au (FIGURAS 6.4 y 6.5), la principal conclusión es que en ninguno de los casos existe un mínimo estable si se corrige el BSSE causado por el empleo de bases truncadas. Sin embargo, se explica que Rawashdeh-Omary y colaboradores encontraran un mínimo a 2.9 Å al optimizar el dímero  $\{[Au(CN)_2]^- \}_2$  en conformación perpendicular, ya que aparece un mínimo a esta distancia en la curva de energía potencial con error de superposición de base (que es en la que uno se mueve al optimizar la geometría mediante los procedimientos usuales). Al corregir el error de superposición de base, este mínimo desaparece (FIGURA 6.5b). Cabe preguntarse si con una base mayor el mínimo se mantendría, dado que es conocido que el método de *counterpoise* sobrecorriges el BSSE cuando la base es de baja calidad. Para despejar esta duda se han llevado a cabo cálculos con la base TZ. Analizando los resultados obtenidos con esta base más grande, por una parte se ve que el error de superposición ahora es algo menor (unas 6 kcal.mol<sup>-1</sup>, respecto a las 9 kcal.mol<sup>-1</sup> con la base DZm, a 3.0 Å) y que no hay mínimo ni en la curva con BSSE ni en la que se ha corregido este error. Los resultados con las tres bases, una vez se ha corregido el BSSE, son cualitativamente los mismos y las diferencias en la energía de interacción son como máximo de unas 5 kcal.mol<sup>-1</sup> a nivel MP2, entre la base más pequeña (DZ) y la más extensa (TZ). La base mayor, como es lógico, estabiliza un poco más las curvas.

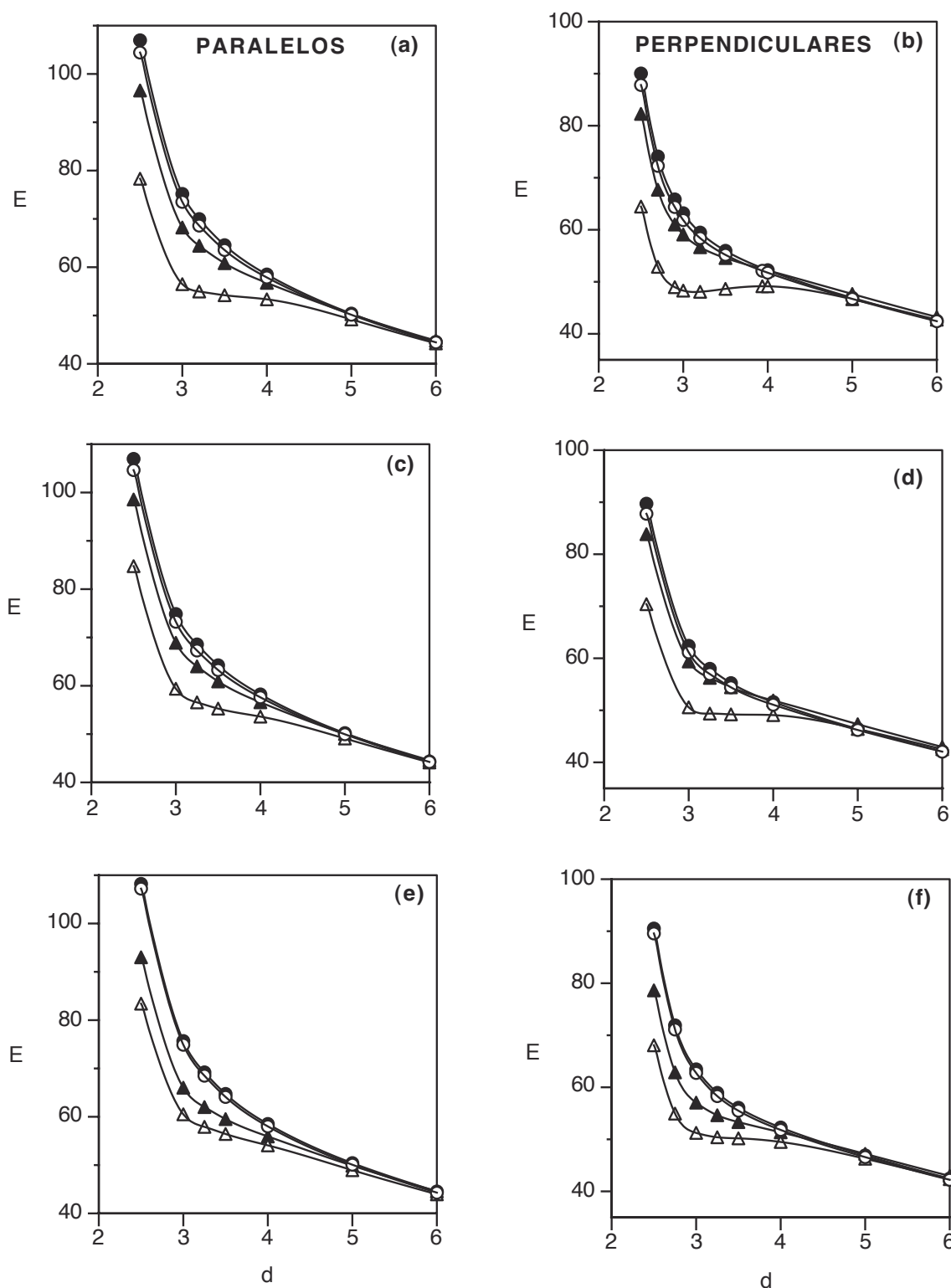
---

<sup>1</sup> Consiste en la base LanL2DZ modificada: para los átomos de C y N, la base doble- $\zeta$  de Huzinaga/Dunning con una función de polarización (D95\*). Para los átomos de oro y plata, los pseudopotenciales de Hay y Wadt (LanL2) y la base doble- $\zeta$  de Hay y Wadt modificada según las indicaciones de Couty y Hall<sup>[9]</sup>.





**FIGURA 6.4.** Energía de interacción (en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) del dímico  $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}_2$  en conformaciones paralela y perpendicular, calculada con diferentes bases: a) y b)  $\text{DZm}^{[2]}$ ; c) y d)  $\text{DZ}$ ; e) y f)  $\text{TZ}$ . La energía HF se representa con círculos y la energía MP2 con triángulos (blancos sin corregir el BSSE y negros con el BSSE corregido).



**FIGURA 6.5.** Energía de interacción (en kcal.mol<sup>-1</sup>) del dímero  $\{[Au(CN)_2]\}_2$  en conformación paralela y perpendicular, calculada con diferentes bases: a) y b)  $DZm^{[2]}$ ; c) y d)  $DZ$ ; e) y f)  $TZ$ . La energía HF se representa con círculos y la energía MP2 con triángulos (blancos sin corregir el BSSE y negros con el BSSE corregido).

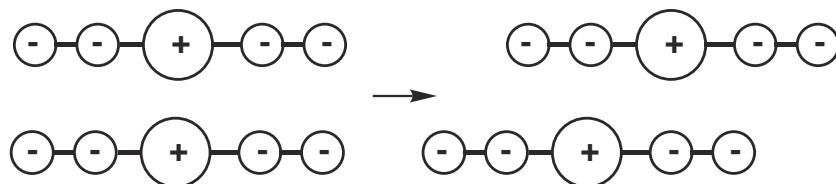
**TABLA 6.1. Geometría del complejo  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  optimizada con las bases que se describen en el texto, a nivel HF y MP2. Las distancias se dan en Å y los ángulos, en grados.**

	MP2/TZ	MP2/DZm	MP2/DZ	HF/DZ
Ag-C	2.081	2.113	2.120	2.164
C-N	1.179	1.198	1.225	1.170
C-Ag-C	180.0	180.0	178.7	180.0
Ag-C-N	180.0	180.0	178.8	180.0

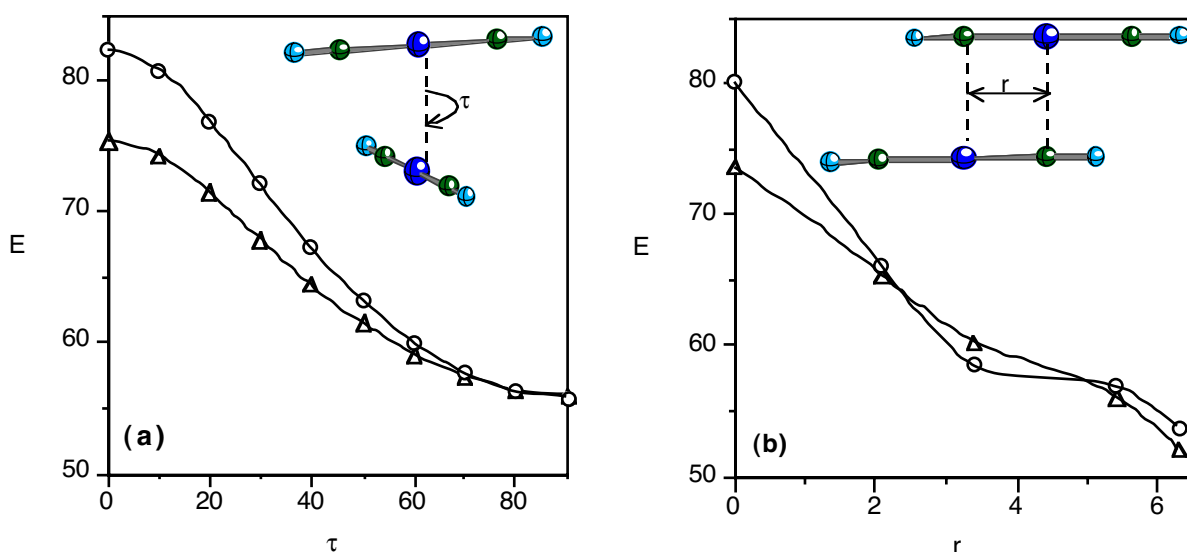
Una vez visto que para los dímeros  $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \}_2$  en las conformaciones paralela y perpendicular no existe ningún mínimo estable, se ha explorado la energética de la interacción cuando los monómeros presentan otras orientaciones relativas. Así, se ha calculado la energía de interacción a nivel MP2/LanL2DZ para los dímeros en diferentes conformaciones: (a) variando el ángulo de torsión  $\tau$  (FIGURA 6.6a), (b) paralelos, deslizándolos uno sobre el otro (FIGURA 6.6b). En los dos casos se ha mantenido la distancia entre monómeros fija a 3.22 Å, que es la distancia metal-metal en la estructura cristalina de  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  <sup>[1]</sup>, al igual que la geometría de los monómeros (tomando la optimizada a nivel MP2/DZ, TABLA 6.1).

En todos los casos (FIGURAS 6.4 a 6.6) la interacción entre los dos complejos  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  es fuertemente repulsiva, del orden de 40 a 100 kcal.mol<sup>-1</sup>. Este hecho corrobora los resultados presentados en el Capítulo 5, donde se afirma que en el caso de tener dos aniones, cada monómero ve al otro como otra carga negativa, de modo que la interacción resultante es repulsiva. Sin embargo, no haber encontrado mínimo contradice los resultados obtenidos por otros grupos<sup>[2]</sup>. Existen diferencias de magnitud entre unas conformaciones y otras: al pasar de una conformación paralela a otra perpendicular, la curva se estabiliza entre 20 y 10 kcal.mol<sup>-1</sup> (ver FIGURA 6.6b y comparar FIGURAS 6.4a y b) y también existe un notable cambio (de unas 20 kcal.mol<sup>-1</sup>) al pasar de una conformación en que los átomos de plata y los ligandos de los fragmentos están encarados, a una en que los átomos metálicos de un fragmento se encaran con los ligandos del otro, debido a

que las cargas parciales sobre los átomos de cada fragmento se orientan como +/- en lugar de +/+ y -/- (ver los tres primeros puntos de la FIGURA 6.6b)<sup>2</sup>.



Esto explica la gran cantidad de estructuras cristalinas de cianocomplejos con contactos  $d^{10}\cdots d^{10}$  en zig-zag, como por ejemplo, el sólido (tmeda)-Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[10]</sup>, [Au{C(NHMe)<sub>2</sub>}(CN)] y [Au(<sup>t</sup>BuNC)(CN)]<sup>[11]</sup> y la estructura de AgCN, formada por cadenas paralelas (-Ag-CN)<sub>n</sub> deslizadas<sup>[12]</sup>. El CuCN sólido<sup>[13]</sup> tiene una estructura análoga a la del AgCN, mientras que en AuCN, los átomos de oro de las diferentes cadenas están enfrentados<sup>[14]</sup>.



**FIGURA 6.6.** Energía de interacción del dímero  $\{[Ag(CN)_2]^{-}\}_2$  con diversas orientaciones: (a) variando el ángulo de torsión  $\tau$  y (b) paralelos, deslizando uno sobre el otro, en  $kcal.mol^{-1}$ . Los cálculos han sido realizados a nivel HF ( $\circ$ ) y MP2 ( $\Delta$ ) con la base LanL2DZ y se ha corregido el BSSE. Las distancias se dan en Å y los ángulos en grados.

<sup>2</sup> Cargas de Mulliken del complejo  $[Ag(CN)_2]^{-}$  calculadas a nivel MP2/TZ (MP2/DZ): Ag 0.378 (0.362), C -0.234 (-0.334), N -0.455 (-0.347).

Otro aspecto interesante de estos resultados es que los métodos HF y MP2 proporcionan la misma información cualitativa sobre la energía de interacción del dianión. Este resultado no es sorprendente ya que, como se demostró en el Capítulo 5, la componente electrostática es la que domina la interacción entre monómeros cargados, y esta componente está bien descrita a nivel HF

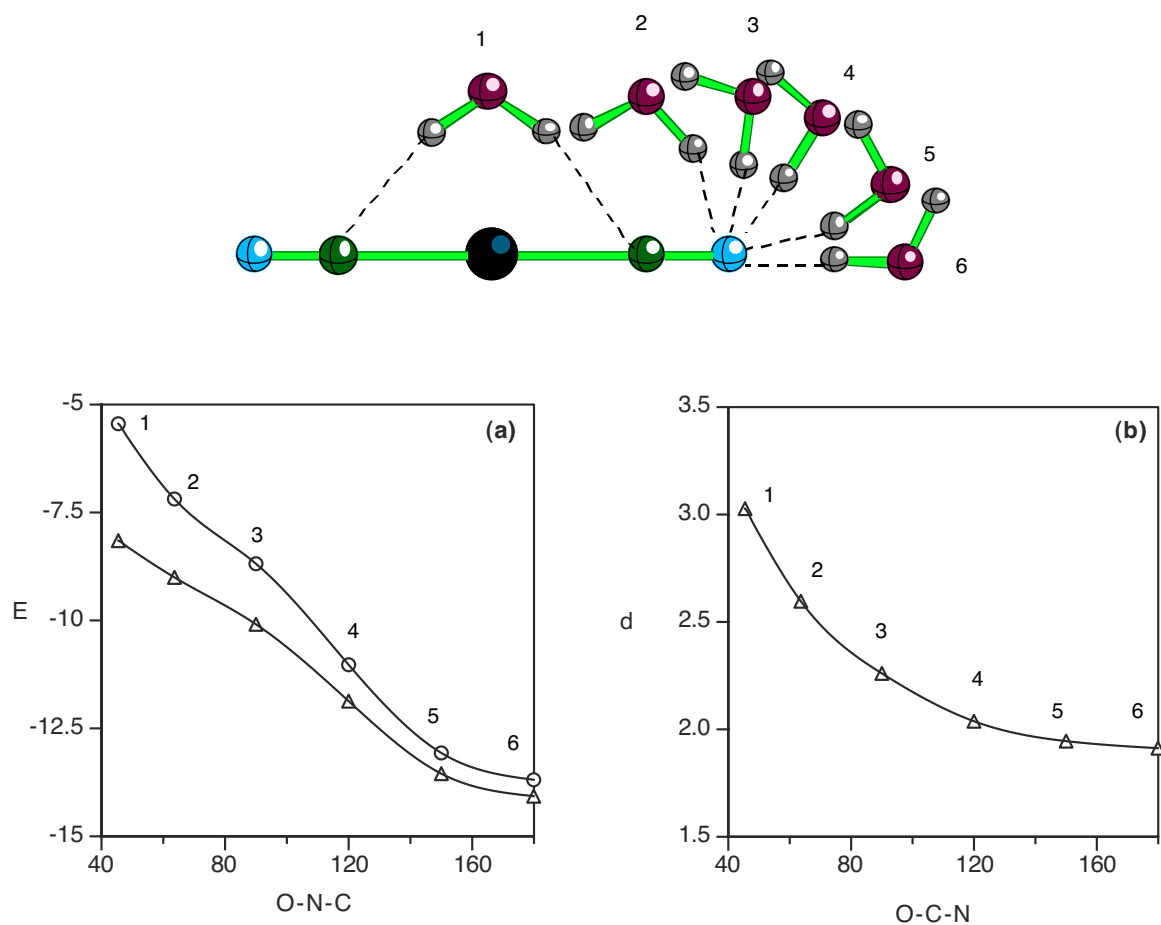
En resumen, se ha visto que la interacción entre monómeros aniónicos en los dímeros  $\{[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\}_2$  y  $\{[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\}_2$  es repulsiva cuando se utiliza la metodología correcta.

### 6.3. Interacción anión...disolvente

Una vez visto que la interacción entre los aniones es repulsiva, se estudia la interacción de los complejos con el disolvente. Se elige como disolvente el agua, porque es el empleado en los experimentos y es adecuado para realizar cálculos al estar formado por moléculas pequeñas. Este hecho permite simularlo explícitamente, al menos para un número pequeño de moléculas de disolvente.

#### 6.3.1. Dímero $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}\cdots\text{H}_2\text{O}$

Previamente al estudio de la interacción del dímero aniónico con el disolvente, se evalúa la interacción de un único complejo aniónico con una molécula de agua. Para ello se optimiza la geometría del dímero  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}\cdots\text{H}_2\text{O}$  a nivel MP2/LanL2DZ considerando diversas orientaciones de la molécula de agua alrededor del anión y se calcula la energía de formación (esto es, la energía del agregado respecto a la suma de la energía de cada uno de los fragmentos aislados). Para calcular el primer punto (1 en la FIGURA 6.7) se fijó el ángulo  $\text{O}\cdots\text{Ag}-\text{C}$  a  $90^\circ$ , para calcular el siguiente se fijó el ángulo  $\text{O}\cdots\text{C}-\text{N}$  a  $90^\circ$  (O unido a C) y, finalmente, se fijó el ángulo  $\text{O}\cdots\text{N}-\text{C}$  a  $90^\circ$  (O unido a N),  $120^\circ$ ,  $150^\circ$  y  $180^\circ$  para completar la exploración de la superficie de energía potencial (FIGURA 6.7). A diferencia de lo que ocurre al optimizar el dímero  $\text{Ag}^+\cdots\text{H}_2\text{O}$  (ver FIGURA 6.8b), la orientación más estable del agua es aquella en que los dos átomos de hidrógeno se orientan hacia los ligandos  $\text{CN}^{-}$  del complejo.

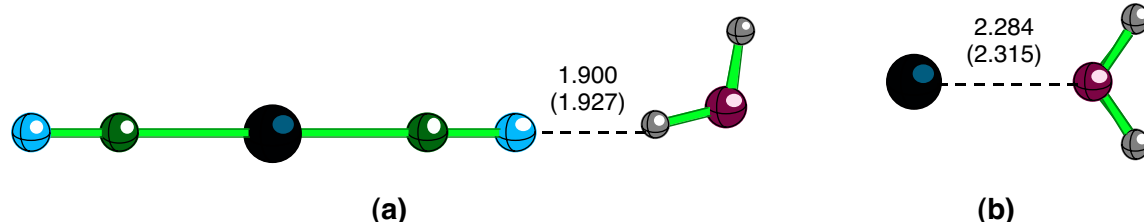


**FIGURA 6.7.** a) Energía de formación ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) del dímero  $(\text{H}_2\text{O})\cdots[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  (optimizado a nivel MP2,  $\Delta$ ) frente al ángulo (grados) formado por el átomo de oxígeno del agua y los átomos N y C del ligando del complejo metálico. No se ha corregido el BSSE y se indican también los valores HF ( $\circ$ ) a la geometría MP2. b) Distancia intermolecular más corta ( $\text{\AA}$ ) de las estructuras optimizadas (para el punto 1 se representa la distancia promedio  $\text{H}\cdots\text{C}$ , ya que la estructura no es del todo simétrica).

Este resultado es de esperar, dado que el complejo metálico no deja de ser un anión y el agua un dipolo en que los hidrógenos constituyen la parte positiva. Además, si se contempla su distribución de carga (por ejemplo, mirando las cargas de Mulliken), se puede ver que la carga total sobre cada uno de los ligandos es aproximadamente de  $-0.8$  ( $-0.33$  y  $-0.35$  para los átomos de carbono y nitrógeno, respectivamente), mientras que la carga sobre el átomo de plata es de

0.36. Incluso en el caso de forzar la geometría y situar la molécula de agua encarando el átomo de oxígeno con el de plata para tener una interacción  $\text{Ag}\cdots\text{O}$ , con los hidrógenos orientados hacia el exterior, la energía de formación es ligeramente repulsiva (5.8 a nivel MP2 y 4.7  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  a nivel HF), tal como es de esperar dado el carácter dipolar del agua y la carga negativa del complejo de plata. Este resultado también indica que, aunque puedan existir especies de plata tricoordinada  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_2]^-$  (ver más adelante), su formación en fase gas no está muy favorecida por motivos energéticos, pese a que podría estabilizarse por efecto del disolvente, mediante enlaces de hidrógeno con otras moléculas de agua (Capítulo 3 y referencia 15).

Para acabar de definir las características del mínimo absoluto a  $180^\circ$ , se ha optimizado la estructura quitando todas las restricciones geométricas. El resultado de la optimización se muestra en la FIGURA 6.8a, siendo el ángulo O-N-C de  $173.8^\circ$ . Se han calculado las frecuencias en este punto y son todas positivas, indicando que corresponde a un mínimo de la superficie de energía potencial.



**FIGURA 6.8. Geometría optimizada de los dímeros (a)  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \cdots \text{H}_2\text{O}$  y (b)  $\text{Ag}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$  calculada a nivel MP2/DZ y a nivel HF/DZ (valores entre paréntesis).**

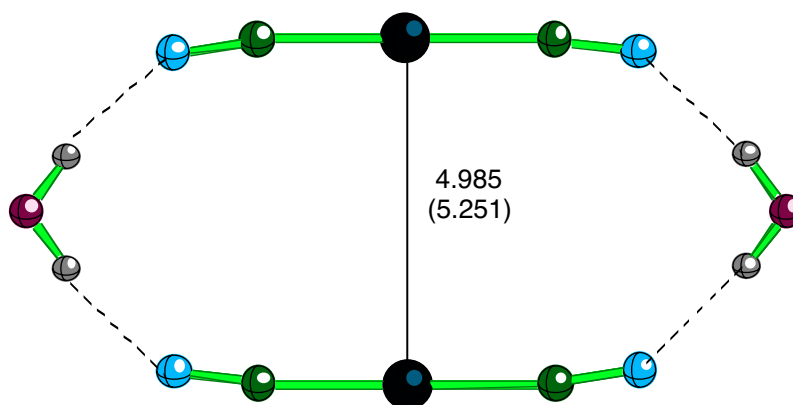
Si se llevan a cabo las mismas optimizaciones mediante el método Hartree-Fock, la geometría de los mínimos no varía substancialmente, tal como se puede comprobar en la FIGURA 6.8. La energía de formación tampoco es muy diferente entre ambos métodos ( $-11.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  a nivel MP2 y  $-11.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  con HF). El error de superposición de base sólo se ha calculado en estos dos mínimos,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \cdots \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ag}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ , y no afecta esencialmente a los resultados, sobreestabilizando los dímeros sólo hasta unas  $3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (concretamente, la energía de formación sin corregir el BSSE es de  $-14.2$  y  $-13.8$ , a nivel MP2 y HF,

respectivamente). Por lo tanto, la interacción de una molécula de agua con el complejo aniónico es estabilizante, con un valor de entre 5 y 15 kcal.mol<sup>-1</sup>.

### 6.3.2. Solvatación del dímero: $\{[Ag(CN)_2]^{-}\}_2\cdots(H_2O)_n$

Una vez visto que la interacción entre los dos aniones es repulsiva y que las interacciones  $[Ag(CN)_2]^{-}\cdots H_2O$  son estabilizantes, se estudia si el disolvente es capaz de estabilizar el dímero aniónico. Para ello se optimiza la geometría de diversos agregados  $\{[Ag(CN)_2]^{-}\}_2\cdots(H_2O)_n$ , ( $n = 2, 4$ ). Para  $n = 2$  y 4, los cálculos se llevan a cabo tanto a nivel MP2 como HF, porque el tamaño de los agregados permite usar ambos métodos sin que el cálculo resulte demasiado costoso.

La energía de formación del dímero con dos moléculas de agua es repulsiva (12.8 y 8.7 kcal.mol<sup>-1</sup> a nivel HF y MP2, respectivamente), aunque el cálculo de las frecuencias, todas positivas, indica que son mínimos metaestables. Este resultado no varía al emplear un método de cálculo u otro y las estructuras optimizadas tampoco son esencialmente diferentes si se usa un método con correlación electrónica (MP2) o sin ella (HF), tal como se ve en la FIGURA 6.9.

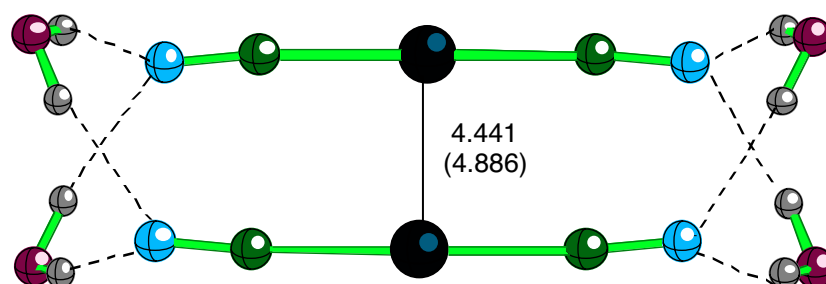


**FIGURA 6.9. Geometría del agregado  $\{[Ag(CN)_2]^{-}\}_2(H_2O)_2$  optimizada a nivel MP2 y HF (valor entre paréntesis).**

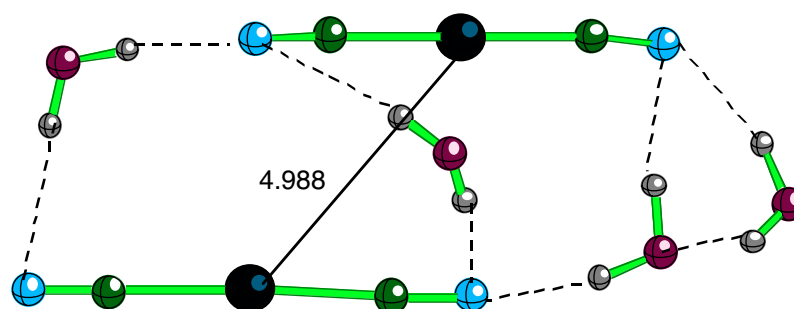
Si se añaden dos moléculas de agua más ( $n = 4$ ), el sistema es estable (energía de formación negativa) tanto a nivel HF (-12.1 kcal.mol<sup>-1</sup>) como MP2 (-19.2 kcal.mol<sup>-1</sup>)



y la distancia  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  se hace menor respecto al agregado con 2 moléculas de agua. Una vez más, los dos métodos de cálculo proporcionan resultados similares, también en cuanto a la estructura optimizada del complejo (FIGURA 6.10a). La diferencia en la energía de formación puede deberse en parte a la contribución de la energía de correlación, pero también a la diferente magnitud del BSSE, que es mayor con los métodos perturbacionales que con HF, aunque cualitativamente el resultado es el mismo: las moléculas de disolvente estabilizan el dímero.



(a)



(b)

**FIGURA 6.10.** Geometría de los agregados  $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  optimizada a nivel MP2 y HF (valor entre paréntesis) con la base LanL2DZ. Con líneas discontinuas se señalan los enlaces de hidrógeno  $\text{H}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{N}$ ) para distancias  $\text{H}\cdots\text{X}$  menores de 2.5 Å. Con una línea continua se señala la distancia  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ .

Es interesante comprobar que existe una estructura diferente del dianión solvatado por cuatro moléculas de agua (FIGURA 6.11b), con los monómeros deslizados uno respecto al otro y con una distancia  $Ag\cdots Ag$  mayor (4.988 Å, en comparación con 4.441 Å) e igual número de enlaces de hidrógeno (8), unas 2 kcal.mol<sup>-1</sup> más estable. En ambos casos se han calculado las frecuencias de las estructuras, siendo todas positivas para los dos complejos.

Visto que los métodos HF y MP2 dan resultados cualitativamente similares a la hora de optimizar estos agregados y debido a la necesidad de aumentar el tamaño del sistema para aproximarnos un poco más a lo que sería una disolución, se optimiza la geometría de diversos agregados con un número creciente de moléculas de agua ( $n = 6, 12, 18, 24, 34, 44$ ) empleando sólo el método HF. Las estructuras de partida de cada optimización se han generado a partir de las estructuras con un menor número de moléculas de agua optimizadas previamente y se han ido añadiendo moléculas de disolvente lo más homogéneamente posible. En algunos casos se ha utilizado también el procedimiento inverso: eliminando moléculas de agua del agregado más hidratado y reoptimizando la geometría. También se ha disminuido la calidad de la base para las moléculas de agua (3-21G en lugar de LanL2DZ), a fin de tener unos tiempos de cálculo razonables.

No se pretende realizar un estudio estadístico de la estructura de la disolución, sino ver simplemente si las conclusiones extraídas a partir de los agregados con un menor número de moléculas de agua (esto es, que pueden existir agregados aniónicos estables con contactos  $Ag\cdots Ag$  por efecto de la solvatación) se mantienen al aumentar el número de moléculas de agua, ya que en la disolución la proporción de moléculas de disolvente y de soluto es mucho mayor. En este sentido, se prevé la existencia de un gran número de mínimos posibles, ya que al aumentar el número de moléculas de agua se introducen más grados de libertad y crecen las distintas posibilidades de formar enlaces de hidrógeno. En todo caso, el objetivo de este estudio no es ser exhaustivo sino verificar las conclusiones extraídas en los apartados precedentes.

La estructura de los agregados se puede ver en las FIGURAS 6.11, 6.12, 6.14 y 6.15, y un resumen de sus principales características en la TABLA 6.2. Se ha encontrado que la optimización de los agregados proporciona estructuras estables en todos

los casos. Analizándolas con detalle, se puede ver que algunos de los mínimos obtenidos ( $n = 2, 4, 6, 12, 34$  y  $44$ , FIGURAS 6.11 y 6.12) corresponden a estructuras en que los aniones son prácticamente lineales y las moléculas de agua simplemente forman una esfera de solvatación que estabiliza y mantiene los dos monómeros a corta distancia. En estos casos no hay moléculas de agua entre los complejos metálicos, lo cual permitiría el eventual solapamiento de orbitales de los átomos metálicos en la disolución. Las distancias  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  en general son grandes (mayores de  $3.5 \text{ \AA}$ ) y, dentro de este grupo de agregados, disminuye a medida que aumenta el número de moléculas de agua (FIGURA 6.13), tendiendo asintóticamente a  $4 \text{ \AA}$  (recuérdese que los cálculos MP2 dan distancias sistemáticamente más cortas). En los casos de  $n = 12$  y  $44$  los aniones están ligeramante desplazados uno respecto al otro. La energía de formación de estos agregados aumenta de manera casi lineal ( $r^2 = 0.990$ ) al añadir moléculas de agua.

**TABLA 6.2. Resultados de optimizar los agregados  $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \}_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$  a nivel MP2 y HF con la base LanL2DZ. 1 y 2 son los ángulos C-Ag-C de cada uno de los monómeros. a1 y b1, a2 y b2 son las distancias  $\text{Ag}\cdots\text{O}$  más cortas de los monómeros 1 y 2, respectivamente. Las distancias se dan en  $\text{Å}$  y los ángulos, en grados.**

n	Ag $\cdots$ Ag	C-Ag-C		Ag $\cdots$ O			
		1	2	a1	b1	a2	b2
2 MP2	4.985	178.0	178.0	-	-	-	-
2 HF	5.251	177.9	177.9	-	-	-	-
4 MP2	4.441	178.6	178.6	-	-	-	-
4 HF	4.886	176.3	176.3	-	-	-	-
6 HF	4.575	175.5	175.5	-	-	-	-
12 HF	3.785	165.3	160.0	2.511	2.877	2.584	2.626
	4.187	172.5	175.3	-	-	-	-
18 HF	4.785	169.7	159.2	2.732	2.953	2.852	-
24 HF	5.358	145.0	126.4	2.567	-	2.391	-
	3.657	156.8	177.8	2.801	2.739	-	-
34 HF	4.248	180.0	180.0	-	-	-	-
44 HF	4.000	180.0	180.0	-	-	-	-

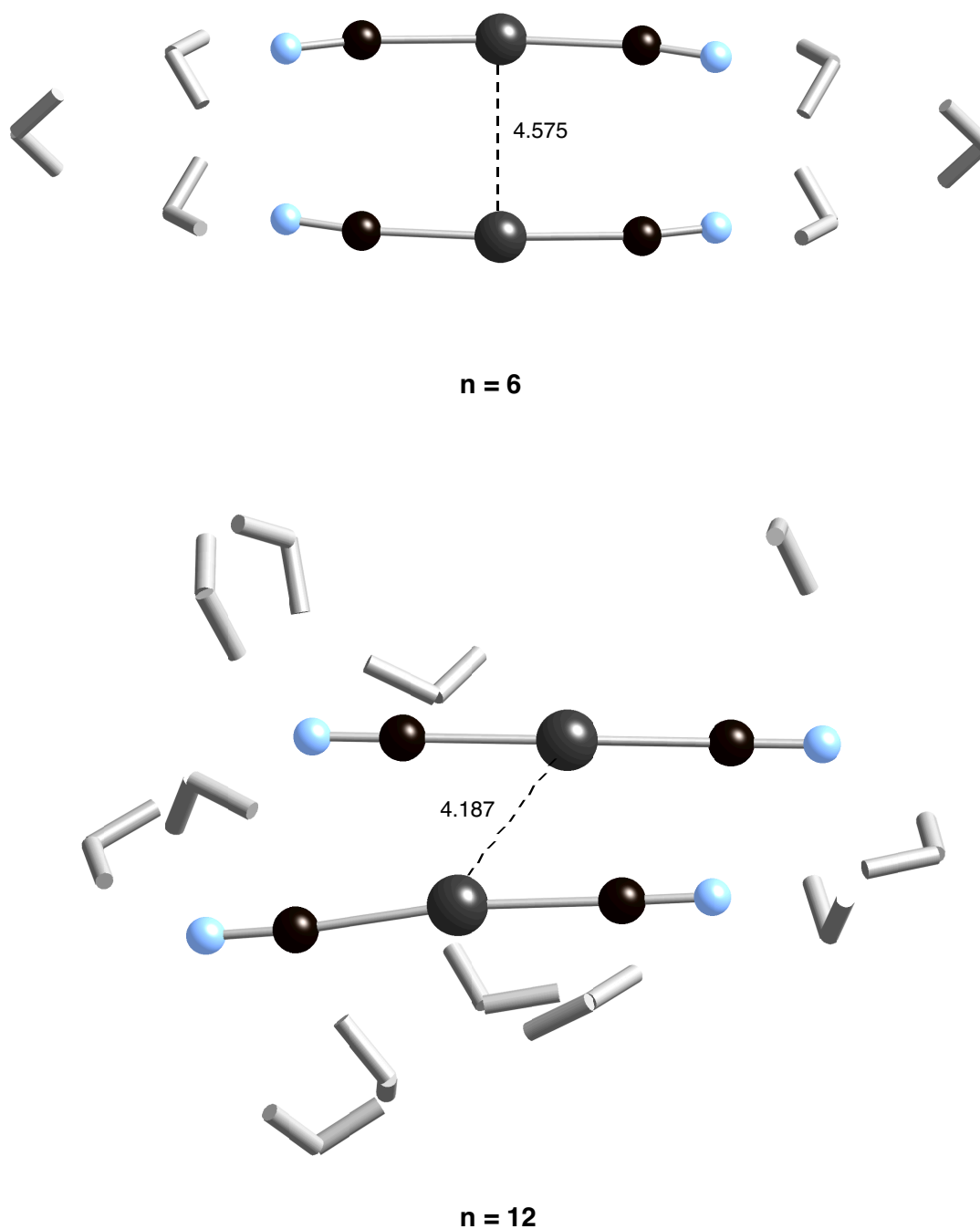
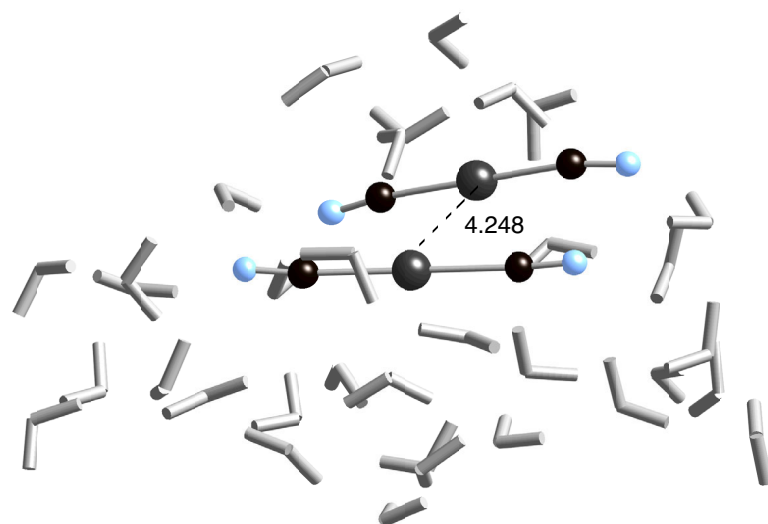
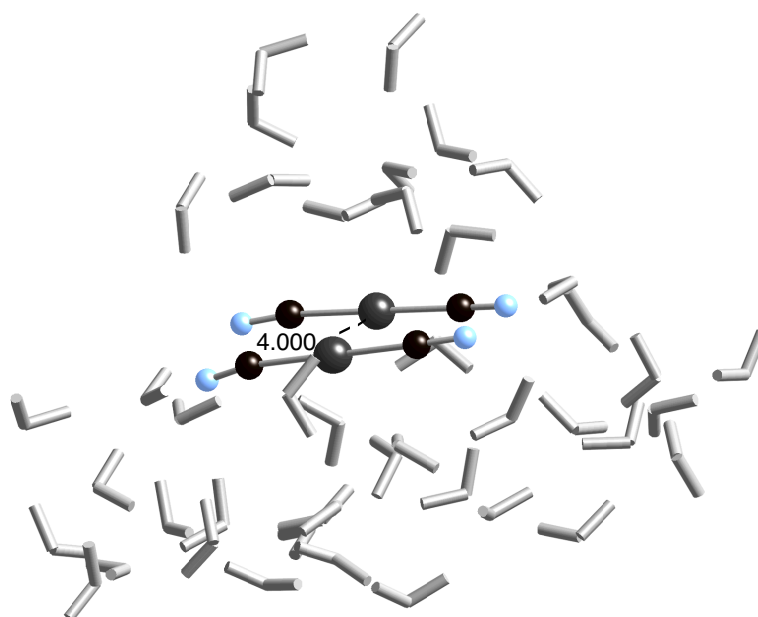


FIGURA 6.11. Geometría de los agregados  $\{[Ag(CN)_2]_2(H_2O)_n\}$  ( $n = 6, 12$ ) optimizada a nivel HF con la base LanL2DZ para los aniones y la base 3-21G para las moléculas de agua. Se señala la distancia  $Ag\cdots Ag$  con una línea discontinua y al lado su valor en Å.

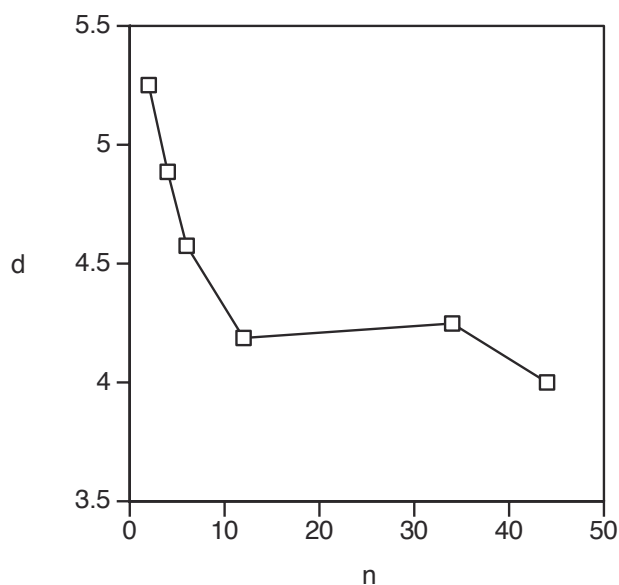


$n = 34$



$n = 44$

**FIGURA 6.12.** Geometría de los agregados  $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 34, 44$ ) optimizada a nivel HF con la base LanL2DZ para los aniones y la base 3-21G para las moléculas de agua. Se señala la distancia  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  con una línea discontinua y al lado su valor en Å.

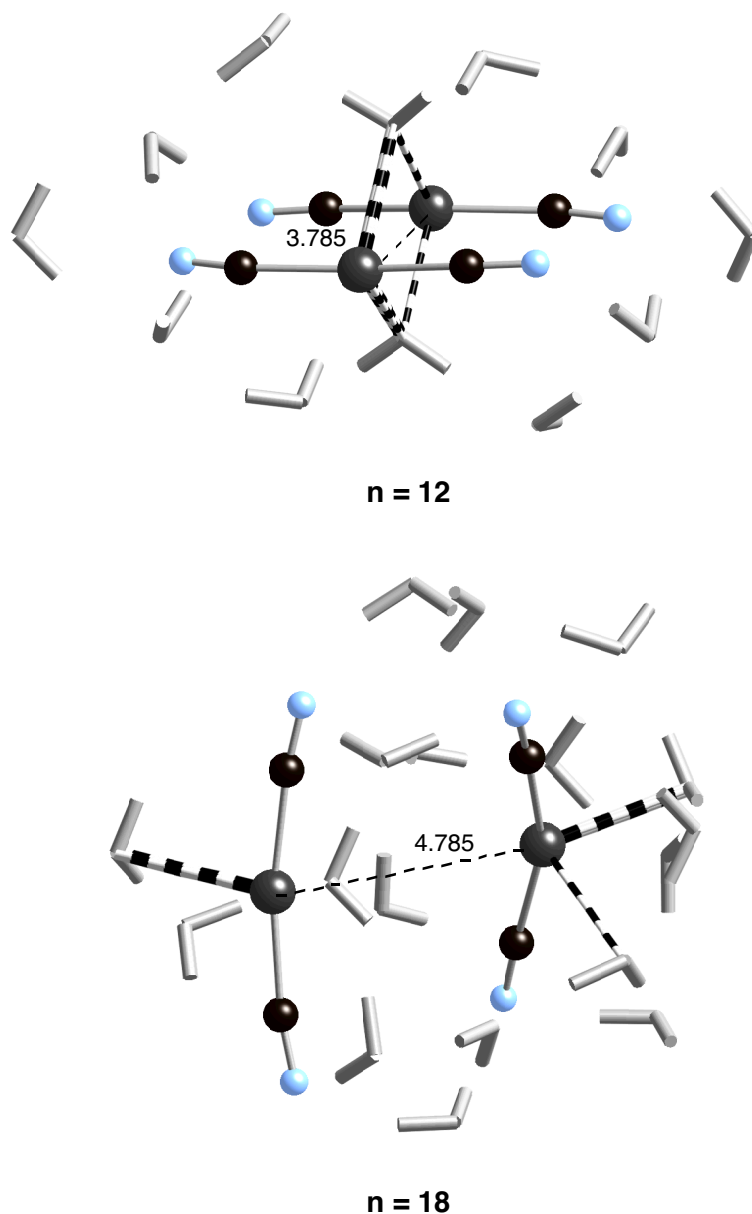


**FIGURA 6.13.** Representación de la distancia  $Ag\cdots Ag$  (Å) respecto al número de moléculas de agua para los diferentes agregados optimizados a nivel HF.

Existe otro grupo de agregados (encontrados al optimizar para  $n = 12, 18, 24$ , FIGURAS 6.14 y 6.15) en que se han formado especies tri- y tetracoordinadas por coordinación de moléculas de disolvente al átomo metálico del anión (distancias  $Ag\cdots O$  menores de  $3.0 \text{ \AA}$ ). La formación de estas especies va acompañada de una fuerte desviación de la linealidad del ángulo  $C-Ag-C$ . En el caso de  $n = 12$ , las aguas coordinadas hacen de puente entre los dos complejos aniónicos, haciendo que la distancia  $Ag\cdots Ag$  sea más corta. Para  $n = 18$  y en uno de los casos de  $n = 24$  (FIGURA 6.15a), la coordinación de moléculas de disolvente va acompañada de la intromisión de moléculas de agua entre los dos monómeros, alargando la distancia  $Ag\cdots Ag$ .

El análisis de las geometrías de todos estos agregados muestra las distintas posibilidades que tienen los compuestos dicoordinados de  $Ag(I)$  de interactuar con otras moléculas. Por una parte, se han obtenido dímeros con interacciones metal $\cdots$ metal, que tienen lugar entre monómeros cargados cuando las moléculas de disolvente los mantienen cerca, sea por su efecto como dieléctrico, sea porque se forman enlaces de hidrógeno que actúan como puentes. Por otra parte, también se ha puesto de manifiesto la capacidad de formar complejos tri- y

tetracoordinados con diferente grado de distorsión (ver Capítulo 3). Finalmente, se han obtenido estructuras desplazadas, análogas a las que se dan en sólidos con contactos metal...metal en zig-zag, revelando la competencia de la interacción Ag...Ag con la interacción electrostática debida a las cargas parciales de los ligandos.



**FIGURA 6.14.** Geometría de los agregados  $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 12$  y  $18$ ), optimizada a nivel HF con la base LanL2DZ para los aniones y la base 3-21G para las moléculas de agua. Se señala la distancia Ag...Ag con una línea discontinua y al lado su valor en Å.

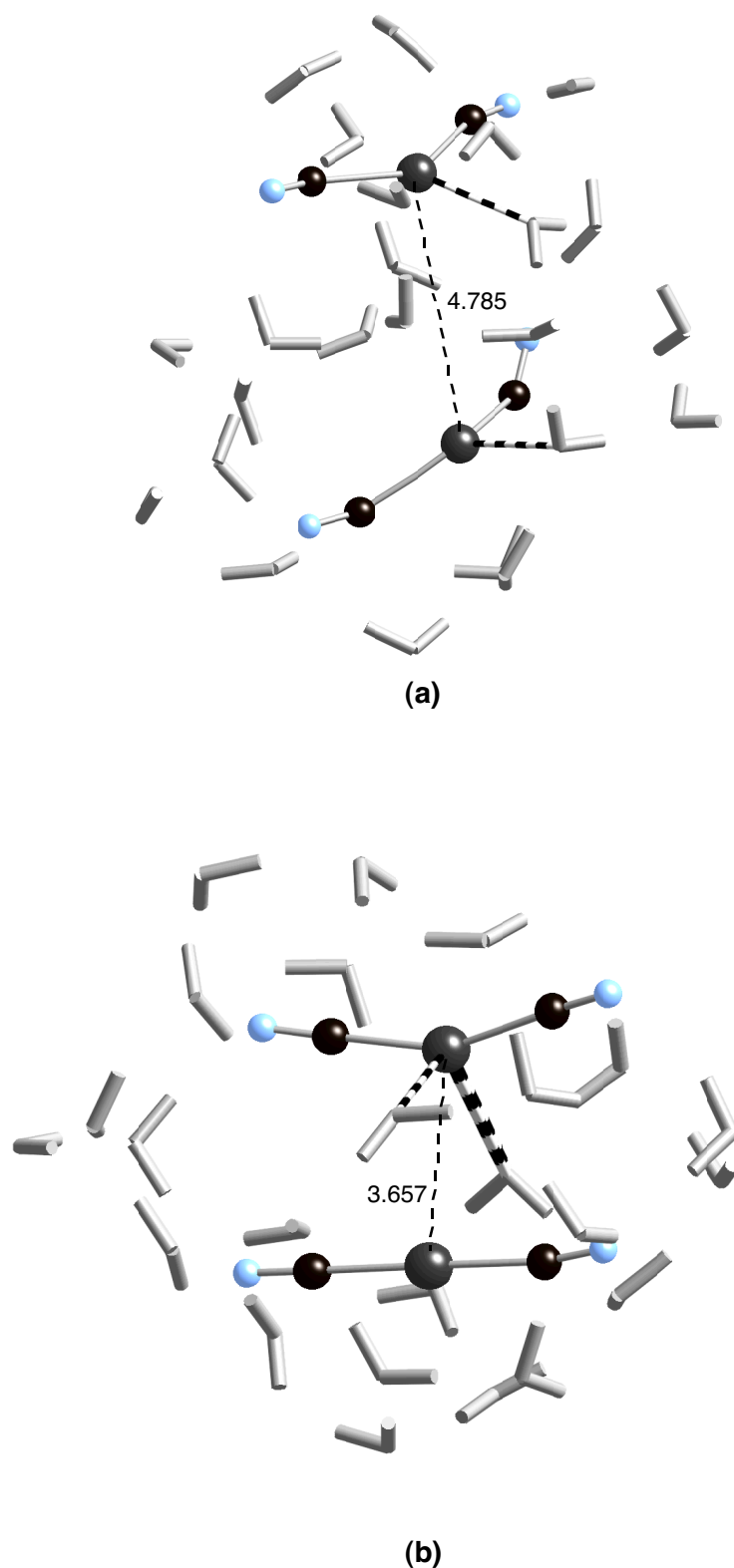


FIGURA 6.15. Geometría de los agregados  $\{[Ag(CN)_2]\}_2(H_2O)_{24}$  optimizada a nivel HF con la base LanL2DZ para los aniones y la base 3-21G para las moléculas de agua. Se señala la distancia  $Ag\cdots Ag$  con una línea discontinua y al lado su valor en Å.



En las estructuras mostradas previamente, los aniones están dispuestos prácticamente paralelos uno respecto al otro. Se han realizado cálculos para comprobar si el disolvente sería capaz de estabilizar dímeros en conformación perpendicular. Para ello se han optimizado agregados  $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \}_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$ , ( $n = 4, 6$  y  $8$ ) a nivel HF y MP2 con la base LanL2DZ, forzando la geometría de los monómeros a que sea perpendicular primero y dejando optimizar libremente luego.

Para  $n = 4$ , imponiendo el ángulo diedro C-Ag $\cdots$ Ag-C de  $90^\circ$  y la distancia Ag $\cdots$ Ag de  $3.25 \text{ \AA}$ , se obtiene a nivel MP2 una estructura perpendicular energéticamente estable pero ligeramente inestable a nivel HF (ver TABLA 6.3 y FIGURA 6.16), pero al quitar las restricciones geométricas se obtienen estructuras paralelas, del tipo representado en la FIGURA 6.10. Para  $n = 6$ , a nivel MP2, optimizando completamente se obtiene la estructura representada en la FIGURA 6.16, con una distancia Ag $\cdots$ Ag de  $3.554 \text{ \AA}$ . Sin embargo, a nivel HF se obtiene una estructura en que los monómeros están paralelos uno respecto al otro. Para  $n = 8$ , optimizando sin imponer ninguna restricción geométrica se obtienen, tanto a nivel HF como MP2 estructuras con los monómeros alternados (FIGURA 6.16), con distancias Ag $\cdots$ Ag de  $4.526$  y  $3.773 \text{ \AA}$ , respectivamente. Si se compara la estabilidad de estos dímeros con los dibujados en la FIGURA 6.11, para  $n = 6$  (único caso de que se dispone de estructuras completamente optimizadas con un mismo número de moléculas de agua), el agregado con los monómeros paralelos (energía de formación a nivel HF de  $-82.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) es más estable que con los monómeros alternados (energía de formación a nivel HF de  $-26.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Sin embargo, las distancias Ag $\cdots$ Ag encontradas son más cortas para los dímeros perpendiculares que para los paralelos.

Por lo tanto, mediante los cálculos realizados se ha demostrado que el disolvente es capaz de estabilizar dímeros aniónicos con distancias cortas Ag $\cdots$ Ag, incluso a nivel HF. Dado que esto no sucede para el dímero aislado, este hecho indica que las interacciones Ag $\cdots$ Ag no son la causa principal de la formación de estos dímeros, aunque contribuyen a la estabilidad (la energía de interacción MP2 suele ser mayor que la energía HF y las distancias Ag $\cdots$ Ag obtenidas con MP2 son más cortas que las obtenidas con HF), si bien en menor grado que los enlaces de hidrógeno del disolvente con los aniones.

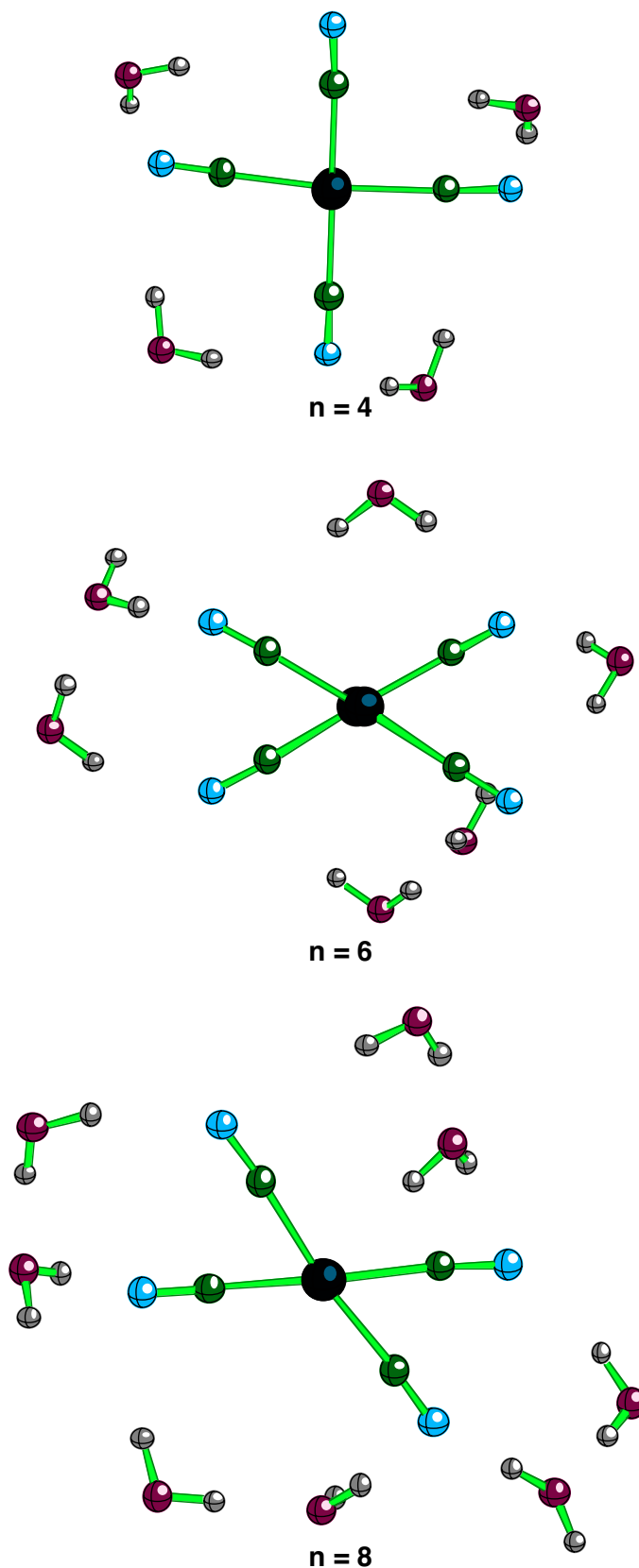


FIGURA 6.16. Geometrías optimizadas a nivel MP2/LanL2DZ de los agregados  $\{[Ag(CN)_2]_2 (H_2O)_n$  con los dímeros de plata en conformación alternada, vistos en la dirección  $Ag\cdots Ag$ . Para  $n = 4$  se ha congelado la distancia  $Ag\cdots Ag$  y el ángulo diedro  $C-Ag\cdots Ag-C$ .

**TABLA 6.3. Resultados de la optimización de la geometría de los agregados de  $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}_2 (\text{H}_2\text{O})_n$  alternados de la FIGURA 6.16 y sus energías de formación, en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .**

n	método	Ag...Ag	$\tau$	$E_{\text{HF}}$	$E_{\text{MP2}}$
4	MP2	3.250 <sup>a</sup>	90.0	1.4 <sup>a</sup>	-10.9 <sup>a</sup>
	HF	3.250 <sup>a</sup>	90.0	-	-
6	MP2	3.554	117.0	-26.1	-43.2
8	MP2	3.773	119.7	-50.8	-69.9
	HF	4.526	96.4	-67.4	-

<sup>a</sup> distancia Ag...Ag y ángulo diedro ( $\tau$ ) C-Ag...Ag-C congelados

En todos estos casos se ha considerado el disolvente explícitamente, de manera que la estabilización que se produce proviene básicamente de la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de disolvente y los aniones. Para evaluar el efecto del disolvente en cuanto medio dieléctrico, capaz de estabilizar especies cargadas, se han realizado una serie de cálculos puntuales para los diferentes dímeros, esta vez sin incluir las moléculas de agua de modo explícito, sino mediante la aproximación CPCM. Se han tomado las estructuras de dímeros en conformación paralela (la obtenida mediante la optimización del dímero con 4 moléculas de agua, FIGURA 6.10a), deslizada (FIGURA 6.10b) y perpendicular (FIGURA 6.16 para  $n = 8$ ). La energía de formación es en todos los casos ligeramente positiva: 3.0, 0.3 y 1.0  $\text{kcal.mol}^{-1}$ , respectivamente (comparar con la energía de formación obtenida para los mismos agregados, incluyendo explícitamente las moléculas de disolvente: -19.2, -21.0 y -70.0  $\text{kcal.mol}^{-1}$ , respectivamente). Este resultado indica que las estructuras monoméricas y diméricas podrían estar en equilibrio en la disolución. Por otra parte, se puede ver que el efecto del disolvente como dieléctrico prácticamente anula la repulsión entre monómeros, mientras que la capacidad del agua de formar enlaces de hidrógeno permite mantenerlos juntos en un dímero solvatado.

**6.3.3.  $\{[M(CN)_2]^{-}\}_2\cdots(H_2O)_n$  (M = Cu, Au; n = 2, 4)**

Sería interesante ver si las conclusiones que se desprenden de los cálculos realizados con complejos de plata se pueden extender a los de Cu y Au del mismo tipo. Para ello se han optimizado los dímeros solvatados con dos y cuatro moléculas de agua  $\{[M(CN)_2]^{-}\}_2\cdots(H_2O)_n$  (M = Cu, Au; n = 2, 4) a nivel MP2 con la base LanL2DZ, obteniéndose geometrías similares a las de las FIGURAS 6.9 y 6.10a.

Como se ve en la TABLA 6.4 (junto con los resultados de los correspondientes complejos de plata, para facilitar su comparación), los dímeros solvatados por dos moléculas de agua forman un mínimo metaestable y añadir dos moléculas de disolvente tiene el efecto de estabilizar más el agregado y hacer disminuir la distancia  $M\cdots M$ , tal como sucede en el caso de la plata para los dímeros con el mismo número de moléculas de agua. Es interesante remarcar que, de acuerdo con lo que se conoce sobre las interacciones  $d^{10}\cdots d^{10}$  para estos metales, las distancias  $Au\cdots Au$  son las más cortas en comparación con las de los complejos de cobre y plata en estos dímeros solvatados. Por otra parte, también se puede ver que el efecto de la correlación es más importante para el dímero de Au que para los de Cu y Ag.

**TABLA 6.4. Resultados de la optimización anivel MP2/LanL2DZ de la geometría de los dímeros solvatados por dos o cuatro moléculas de agua,  $[M(CN)_2]^{-}\cdot(H_2O)_n$ , M = Cu, Ag, Au; n = 2, 4. Las distancias se dan en Å y las energías de formación en kcal.mol<sup>-1</sup>.**

metal	n	d	$E_{MP2}$	$E_{HF}^a$
Cu	2	4.883	9.3	13.5
	4	4.257	-18.9	-10.9
Ag	2	4.985	8.7	12.9
	4	4.441	-19.2	-11.7
Au	2	3.900	9.8	18.4
	4	3.627	-18.1	-4.5

<sup>a</sup> a la geometría optimizada a nivel MP2

## 6.4. Efecto de los contraiones: agregados $(K^+)_2\{[Ag(CN)_2]^- \}_2$

A fin de completar el estudio, se decidió evaluar el efecto que la inclusión de los cationes puede tener en la estructura y estabilidad de los agregados. Además, esta información puede ser relevante para entender la estructura de la disolución a concentraciones en las que la formación de pares iónicos empieza a ser importante, como es el caso de algunas condiciones experimentales, ya que se trabaja desde disoluciones diluidas ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) hasta concentraciones muy próximas al límite de saturación (del orden de 0.8 M)<sup>[1]</sup>. Para ello se evalúan las dos componentes energéticas nuevas que crea la introducción de los cationes: las interacciones anión...catión y catión...disolvente.

### 6.4.1. Interacción anión...catión

Para evaluar la interacción anión...catión, se elige el catión  $K^+$  porque es el empleado en los experimentos de que se dispone de más información y a la vez es un catión monoatómico, hecho que simplifica los cálculos. En primer lugar se estudia la interacción entre un monómero  $[Ag(CN)_2]^-$  y el catión  $K^+$ . Para averiguar las características de la superficie de energía potencial se realiza un barrido de la energía de interacción optimizando el dímero  $[Ag(CN)_2]^- \cdots K^+$ , tanto a nivel HF como MP2 con la base LanL2DZ, para diferentes distancias N...K (FIGURA 6.17a) y para diferentes ángulos K-C-N (FIGURA 6.17b). Según se muestra en la FIGURA 6.17, la estabilización debida a la interacción con un catión  $K^+$  en fase gas oscila entre 70 y 90 kcal.mol<sup>-1</sup>.

Para evaluar la estabilización del dímero aniónico mediante los correspondientes contraiones, se optimiza la geometría del agregado  $\{K[Ag(CN)_2]^- \}_2$  a nivel HF y MP2 con la base LanL2DZ. La geometría más estable corresponde a la que se muestra en la FIGURA 6.18a, en que los dos aniones están paralelos uno respecto al otro, con los átomos de potasio como puentes entre los cianuros. La distancia Ag...Ag es relativamente larga (5.5 Å) y la distancia N...K es 2.7 Å, muy parecida a la óptima en el caso del par iónico  $[Ag(CN)_2]^- \cdots K^+$  (FIGURA 6.17). Si se mantiene la conformación de la estructura experimental del sólido  $K[Ag(CN)_2]$ , fijando uno de los ángulos diedros C-Ag...Ag-C (FIGURA 6.18b), y se optimizan el resto de

variables, la distancia  $Ag\cdots Ag$  es mucho menor (3.4 Å). La energía de formación en los dos casos es del mismo orden ( $-229.1$  y  $-218.6$  kcal.mol $^{-1}$  para el agregado plenamente optimizado y para el de ángulo diedro fijo, respectivamente, sin corregir el error de superposición de base). Estos agregados son aproximadamente un orden de magnitud más estables que los estabilizados por el disolvente.

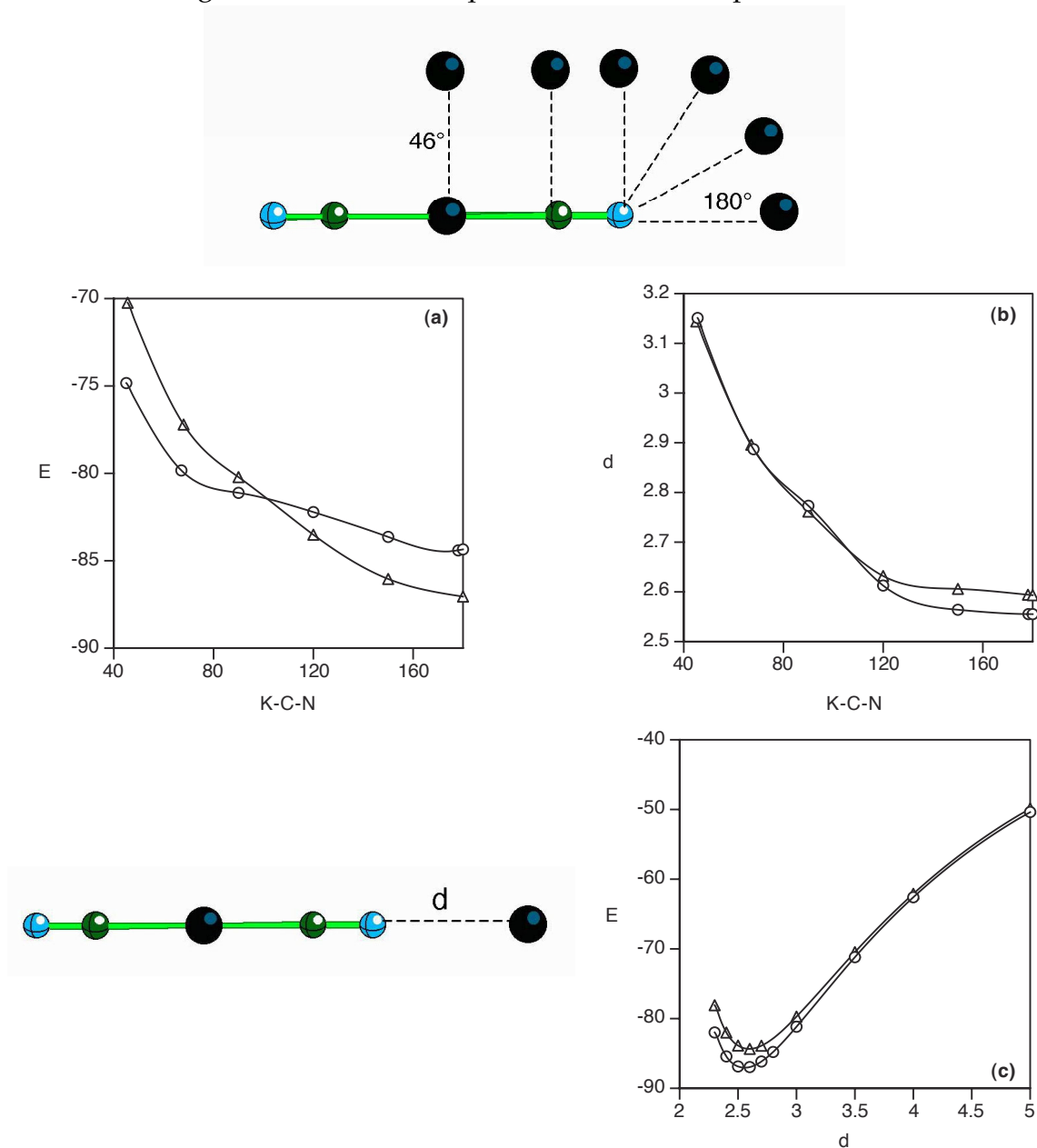
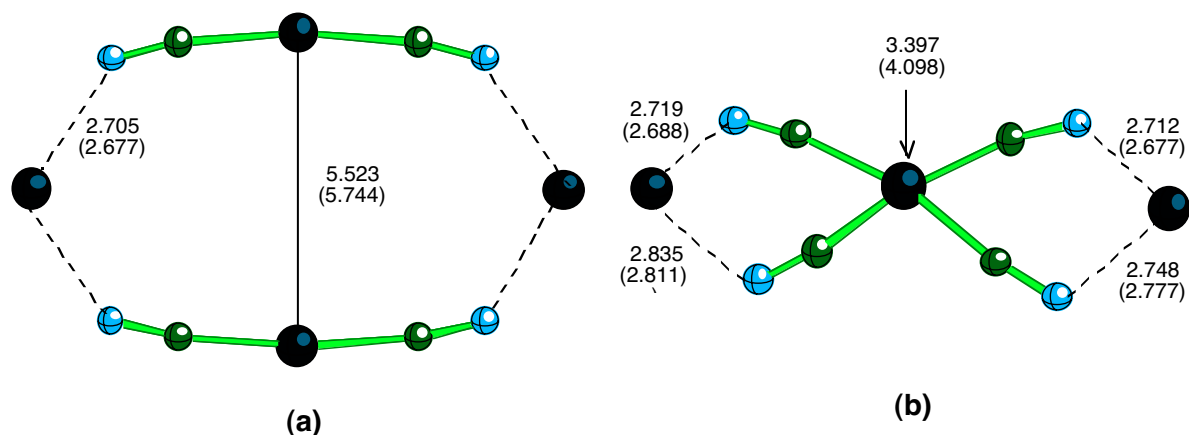


FIGURA 6.17. (a) Energía de interacción (en kcal.mol $^{-1}$ ) del dímico  $K^+\cdots[Ag(CN)_2]^-$  calculada a nivel MP2 ( $\Delta$ ) y HF ( $\circ$ ) en función del ángulo K-C-N (grados), (b) distancia intermolecular más corta a medida que varía el ángulo K-C-N y (c) energía de interacción respecto a la distancia  $K\cdots N$  (en Å).

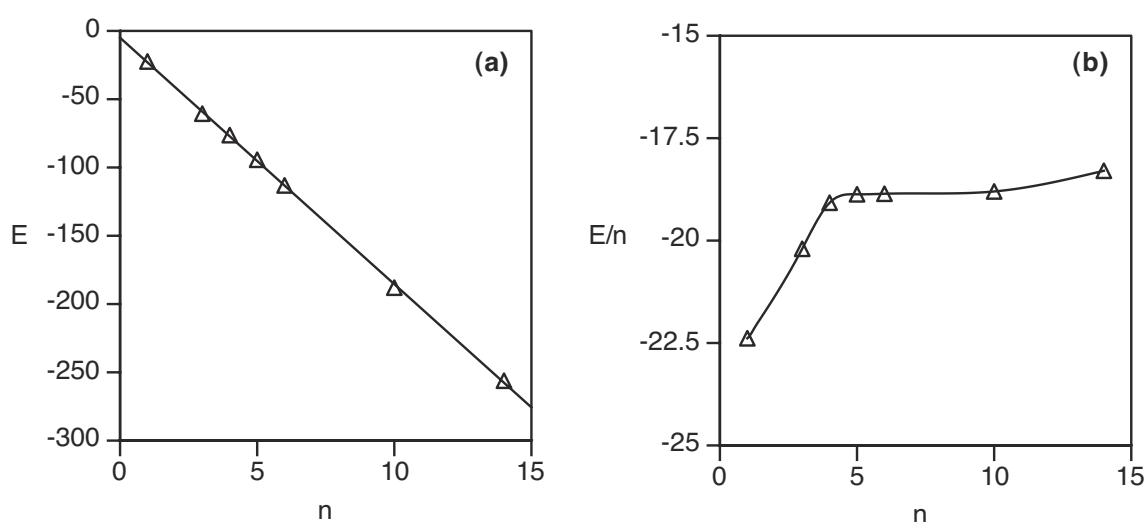


**FIGURA 6.18.** Geometría del agregado  $\{K^+\}_2\{[Ag(CN)_2]^{-}\}_2$  (a) completamente optimizada y (b) fijando el ángulo de torsión al de la geometría del sólido, visto en la dirección  $Ag \cdots Ag$ . Se dan los resultados obtenidos a nivel MP2/LanL2DZ y HF (entre paréntesis).

#### 6.4.2. Interacción catión...disolvente

El objetivo en este apartado es conocer cómo es la esfera de solvatación del catión  $K^+$ . De lo que se desprende de la bibliografía<sup>[16, 17]</sup>, la esfera de solvatación del ion potasio no tiene una estructura claramente definida, sino que es muy flexible. Diversos estudios, experimentales y teóricos (de tipo dinámico) apuntan a un número de moléculas de agua por átomo de potasio que oscila entre 3 y 6 o mayor (hasta 8). En la base de datos de Cambridge, por ejemplo, se encuentran estructuras con iones  $K^+$  hidratados con 6, 7 u 8 átomos de O coordinados. Sin embargo, no se ha encontrado ningún trabajo donde se estudie este problema mediante cálculos ab initio. Es por esto que se ha empezado analizando dicha esfera de solvatación, no tanto con el ánimo de realizar un análisis sistemático de la solvatación de este catión en la disolución acuosa, sino para obtener la información suficiente que permita construir de manera razonable el modelo de que se hablará en el apartado siguiente (6.5).

Se ha optimizado a nivel MP2 la geometría de varios agregados  $K^+\cdots(H_2O)_n$  ( $n = 1, 3, 4, 5, 6, 10, 14$ ). Si se compara la energía de formación obtenida mediante los diferentes métodos (FIGURA 6.19a), la variación de la energía con el número de moléculas de agua presenta una dependencia lineal ( $r^2 = 1.000$ ). Analizando la energía de estabilización por molécula de agua añadida (FIGURA 6.19b), a medida que aumenta el número de moléculas de agua tiende a estabilizarse alrededor de unas  $18 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

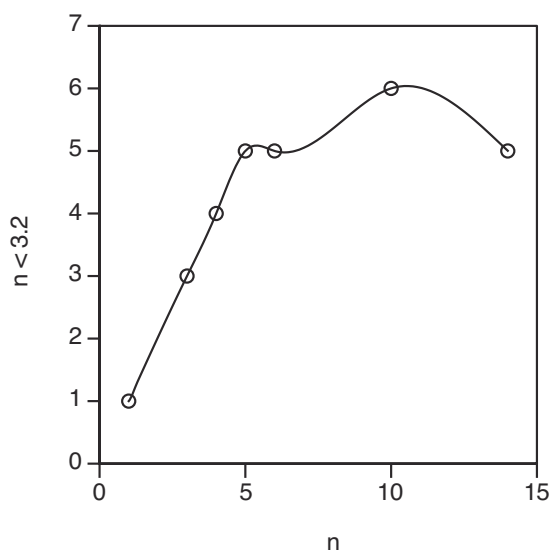


**FIGURA 6.19. (a) Energía de solvatación del catión  $K^+$  en función del número de moléculas de agua, calculada mediante optimización de los agregados  $K^+(H_2O)_n$  y (b) energía de solvatación por molécula de agua, en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .**

Si se analiza la distancia  $K\cdots O$  para todos los agregados calculados, se observa una discontinuidad a  $3.2 \text{ \AA}$  aproximadamente, con lo que se puede estimar que la primera esfera de solvatación contiene las moléculas de agua coordinadas al catión con una distancia  $K\cdots O$  menor que  $3.2 \text{ \AA}$ . Si se cuenta el número de moléculas de agua que están a una distancia menor de  $3.2 \text{ \AA}$ , a partir de  $n = 6$  el valor oscila entre 5 y 6 (FIGURA 6.20). A medida que aumenta el número de moléculas de agua, la interacción catión $\cdots$ disolvente compite con la interacción agua $\cdots$ agua, incluso para las moléculas de disolvente más cercanas al catión (ver en la FIGURA 6.21, agregados para  $n = 4, 5$  y  $6$ ). En el caso de tener cuatro moléculas de agua esta competencia se puede apreciar claramente comparando



dos estructuras que se han encontrado, una en que las cuatro moléculas de agua están directamente coordinadas al catión y otra en que tres de ellas se coordinan al ion mientras que la cuarta molécula de agua forma un enlace de hidrógeno con una de las otras (FIGURAS 6.21c y d), prácticamente isoenergéticas ( $-76.3$  y  $-76.2$  kcal.mol<sup>-1</sup>, respectivamente, a nivel MP2).



**FIGURA 6.20.** Número de moléculas de agua con una distancia  $K\cdots O$  menor de  $3.2 \text{ \AA}$  para los diferentes agregados  $K^+(H_2O)_n$ .

### 6.5. Estructura y estabilidad de agregados $(K^+)_2\{[Ag(CN)_2]\}_2(H_2O)_{12}$

Una vez entendidas las interacciones anión...anión, anión...disolvente, anión...catión y catión...disolvente por separado, se estudia el comportamiento de todos los componentes juntos. Ya se ha demostrado que tanto las moléculas de disolvente como los contraiones son capaces de estabilizar los dímeros. Queda por conocer cómo compiten estas dos fuerzas en la disolución.

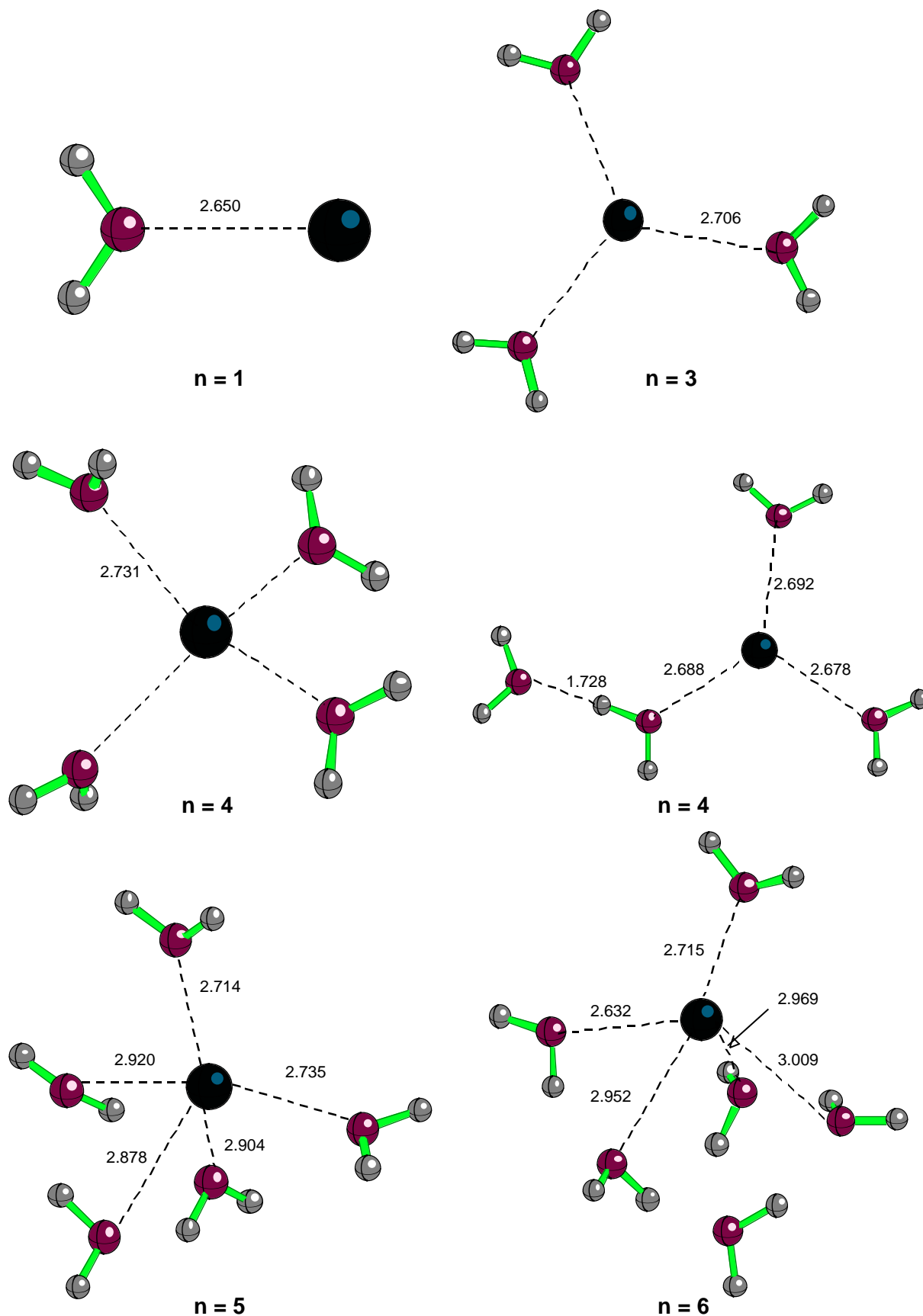


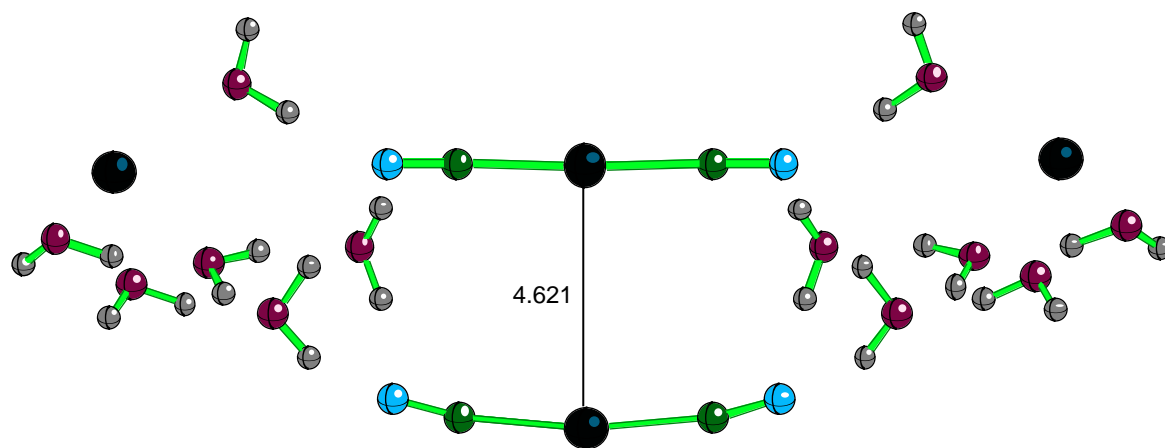
FIGURA 6.20. Estructura optimizada de los agregados  $K^+(H_2O)_n$  ( $n = 1, 3, 4, 5$  y  $6$ ) a nivel MP2.

Puesto que la disolución es un sistema dinámico, existen infinitud de posibles conformaciones instantáneas de las moléculas de soluto y disolvente. El interés aquí no es ser exhaustivo, haciendo un estudio dinámico o estadístico, sino evaluar la energética y estructura de algunas conformaciones posibles, optimizando dos agregados formados por dos monómeros  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , los contraiones correspondientes (dos iones  $\text{K}^+$ ) y moléculas de disolvente: uno en que los cationes potasio están en la segunda esfera de coordinación del dianión (FIGURA 6.22a) y otro en que están fuera de la jaula del disolvente (FIGURA 6.22b). Debido al método usado (optimización HF), el tamaño del sistema se ha reducido al mínimo indispensable, tanto en cuanto al número de moléculas de disolvente considerado como la base.

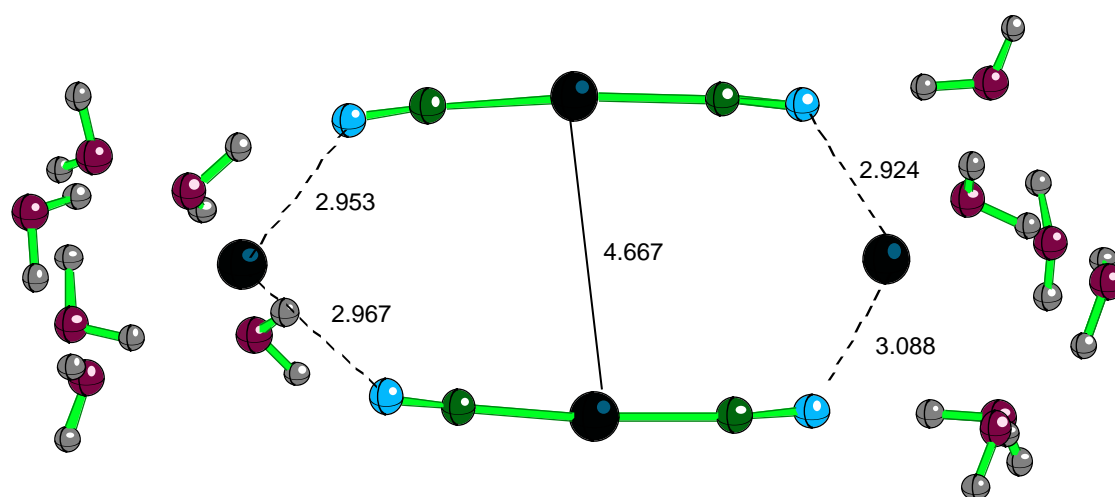
A la vista de los resultados de los apartados anteriores, decidir cuál es el mínimo número de moléculas de agua que deben considerarse en una simulación con todos los elementos de la disolución (aniones, cationes y disolvente) no es fácil. Por una parte, el modelo mínimo escogido para reflejar la estabilización debida a la interacción aniones...disolvente es el dímero paralelo interaccionando con 4 moléculas de agua (FIGURA 6.10a). Para determinar el número de moléculas de disolvente con las que evaluar la interacción catión...disolvente, se ha considerado razonable limitar a 3 el número de moléculas de agua por átomo de potasio, dado que para  $n > 4$  la interacción agua...agua ya compite con la interacción agua... $\text{K}^+$ . Finalmente, se han añadido dos moléculas de agua más, una por extremo, que separa las esferas de coordinación del dianión y los contraiones. Optimizando la estructura de partida construida de esta forma, se obtiene la que se representa en la FIGURA 6.22a. Para calcular la energía del agregado de tipo par iónico se ha tomado la estructura del agregado optimizado  $\text{K}_2\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \}_2$  (FIGURA 6.18a) y se han añadido 12 moléculas de agua, 6 en cada extremo, a fin de poder comparar las dos estructuras (ver FIGURA 6.22b). La base empleada para los átomos Ag, C y N es la LanL2DZ, mientras que para las moléculas de agua, la base es la 3-21G.

De la comparación de las estructuras se puede concluir que las más estables son las de tipo par iónico (FIGURA 6.22b), con una energía de formación de  $-525 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , respecto a las  $-495 \text{ kcal.mol}^{-1}$  de la estructura con los cationes potasio fuera de la esfera de solvatación (FIGURA 6.22a). Sin embargo, debido a que su

formación es un proceso desfavorecido entrópicamente, se sabe que sólo existen a alta concentración. La distancia  $Ag\cdots Ag$  en los dos casos es muy similar.



(a)



(b)

FIGURA 5.22. Estructura optimizada de los agregados  $(K^+)_2\{[Ag(CN)_2]\}_2(H_2O)_{12}$ .

## 6.6. Estudio del espectro de absorción UV-visible de los dímeros en disolución

Para tratar de aclarar la naturaleza de las transiciones que dan lugar a las características del espectro de absorción de las disoluciones de  $K[Ag(CN)_2]$ , se han llevado a cabo cálculos a nivel TD-DFT usando el funcional de la densidad PBE0<sup>[18]</sup>, ya que se ha visto que este funcional da buenos resultados para calcular transiciones a estados de valencia y Rydberg<sup>[19]</sup>. La base empleada es una modificación de la base LanL2DZ en la que se han descontráido las funciones de menor exponente del metal y se han añadido dos funciones difusas, de modo análogo a lo realizado por otros investigadores<sup>[20]</sup>. También se ha simulado el efecto del disolvente para poder comparar los resultados teóricos con los experimentales obtenidos en disolución. Para ello se ha usado el método CPCM implementado en Gaussian03<sup>[21]</sup> y se han considerado explícitamente sólo los átomos de los complejos aniónicos. Debido a que mediante el algoritmo implementado no es posible estimar la magnitud del acoplamiento espín-órbita, solamente se han calculado las transiciones permitidas por la regla de selección del espín (singulete-singulete).

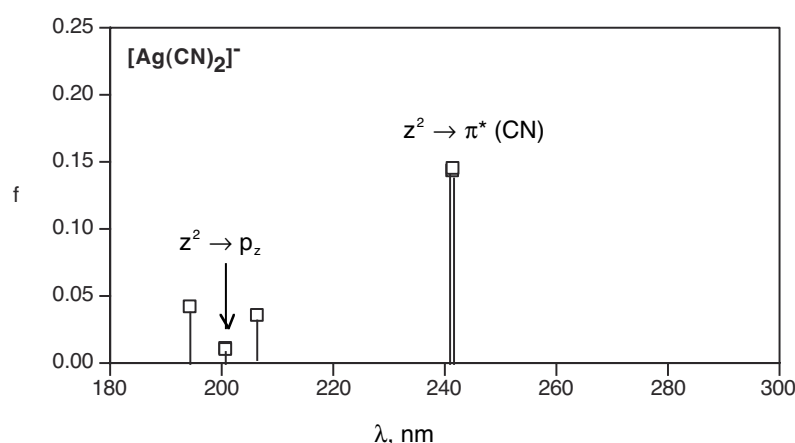
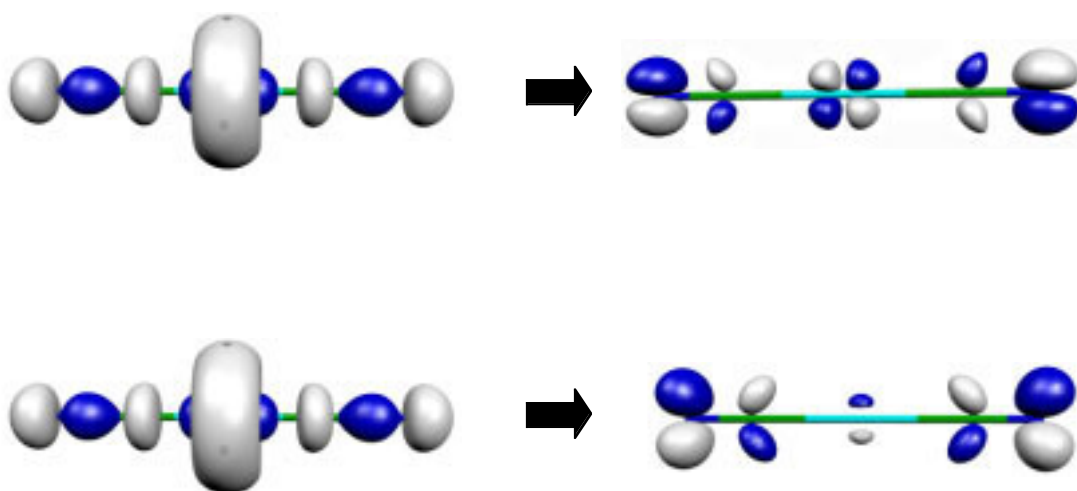


FIGURA 6.23. Espectro de absorción calculado para el monómero  $[Ag(CN)_2]^-$ .

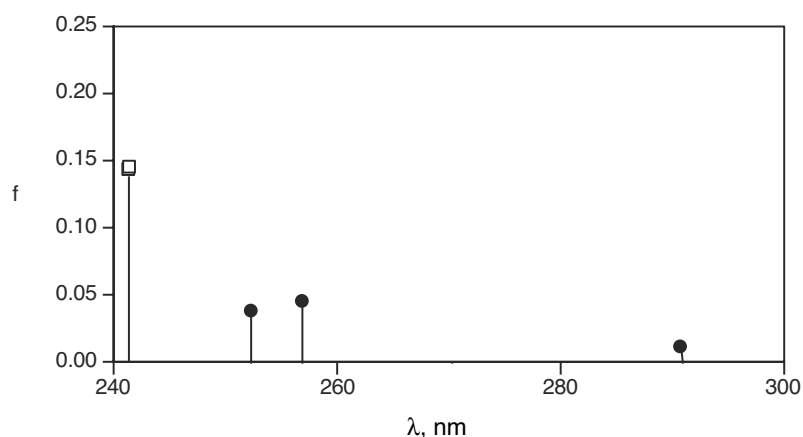
En el espectro calculado para el monómero (FIGURA 6.23) se puede apreciar una banda degenerada a 241 nm que corresponde a transiciones del HOMO a los orbitales  $\pi^*$  del cianuro<sup>[22]</sup> (FIGURA 6.24 arriba). En el espectro de absorción

experimental (FIGURA 6.1), esta transición se asigna a la banda de alrededor de 200 nm<sup>[1]</sup>, esto es, la que aparece para las disoluciones de concentraciones menores. En el espectro calculado también hay un grupo de transiciones entre 200 y 220 nm, entre las que está la transición del HOMO al orbital  $p_z$  del átomo de plata, a 200 nm, con una fuerza del oscilador diez veces menor que la de la transición de 241 nm.

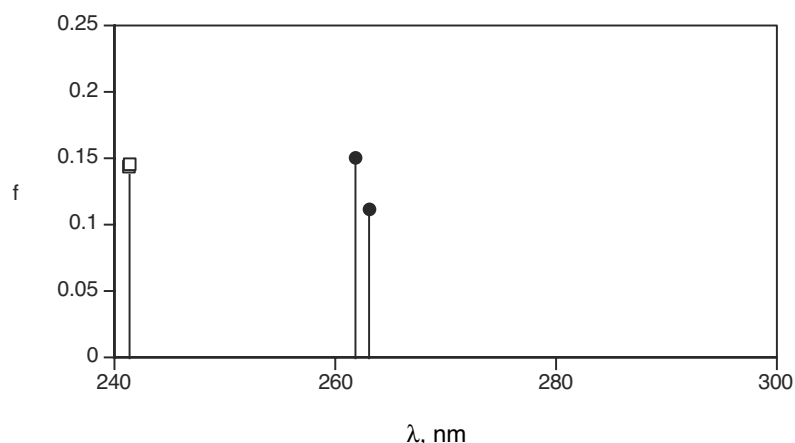


**FIGURA 6.24.** Asignación de las transiciones del espectro del monómero a 241 nm (arriba) y a 200 nm (abajo).

Para comprobar si la discordancia entre el espectro experimental y el calculado se debe a la coordinación de agua, se ha calculado el espectro de las especies tri y tetracoordinadas obtenidas al optimizar los agregados  $\{[Ag(CN)_2]^{-}\}_2$  con 18 y 24 moléculas de agua. En las FIGURAS 6.25 y 6.26 se presenta el espectro calculado de tales complejos:  $[Ag(CN)_2(H_2O)]^{-}$  (C-Ag-C = 126.4, Ag $\cdots$ O = 2.391) y  $[Ag(CN)_2(H_2O)_2]^{-}$  (C-Ag-C = 156.8, Ag $\cdots$ O = 2.801 y 2.739). Se puede ver que en ambos casos aparecen transiciones a longitudes de onda mayores que las del monómero, pero con una fuerza del oscilador menor. Las transiciones calculadas implican una combinación lineal de orbitales moleculares y por este motivo se ha considerado adecuado no discutir su asignación.



**FIGURA 6.25.** Espectro de absorción calculado para el complejo  $[Ag(H_2O)(CN)_2]$  (círculos). También se muestra la posición de la banda de menor energía calculada para el monómero  $[Ag(CN)_2]$  (cuadrados) a efectos de comparación.



**FIGURA 6.26.** Espectro de absorción calculado para el complejo  $[Ag(H_2O)_2(CN)_2]$  (círculos). También se muestra la posición de la banda de menor energía calculada para el monómero  $[Ag(CN)_2]$  (cuadrados) a efectos de comparación.

Para estudiar las transiciones que dan lugar a las bandas de absorción de los dímeros, puesto que a lo largo de este capítulo se han encontrado estructuras con distancias  $Ag \cdots Ag$  que van de 3.5 hasta casi 5 Å, en diversas conformaciones, se ha calculado el espectro de absorción para dímeros paralelos y perpendiculares a diferentes distancias  $Ag \cdots Ag$  dentro de este intervalo.

En el espectro del dímero aparecen un gran número de transiciones, tanto en el intervalo de 200 a 240 nm, que es donde aparecen las del monómero calculado, como a longitudes de onda mayores. Debido a que el fenómeno que se puede apreciar nítidamente en el espectro de absorción experimental (FIGURA 6.1) es un desplazamiento del frente, más que la posición de picos concretos, se ha decidido analizar simplemente la naturaleza y posición de la transición de menor energía. Analizando los orbitales moleculares implicados en esta transición, se puede ver que corresponde a excitaciones del HOMO  $\sigma^*(z^2)$  al LUMO  $\sigma(p_z)$  del dímero (FIGURA 6.27), aunque en este último se aprecia una fuerte hibridación.

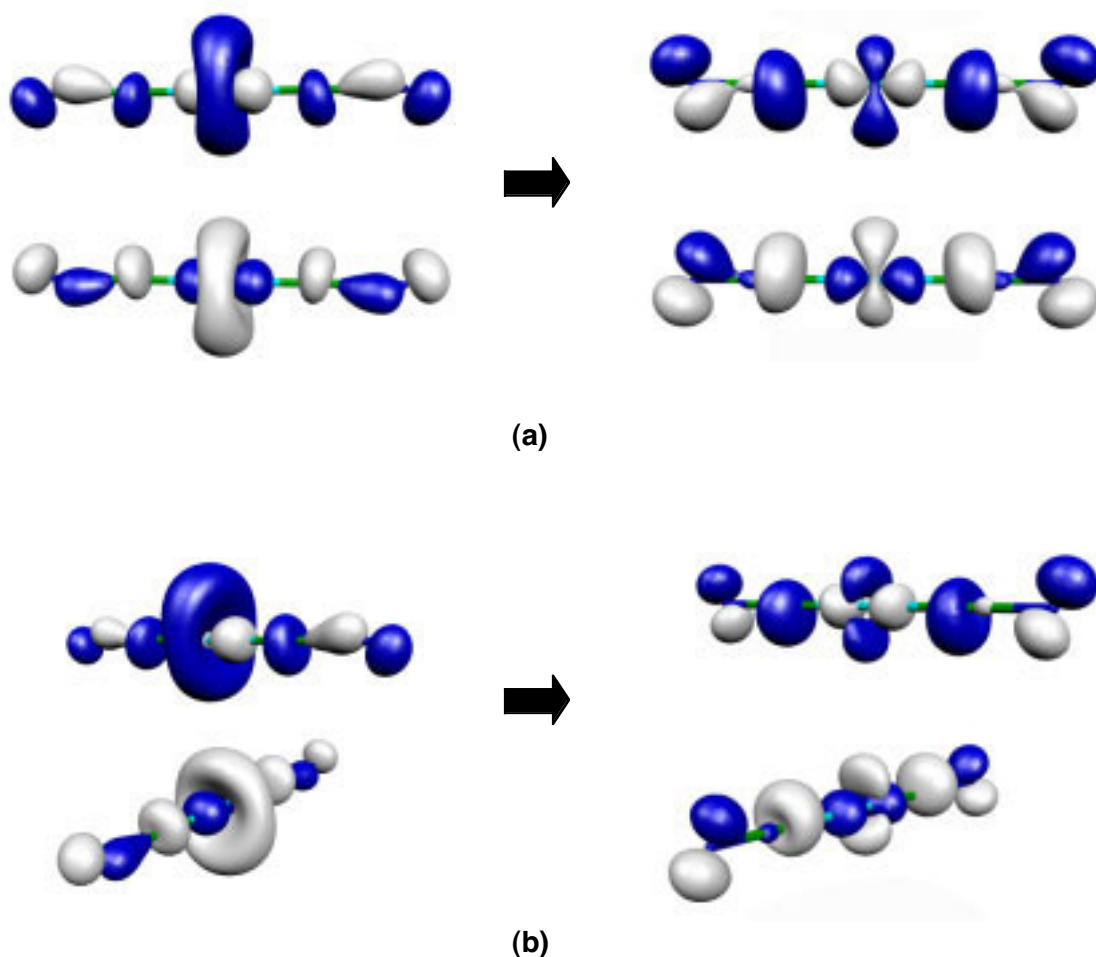
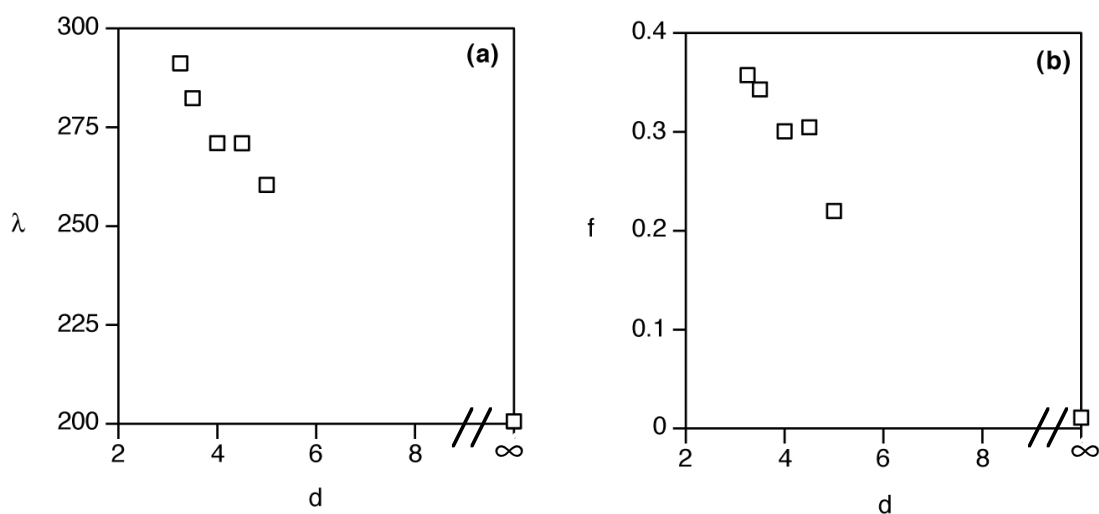


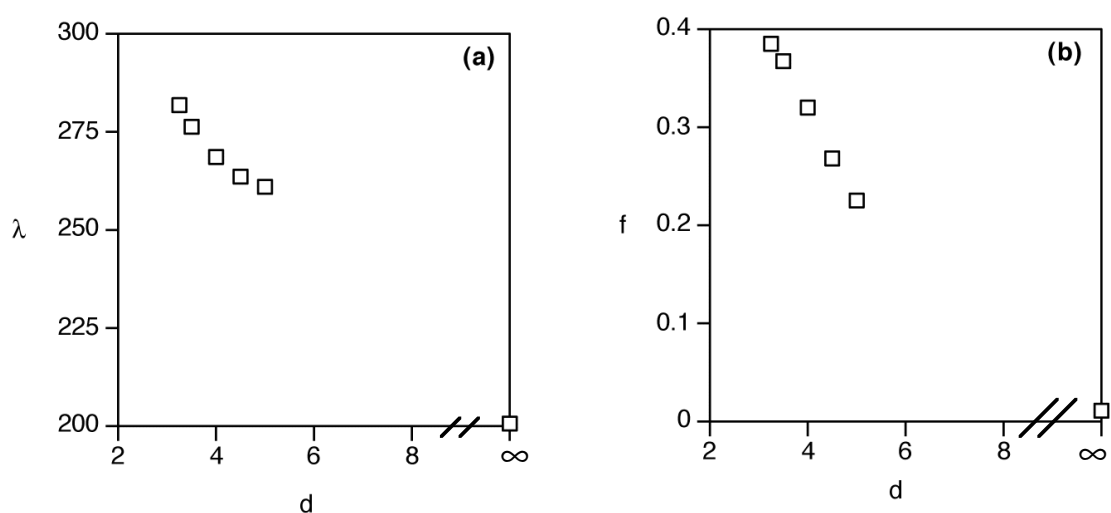
FIGURA 6.27. Asignación de la banda de menor energía del espectro calculado de los dímeros  $\{[Ag(CN)_2]\}_2$  paralelos (a) y perpendiculares (b).



En la FIGURA 6.28 se representa la longitud de onda de la transición de menor energía en función de la distancia  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  para los dímeros paralelo y perpendicular. Se puede comprobar que la formación de dímeros conlleva la aparición de bandas a longitudes de onda mayores que las del monómero, incluso para distancias  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  de 4 y 5 Å. Por otra parte, la fuerza del oscilador de estas transiciones es mayor que las del monómero, y va disminuyendo a medida que aumenta la distancia  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ .



**FIGURA 6.28.** Variación de (a) la longitud de onda y (b) la fuerza del oscilador de la transición de menor energía de los dímeros  $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}_2$  paralelos. A distancia infinita se presentan los valores de la transición  $z^2 \rightarrow p_z$  del monómero.



**FIGURA 6.29.** Variación de (a) la longitud de onda y (b) la fuerza del oscilador de la transición de menor energía de los dímeros  $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}_2$  perpendiculares. A distancia infinita se presentan los valores de la transición  $z^2 \rightarrow p_z$  del monómero.

También se ha calculado el espectro de cada uno de los dímeros más significativos encontrados a lo largo de este Capítulo, tanto estabilizados por el disolvente como por los contraiones. En todos los casos se obtienen transiciones a longitudes de onda mayores que las del monómero (TABLA 6.5), tal como ocurre experimentalmente, al aumentar la concentración de las disoluciones de  $K[Ag(CN)_2]$ .

Finalmente, se ha comprobado el efecto en el espectro de absorción de incluir explícitamente las moléculas de disolvente y los cationes  $K^+$ . Para ello se ha calculado el espectro del dímero paralelo estabilizado por cuatro moléculas de agua (FIGURA 6.10a), incluyendo las moléculas de disolvente de manera explícita, y el del dímero perpendicular estabilizado por dos cationes, incluyendo en el cálculo los dos  $K^+$  (FIGURA 6.18b). En ambos casos se ha mantenido además la cavidad CPCM. En ninguno de los casos se han encontrado diferencias significativas respecto a los cálculos en que no se han considerado los contraiones ni las moléculas de disolvente de manera explícita. Para el dímero con moléculas de agua, se obtiene un desplazamiento de la transición de menor energía unos 5 nm hacia longitudes de onda mayores y para el agregado en que se han incluido los cationes un desplazamiento de tan sólo 1 nm hacia longitudes de onda mayores.

**TABLA 6.5. Longitud de onda (nm) y fuerza del oscilador calculadas para la transición de menor energía de los diferentes dímeros estabilizados por el disolvente o los contraiones. Entre paréntesis se dan los resultados incluyendo explícitamente el disolvente o los contraiones.**

estructura	figura	$\lambda$	f
$\{[Ag(CN)_2]^- \}_2(H_2O)_4$ paralelo	5.10a	275 (280)	0.2079 (0.1718)
$\{[Ag(CN)_2]^- \}_2(H_2O)_4$ desplazado	5.10b	261	0.0077
$\{[Ag(CN)_2]^- \}_2(H_2O)_6$ alternado	5.16	295	0.1347
$\{[Ag(CN)_2]^- \}_2(H_2O)_8$ alternado	5.16	286	0.1454
$K_2 \{[Ag(CN)_2]^- \}_2$ paralelo	5.18a	262	0.1295
$K_2 \{[Ag(CN)_2]^- \}_2$ alternado	5.18b	292 (292)	0.1597 (0.1771)

## 6.7. Conclusiones

- a) La interacción neta entre dos complejos aniónicos,  $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}\}_2$  o  $\{[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\}_2$ , es repulsiva en fase gas.
- b) El disolvente y los contraiones en fase sólida son capaces de estabilizar dímeros aniónicos con distancias  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  relativamente cortas, luego es necesaria la presencia de éstos para que tengan lugar interacciones de tipo  $d^{10}\cdots d^{10}$  entre dichos complejos.
- c) Las distancias metal $\cdots$ metal de los dímeros alternados estabilizados por el disolvente o los contraiones son más cortas que para los dímeros paralelos. Sin embargo, la energía de formación es mayor en valor absoluto para los agregados paralelos que para los perpendiculares.
- d) La energía de formación de los dímeros estabilizados mediante la formación de pares iónicos es mayor en valor absoluto que la de los estabilizados por el disolvente. Sin embargo, debido a que la formación de pares iónicos es desfavorable entrópicamente, sólo se formarán a concentraciones elevadas.
- e) Mediante cálculos TD-DFT se ha demostrado que la aparición de nuevas bandas en el espectro de absorción puede deberse a la formación de dímeros estabilizados por el disolvente o mediante la formación de pares iónicos o a la coordinación de una o dos moléculas de agua.

## 6.8. Referencias

1. M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, H. H. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10371.
2. M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, H. H. Patterson, J. P. Fackler, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11237.
3. J. T. Markert, N. Blom, G. Roper, A. D. Perregaux, N. Nagasundaram, M. R. Corson, A. Ludi, J. K. Nagle, H. H. Patterson, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *118*, 258.
4. N. Nagasundaram, G. Roper, J. Biscoe, J. W. Chai, H. H. Patterson, N. Blom, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2947.
5. W. B. Jones, J. Yuan, R. Narayanaswamy, M. A. Young, R. C. Elder, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1996.
6. V. W.-W. Yam, C. -L. Chan, C.-K. Li, K. M.-C. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216-217*, 173.
7. N. P. Rath, E. M. Holt, K. Tanimura, *Inorg. Chem.* **1985**, *25*, 3934.
8. D. M. Knotter, G. Blasse, J. P. M. van Vliet, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2196.
9. M. Couty, M. B. Hall, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1359.
10. D. B. Leznoff, B.-Y. Xue, B. O. Patrick, V. Sánchez, R. C. Thompson, *Chem. Commun.* **2001**, 259.
11. R. L. White-Morris, M. Stender, D. S. Tinti, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3237.
12. G. A. Bowmaker, B. J. Kennedy, J. C. Reid, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3968; S. J. Hibble, S. M. Cheyene, A. C. Hannon, S. G. Eversfield, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1042.
13. S. J. Hibble, S. G. Eversfield, A. R. Cowley, A. M. Chippindale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 628; O. Reckeweg, C. Lind, A. Simon, F. J. DiSalvo, *Z. Naturforsch. B* **2003**, *58*, 155; S. J. Hibble, S. M. Cheyene, A. C. Hannon, S. G. Eversfield, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4990.
14. G. A. Bowmaker, B. J. Kennedy, J. C. Reid, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3968; S. J. Hibble, S. M. Cheyene, A. C. Hannon, S. G. Eversfield, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4724.
15. G. Aullón, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3137.
16. D. T. Richens, *The Chemistry of Aqua Ions*, John Wiley & Sons: Chichester, 1997.
17. A. Tongraar, B. M. Rode, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 411.

18. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
19. C. Adamo, G. E. Scuseria, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889.
20. M. K. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.
21. *Gaussian 03, Revision B.02*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. Y. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
22. J. Cano, E. Ruiz, S. Alvarez, M. Verdaguer, *Comments Inorg. Chem.* **1998**, *20*, 27.

## **CONCLUSIONES**

---

## Cálculo de interacciones intermoleculares mediante funcionales de la densidad

- En la mayoría de casos, la naturaleza de la interacción entre dos moléculas viene dada principalmente por las componentes electrostática y dispersiva, aunque en algunos casos una de ellas sea dominante sobre la otra.
- Las diferencias en las componentes de polarización y transferencia de carga no suelen ser importantes de cara a determinar la magnitud de la interacción intermolecular.
- Los funcionales PBE0 y PBE1 sobreestabilizan los dímeros con enlace de hidrógeno fuerte, mientras que B3LYP da resultados más parecidos a la curva de interacción MP2.
- Para calcular la energía de dímeros con enlaces de hidrógeno débil o moderado los funcionales PBE0 y PBE1 proporcionan resultados mejores que B3LYP.
- En cuanto a los dímeros de van der Waals, el funcional B3LYP proporciona resultados muy próximos a HF, mientras que PBE0 y PBE1 en general proporcionan curvas ligeramente más próximas a la curva MP2, pese a que no acaban de funcionar bien en todos los casos.
- Los funcionales PBE0 y PBE1 sobreestiman la energía de formación del dímero  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  y B3LYP proporciona una curva muy cercana a la MP2.
- No se ha encontrado ninguna correlación sencilla entre las componentes de la energía de interacción y la calidad de los resultados obtenidos con los diferentes funcionales.

## El número de coordinación en complejos de metales del grupo 11 de configuración electrónica $d^{10}$

- La elección del número de coordinación viene determinada por el juego de dos factores: la energía de interacción (cuanto más estabilizante es, se favorece un número de coordinación mayor) y la energía requerida para deformar la esfera de coordinación del metal asociada al aumento del número de coordinación del metal.
- En cuanto a la influencia de los ligandos en la energía de interacción, las fosfinas son más estabilizantes que el amoníaco (pese a que existen unas pocas excepciones a esta regla), mientras que las energías de interacción siguen la tendencia  $Cl < Br < I$  al variar el haluro. En cuanto al metal, las energías de interacción para el oro en general son comparables con las del cobre y la plata y la interacción de una fosfina con un complejo dicoordinado de cobre en general es más estabilizante que con uno de oro o de plata.
- El estudio del efecto del disolvente muestra que complejos inestables en fase gas pueden estabilizarse mediante un disolvente de polaridad adecuada.
- La energía de deformación de la esfera de coordinación parece ser mayor para el oro que para la plata y el cobre, pese a que mediante la sustitución de los diferentes ligandos se puede obtener una buena gradación de esta energía de deformación. En general, los complejos dicoordinados mediante fosfinas se doblan con más facilidad que los análogos de amina y la resistencia al doblamiento aumenta en el orden  $Cl > Br > I$ , mientras que las energías de piramidalización de los complejos tricoordinados son menos sensibles a la naturaleza de los ligandos.
- Los complejos de oro tienen energías de formación menos favorables que los de cobre y plata debido a la mayor energía de deformación que requiere el oro en comparación con el cobre y la plata, ya que la energía de formación depende de las energías de interacción y de deformación, y las energías de



interacción son similares para los tres metales con el mismo conjunto de ligandos.

- Hay tanta ambigüedad en la asignación de los números de coordinación porque el doblamiento de un complejo dicoordinado (o la piramidalización de uno tricoordinado) lleva consigo un aumento de la energía de interacción con el tercer (o cuarto) ligando, pero al mismo tiempo requiere cierta energía. Como resultado, las superficies de energía potencial para las reacciones de asociación de un ligando son suaves y la estructura encontrada en cada caso particular puede ser cualquier punto a lo largo del camino que va desde el complejo di- hasta el tricoordinado (o del tri- al tetracoordinado), dependiendo de la gradación que imponen los efectos inductivos o estéricos de los sustituyentes, el disolvente o efectos de empaquetamiento.

### **Estructura y estabilidad de dímeros de complejos $d^{10}$**

Los resultados obtenidos para los diferentes dímeros modelo  $[MXL]_2$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ;  $X = Cl, Br, I, CN$ ;  $L = NH_3, PH_3, CNCH_3$ ) permiten establecer las siguientes tendencias generales:

- La interacción  $d^{10} \cdots d^{10}$  es débilmente atractiva, de 1 a 3 kcal.mol<sup>-1</sup>, de acuerdo con los resultados obtenidos con los métodos MP2 y B3LYP para dímeros en conformación alternada.
- La energía de disociación en estos dímeros de Cu(I) con sólo interacción  $d^{10} \cdots d^{10}$  aumenta al disminuir la electronegatividad del haluro. Estos resultados son análogos a los obtenidos para dímeros formados mediante contactos  $d^8 \cdots d^8$  entre complejos plano-cuadrados<sup>[3]</sup>.
- Cuando es posible, la formación de dímeros a través de enlaces de hidrógeno o mediante la formación de un nuevo enlace Cu-X da mucha más estabilidad a los dímeros que la interacción metal $\cdots$ metal aislada.

- Ligandos capaces de establecer enlaces de hidrógeno relativamente fuertes (por ejemplo aminas) llevan a la formación de dímeros eclipsados, mientras que si son más débiles, compiten con la formación de enlaces metal...ligando (si son posibles).
- En cuanto a los dímeros rómbicos, la distancia Cu...Cu se hace más pequeña a medida que disminuye la electronegatividad del ligando puente, pese a que el tamaño del átomo puente aumenta, debido a que el coste de doblar los monómeros es menor. Por otra parte, el ligando que más influencia tiene sobre esta distancia es el ligando terminal, no los del puente.
- Las tendencias obtenidas con dímeros de Cu(I) se pueden extender a los dímeros de Ag(I) y Au(I).

### **Naturaleza de la interacción Cu(I)...Cu(I)**

- La naturaleza de las interacciones entre monómeros de Cu(I) dicoordinado es fuertemente dependiente de la carga neta de las especies que interactúan: la componente electrostática de la energía de interacción es el término dominante en la interacción cuando ambos dímeros están cargados y, en todos los casos, es la combinación de las componentes electrostática y dispersiva la que reproduce la forma de la energía de interacción total, no sólo la dispersiva.
- El funcional B3LYP reproduce a grandes rasgos la forma y estabilidad de las curvas MP2 en los casos en que la componente electrostática de la interacción es importante.
- Los dímeros formados por monómeros cargados con el mismo signo son energéticamente inestables. Dado que la estabilidad energética es una condición esencial para la presencia de un enlace entre dos fragmentos, no se puede hablar de la existencia de ningún enlace entre dichos fragmentos. El análisis que se presenta aquí muestra que la existencia de agregados

bimoleculares anión...anión y catión...catión se debe a la presencia de contraiones, de modo que la interacción anión...catión compensa con creces las interacciones anión...anión y catión...catión, forzándolos a permanecer próximos uno del otro. Este hecho permite el solapamiento entre orbitales de los dos fragmentos, de manera que en estos agregados bimoleculares cargados tiene lugar la misma interacción orbital y el desdoblamiento energético habitual cuando dos fragmentos interactúan para generar un enlace.

- Los dímeros que presentan interacciones Cu...Cu estables energéticamente están formados por fragmentos neutros o de cargas opuestas, de modo que es adecuado hablar de enlace entre los fragmentos del agregado. El análisis detallado de la energía de interacción en este caso indica que sólo una parte de la energía proviene de la interacción Cu...Cu propiamente dicha, mientras que una parte importante de esta energía proviene de las interacciones Cu...ligando. A pesar de esto, se propone que en este caso se continúe hablando de enlaces Cu...Cu, pero teniendo en cuenta cuál es la estructura energética de este enlace.

### **Interacciones $\text{Ag}(d^{10})\cdots\text{Ag}(d^{10})$ en soluciones acuosas de $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$**

- La interacción neta entre dos complejos aniónicos  $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}\}_2$  o  $\{[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\}_2$  es repulsiva en fase gas.
- El disolvente y los contraiones en fase sólida son capaces de estabilizar dímeros aniónicos con distancias Ag...Ag relativamente cortas, luego es necesaria la presencia de éstos para que tengan lugar interacciones de tipo  $d^{10}\cdots d^{10}$  entre dichos complejos.
- Las distancias metal...metal de los dímeros alternados estabilizados por el disolvente o los contraiones son más cortas que para los dímeros paralelos. Sin

embargo, la energía de formación es mayor en valor absoluto para los agregados paralelos que para los perpendiculares.

- La energía de formación de los dímeros estabilizados mediante la formación de pares iónicos es mayor en valor absoluto que la de los estabilizados por el disolvente. Sin embargo, debido a que la formación de pares iónicos es desfavorable entrópicamente, sólo se formarán a concentraciones elevadas.
- Mediante cálculos TD-DFT se ha demostrado que la aparición de nuevas bandas en el espectro de absorción puede deberse a la formación de dímeros estabilizados por el disolvente o mediante la formación de pares iónicos, o a la coordinación de una o dos moléculas de agua.

## **APÉNDICES**

---

## Apéndice 1

**TABLA A.1. Coeficientes de las funciones de polarización y difusas de la base LanL2TZ/DP+.**

Átomo	Polarización <sup>a</sup>		Difusas <sup>b</sup>	
Cu	p	0.052	s	0.00396
		0.164	p	0.00240
			d	0.03102
Ag	p	0.035	s	0.00347
		0.105	p	0.00252
			d	0.02108
Au	p	0.034	s	0.00598
		0.108	p	0.00279
			d	0.01396
Cl	d	0.220		
		0.797		
Br	d	0.162		
		0.548		
I	d	0.105		
		0.334		
N	d	0.412		
		1.986		
P	d	0.153		
		0.537		

<sup>a</sup> S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzi-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*; Elsevier: Amsterdam, 1984.

<sup>b</sup> Cu: X.-Y. Liu, F. Mota, P. Alemany, J. J. Novoa, S. Alvarez, *Chem. Commun.* **1998**, 1149.  
Ag y Au: dividiendo por 10 el exponente más pequeño de la base LanL2DZ.

## Apéndice 2

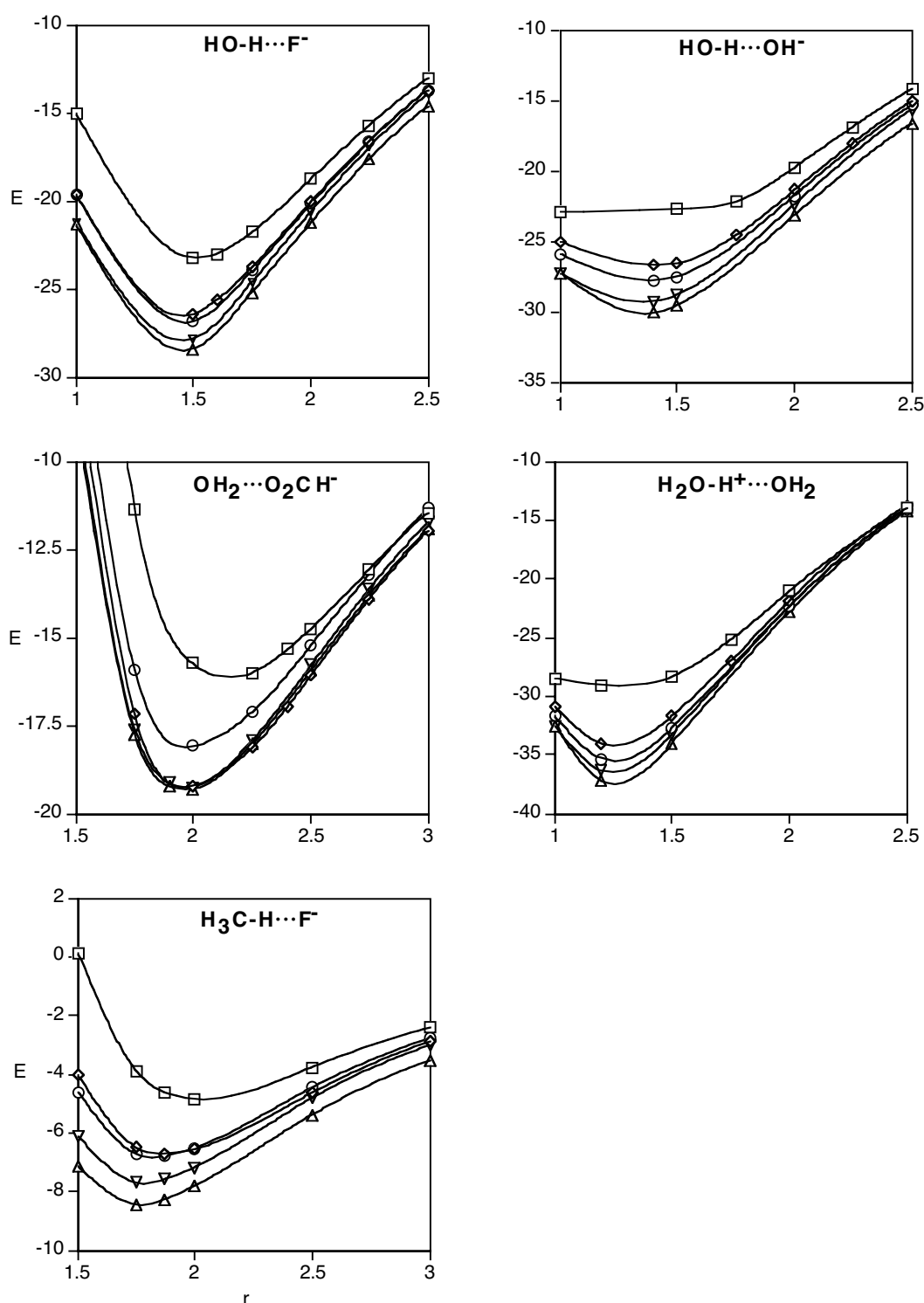
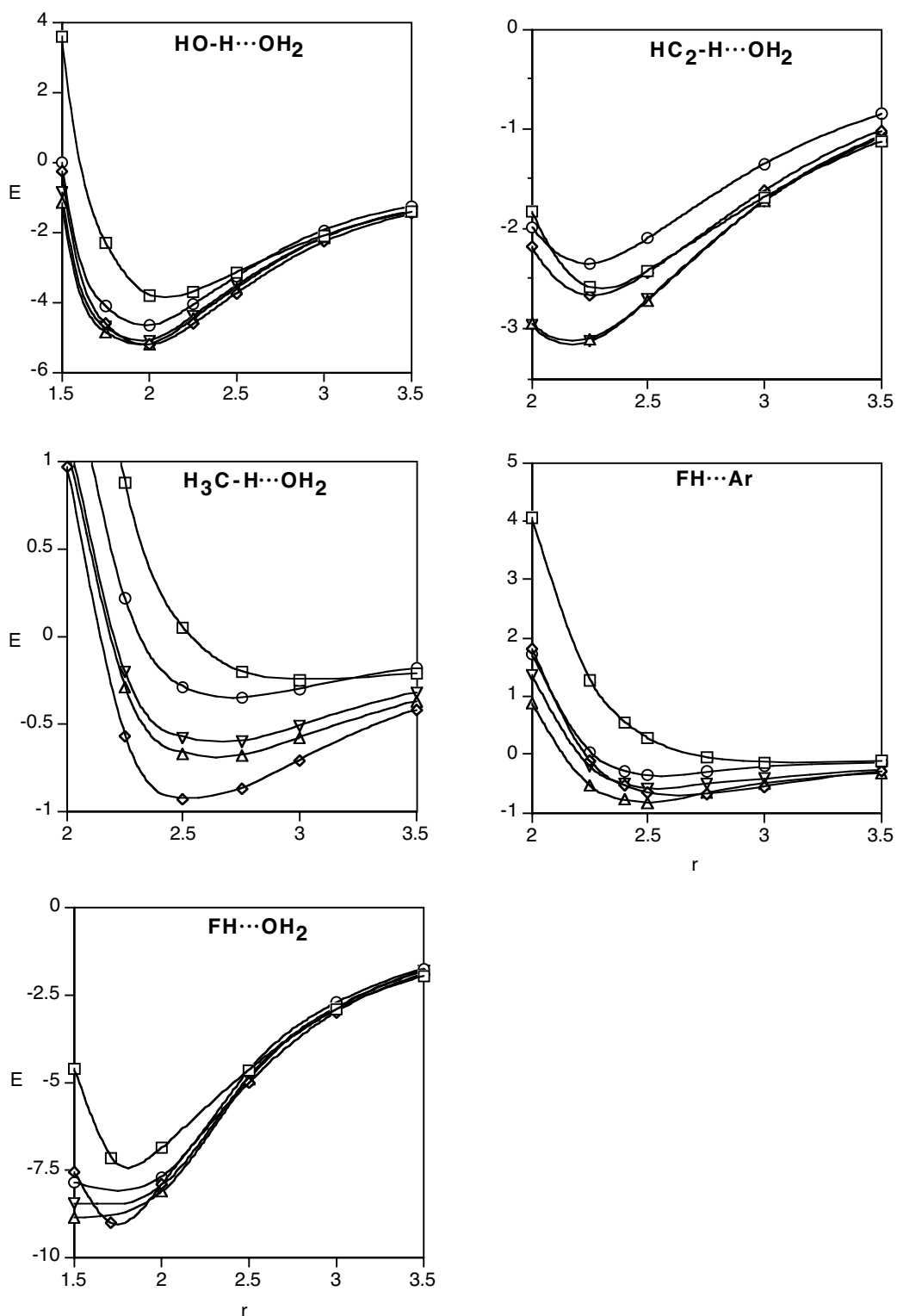


FIGURA A.2.1. Variación de la energía de formación sin corrección del error de superposición de base ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) con la distancia intermolecular ( $\text{\AA}$ ), calculada con los métodos HF ( $\square$ ), MP2 ( $\diamond$ ), B3LYP ( $\circ$ ), PBE0 ( $\triangle$ ), PBE1 ( $\nabla$ ) para los dímeros del Grupo 1, esto es, formados mediante enlace de hidrógeno iónico.



**FIGURA A.2.2.** Variación de la energía de formación sin corrección del error de superposición de base (kcal.mol<sup>-1</sup>) con la distancia intermolecular (Å), calculada con los métodos HF (□), MP2 (◇), B3LYP (○), PBE0 (Δ), PBE1 (▽) para los dímeros del Grupo 2, esto es, formados mediante enlace de hidrógeno débil o moderado.



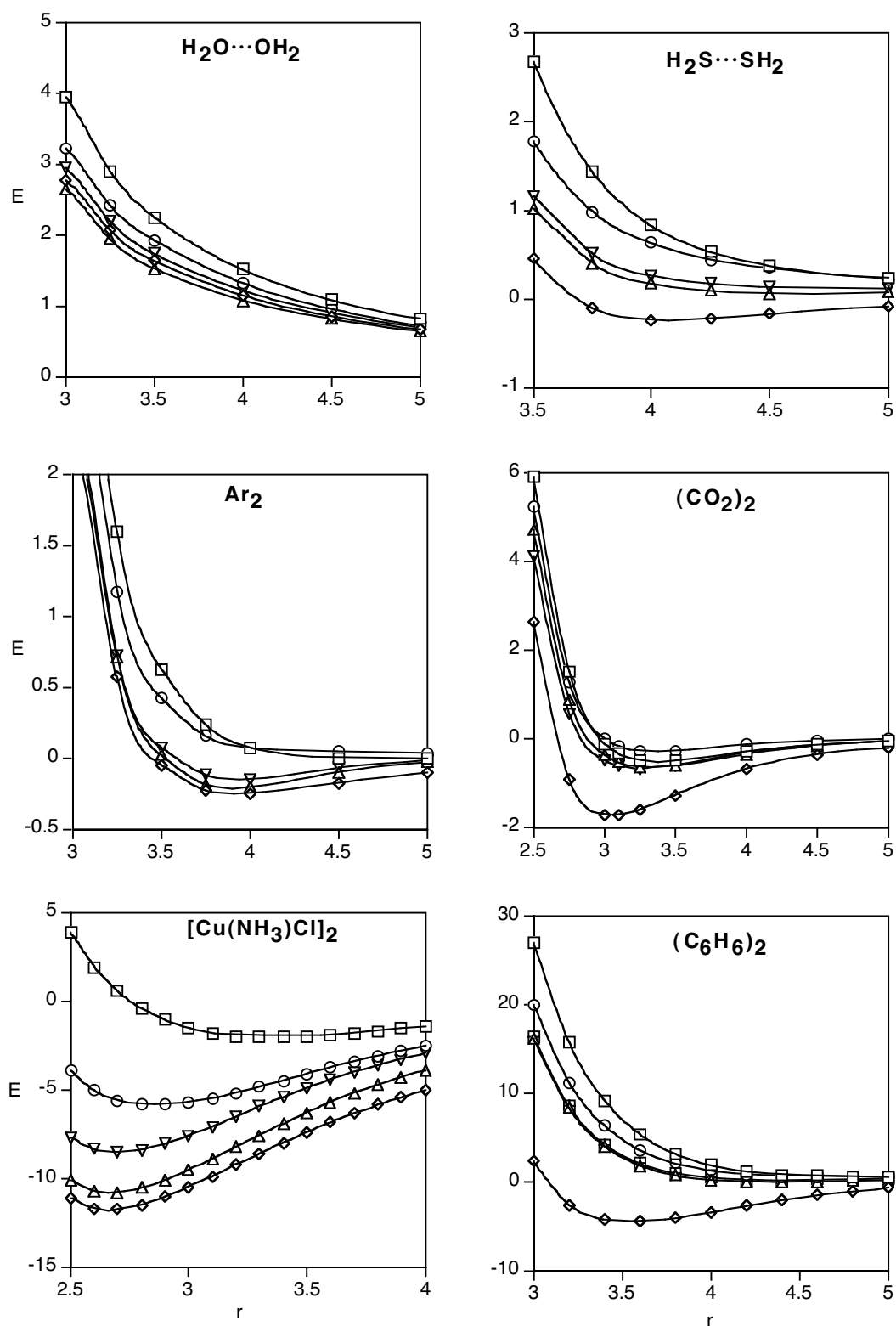


FIGURA A.2.3. Variación de la energía de formación sin corrección del error de superposición de base (kcal.mol<sup>-1</sup>) con la distancia intermolecular (Å), calculada con los métodos HF (□), MP2 (◇), B3LYP (○), PBE0 (△), PBE1 (▽) para los dímeros del Grupo 3, esto es, formados mediante interacciones de van der Waals.

### Apéndice 3

**TABLA A.3.1. Distancias de enlace optimizadas (Å) para los complejos dicoordinados d<sup>10</sup> [MAB] y el intervalo de valores experimentales encontrado en la CSD.**

M.	A	B	M-A		M-B		A-M-B exp.	N, Z
			calc.	exp.	calc.	exp.		
Cu	Cl	Cl	2.157	2.00 - 2.14			153-180	57, 71
Cu	Br	Br	2.303	2.19 - 2.29			154-180	18, 19
Cu	I	I	2.468	2.38 - 2.39			180	2, 2
Cu	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	1.942	1.80 - 2.11			152-180	92, 141
Cu	PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	2.272	2.19 - 2.26			166-180	7, 9
Cu	NH <sub>3</sub>	Cl	1.959	1.80 - 1.94	2.098	2.08 - 2.16	159-180	9, 12
Cu	NH <sub>3</sub>	Br	1.970	1.93 - 1.94	2.238	2.20 - 2.22	174	1, 2
Cu	NH <sub>3</sub>	I	1.983		2.399			
Cu	PH <sub>3</sub>	Cl	2.200	2.177	2.108	2.118	173	1, 1
Cu	PH <sub>3</sub>	Br	2.212	2.19 - 2.20	2.246	2.23 - 2.26	172-174	2, 2
Cu	PH <sub>3</sub>	I	2.225	2.188	2.409	2.418	171	1, 1
Ag	Cl	Cl	2.401	2.30 - 2.48	164-180			5, 5
Ag	Br	Br	2.537	2.45	179			1, 1
Ag	I	I	2.696					
Ag	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	2.183	2.06 - 2.41			144-180	159, 229
Ag	PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	2.474	2.36 - 2.46			145-180	26, 31
Ag	NH <sub>3</sub>	Cl	2.214	2.08 - 2.16	2.327	2.31	174-177	2, 2
Ag	NH <sub>3</sub>	Br	2.233		2.461			
Ag	NH <sub>3</sub>	I	2.252		2.613			
Ag	PH <sub>3</sub>	Cl	2.406	2.37 - 2.38	2.335	2.34 - 2.45	148-175	3, 3
Ag	PH <sub>3</sub>	Br	2.425	2.374	2.467	2.448	174	
Ag	PH <sub>3</sub>	I	2.446		2.621			
Au	Cl	Cl	2.347	2.09 - 2.30	176-180			21, 25
Ag	Br	Br	2.479	2.35 - 2.40	174-180			24, 24
Ag	I	I	2.635	2.24 - 2.75	176-180			20, 21
Ag	I	I	2.155		2.560		180	
Au	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	2.081	1.80 - 2.15			173-180	31, 51
Au	PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	2.358	2.26 - 2.35			157-180	112, 142
Au	NH <sub>3</sub>	Cl	2.117	1.98 - 2.10	2.278	2.24 - 2.27	177-179	6, 6
Au	NH <sub>3</sub>	Br	2.135	2.019	2.408	2.354	178	1, 1
Au	PH <sub>3</sub>	Cl	2.268	2.18 - 2.28	2.303	2.23 - 2.39	164-180	140, 209
Au	PH <sub>3</sub>	Br	2.282	2.16 - 2.29	2.434	2.38 - 2.44	168-179	19, 28
Au	PH <sub>3</sub>	I	2.299		2.587			

(a) Todos los ángulos de enlace calculados son de 180° (precisión química). (b) N es el número de determinaciones de estructuras cristalinas y Z, el número de moléculas cristalográficamente independientes.

**TABLA A.3.2. Distancias de enlace optimizadas (Å) para los complejos tricoordinados  $d^{10}$   $[MA_2B]$  y el intervalo de valores experimentales encontrado en la CSD.**

M	A	B	M-A		M-B		A-M-B		N, Z <sup>f</sup>
			calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	
Cu	Cl	Cl	2.363	2.10 - 2.39	120				16, 21
Cu	Br	Br	2.502	2.22 - 2.52	120				24, 29
Cu	I	I	2.668	2.54 - 2.18	120				24, 30
Cu	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	2.077	1.91 - 2.09			120		81, 110
Cu	PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	2.332	2.24 - 2.30			120		14, 23
Cu	Cl	NH <sub>3</sub> <sup>a, c</sup>	2.202	2.08 - 2.62	2.102	1.87 - 2.08	120	99-141	16, 20
Cu	Br	NH <sub>3</sub>	2.350	2.32 - 2.46	2.093	1.95 - 2.08	107	109-124	7, 10
Cu	Br	NH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2.340		2.103		120		
Cu	I	NH <sub>3</sub>	2.505	2.49 - 2.68	2.100	1.98 - 2.02	115	105-128	6, 8
Cu	I	NH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2.498		2.105		120		
Cu	Cl	PH <sub>3</sub>	2.192	2.20 - 2.26	2.297	2.23 - 2.27	116	112-120	10, 10
Cu	Cl	PH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2.190		2.300		120		
Cu	Br	PH <sub>3</sub>	2.329	2.34 - 2.40	2.303	2.23 - 2.27	116	110-117	3, 4
Cu	Br	PH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2.330		2.300		120		
Cu	I	PH <sub>3</sub>	2.492	2.51 - 2.62	2.308	2.24 - 2.29	116	107-117	6, 8
Cu	I	PH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2.490		2.310		120		
Cu	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>a, c</sup>	2.102	1.86 - 1.99	2.202	2.27 - 2.43	120	121-130	7, 9
Cu	NH <sub>3</sub>	Br <sup>d</sup>	2.338		2.37		92, 110		
Cu	NH <sub>3</sub>	Br <sup>a</sup>	2.123	1.93 - 2.06	2.411	2.37 - 2.42	120	116-125	6, 6
Cu	NH <sub>3</sub>	I	2.251	1.97 - 2.21	2.540	2.54 - 2.59	103	111-121	8, 12
Cu	NH <sub>3</sub>	I <sup>a</sup>	2.119		2.574		120		
Cu	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>a, c</sup>	2.242	2.16 - 2.21	2.263	2.24 - 2.36	120	121-132	19, 24
Cu	PH <sub>3</sub>	Br	2.360	2.16 - 2.48	2.377	2.18 - 2.58	118	109-132	15, 16
Cu	PH <sub>3</sub>	Br <sup>a</sup>	2.250		2.410		120		
Cu	PH <sub>3</sub>	I	2.354	2.20 - 2.26	2.56	2.53 - 2.58	104, 116	120-127	11, 13
Cu	PH <sub>3</sub>	I <sup>a</sup>	2.270		2.570		120		
Ag	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	2.351	2.09 - 2.50			120		39, 60
Ag	PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	2.576	2.44 - 2.54			120		23, 38
Ag	Cl	Cl	2.638	2.45 - 2.81			120		5, 5
Ag	Br	Br	2.776	2.55 - 2.75			120		6, 6
Ag	I	I	2.930	2.75 - 2.80			120		7, 7
Ag	Cl	NH <sub>3</sub> <sup>a, c</sup>	2.434	2.49 - 2.53	2.414	2.32 - 2.33	120		1, 2
Ag	Br	NH <sub>3</sub> <sup>a, c</sup>	2.567		2.413		120		
Ag	I	NH <sub>3</sub> <sup>a, c</sup>	2.713		2.417		120		

Ag	Cl	PH <sub>3</sub> <sup>d, e</sup>	2.362		2.427, 3.124		84, 171		
Ag	Cl	PH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2.424	2.49 - 2.71	2.567	2.42 - 2.50	120	107-116	6, 6
Ag	Br	PH <sub>3</sub> <sup>d, e</sup>	2.507		2.456, 3.010		89, 164		
Ag	Br	PH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2.556	2.57 - 2.62	2.574	2.46 - 2.47	120	115-118	2, 2
Ag	I	PH <sub>3</sub>	2.700	2.778	2.560	2.48	08, 128	115	1, 1
Ag	I	PH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2.709		2.583		120		
Ag	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>a, c</sup>	2.482		2.520		120		
Ag	NH <sub>3</sub>	Br <sup>a, c</sup>	2.472	2.467	2.655	2.500	120	102	1, 1
Ag	NH <sub>3</sub>	I <sup>d, e</sup>	2.751		2.754		86, 108		
Ag	NH <sub>3</sub>	I <sup>a</sup>	2.466		2.807		120		
Ag	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>a, c</sup>	2.541	2.35 - 2.36	2.509	2.55 - 2.60	120	132-140	4, 4
Ag	PH <sub>3</sub>	Br <sup>a, b</sup>	2.559	2.37 - 2.41	2.647	2.61 - 2.65	120	125-131	2, 2
Ag	PH <sub>3</sub>	I <sup>a, b</sup>	2.581	2.42 - 2.43	2.801	2.764	120	120	2, 2
Au	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>a, c</sup>	2.298				120		
Au	PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	2.448	2.35 - 2.42			119		27, 33
Au	Cl	Cl	2.602				122		
Au	Cl	Cl <sup>a</sup>	2.602				120		
Au	Br	Br	2.726				120		
Au	I	I	2.863				120		
Au	Cl	NH <sub>3</sub> <sup>a, c</sup>	2.406		2.375		120		
Au	Br	NH <sub>3</sub> <sup>a, c</sup>	2.527		2.380		120		
Au	I	NH <sub>3</sub> <sup>a, c</sup>	2.713		2.417		120		
Au	Cl	PH <sub>3</sub> <sup>a, c</sup>	2.421	2.44 - 2.96	2.414	2.30 - 2.33	120	86-122	10, 12
Au	Br	PH <sub>3</sub> <sup>d</sup>	2.601		2.40		96, 123		
Au	Br	PH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2.548	2.62 - 2.78	2.421	2.32	120	106-114	2, 2
Au	I	PH <sub>3</sub>	2.752	2.75 - 3.34	2.394	2.32 - 2.34	110	94-114	4, 8
Au	I	PH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2.629		2.427		120		
Au	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>a, c</sup>	2.549		2.474		120		
Au	NH <sub>3</sub>	Br <sup>a, c</sup>	2.523		2.603		120		
Au	NH <sub>3</sub>	I <sup>d, e</sup>	2.751		2.755		86, 108		
Au	NH <sub>3</sub>	I <sup>a</sup>	2.506		2.748		120		
Au	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>a, b</sup>	2.331		2.503		120		
Au	PH <sub>3</sub>	Br <sup>a, b</sup>	2.351		2.633		120		
Au	PH <sub>3</sub>	I <sup>a, b</sup>	2.369		2.780		120		

a) ángulos de enlace fijos a 120°; b) la optimización lleva a la disociación de un ligando; c) la optimización lleva a la disociación de un ligando y a la formación de un enlace de hidrógeno intermolecular; d) la estructura optimizada es asimétrica, con de un enlace de hidrógeno intramolecular; e) la optimización lleva a un complejo tricoordinado con un ángulo de enlace grande o una distancia metal-ligando larga. f) N y Z son el número de determinaciones de estructuras cristalinas y el número de estructuras cristalográficamente independientes, respectivamente, de las cuales se ha tomado el intervalo de valores experimentales. g) Los datos calculados corresponden a estructuras optimizadas salvo que se especifique otra cosa.

**TABLA A.3.3. Distancias de enlace optimizadas (Å) para los complejos tetracoordinados  $d^{10}$   $[MA_4]$  e intervalo de valores experimentales encontrados en la CSD. N y Z son el número de determinaciones de estructuras cristalinas y el número de moléculas cristalográficamente independientes de las que se han tomado los valores experimentales. Los datos calculados corresponden a geometrías con ángulos tetraédricos congelados, excepto en los casos en que se especifique otra cosa.**

M	A	M-A		N, Z
		calc.	exp.	
Cu	Cl	2.596	2.35 - 2.42	9, 9
Cu	Br	2.764	2.31 - 2.57	8, 9
Cu	I <sup>a, b</sup>	2.948	2.65 - 2.72	15, 20
Cu	NH <sub>3</sub>	2.168	1.96 - 2.16	282, 395
Cu	PH <sub>3</sub>	2.368	2.24 - 2.58	38, 41
Ag	Cl <sup>a</sup>	2.715	2.61 - 2.64	3, 5
Ag	Br	2.906	2.71 - 2.74	3, 7
Ag	I	3.168	2.83 - 2.91	14, 26
Ag	NH <sub>3</sub>	2.451	2.23 - 2.49	62, 119
Ag	PH <sub>3</sub>	2.645	2.45 - 2.67	23, 31
Au	Cl <sup>a</sup>	2.863		
Au	Br <sup>a</sup>	2.805		
Au	I	2.897		(139°) D <sub>2d</sub>
Au	I <sup>a</sup>	3.011		
Au	NH <sub>3</sub> <sup>a, c</sup>	2.425		
Au	PH <sub>3</sub>	2.506	2.36 - 2.61	24, 28

<sup>a</sup>) ángulos de enlace congelados a 109.47°; <sup>b</sup>) la optimización lleva a la disociación de un ligando; <sup>c</sup>) la optimización lleva a la disociación de un ligando y a la formación de un enlace de hidrógeno intermolecular.

**TABLA A.3.4. Distancias (Å) y ángulos de enlace calculados para los complejos  $d^{10}$  tetracoordinados  $[MAB_3]$  e intervalo de valores experimentales encontrados en la base de datos de Cambridge. N y Z son el número de determinaciones de estructuras cristalinas y el número de moléculas cristalográficamente independientes de las cuales se han tomado los valores experimentales, respectivamente. Los datos calculados corresponden a geometrías con ángulos tetraédricos congelados salvo que se indique otra cosa.**

M	A	B	M-A		M-B		A-M-B		N, Z
			calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	
Cu	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>a, b</sup>	2.167	1.99	2.458	2.46		112	1, 1
Cu	NH <sub>3</sub>	Br <sup>a, c</sup>	2.152	2.02 - 2.09	2.617	2.46 - 2.55		103-110	3, 4
Cu	NH <sub>3</sub>	I <sup>a, b</sup>	2.140	1.93 - 2.13	2.793	2.64 - 2.75		105-117	19, 36
Cu	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>a</sup>	2.236	2.18 - 2.22	2.437	2.38 - 2.44		112-117	5, 6
Cu	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>d, e</sup>	2.367		2.437		83, 108		
Cu	PH <sub>3</sub>	Br <sup>a</sup>	2.253	2.15 - 2.18	2.592	2.52 - 2.56		116-119	6, 6
Cu	PH <sub>3</sub>	Br <sup>d, e</sup>	2.352		2.568		92-105		
Cu	PH <sub>3</sub>	I	2.360	2.24 - 2.26	2.763	2.67 - 2.70	100.0	109-112	4, 9
Cu	Cl	NH <sub>3</sub>	2.450	2.25 - 2.56	2.125	1.97 - 2.07	92	102-117	8, 9
Cu	Cl <sup>a</sup>	NH <sub>3</sub>	2.280		2.194				
Cu	Br	NH <sub>3</sub>	2.140	1.98 - 2.03	2.543	2.43 - 2.58	97	104-110	4, 4
Cu	Br <sup>a</sup>	NH <sub>3</sub>	2.423		2.191				
Cu	I	NH <sub>3</sub>	2.675	2.68 - 2.71	2.156	2.04 - 2.15	100	106-111	3, 3
Cu	I <sup>a</sup>	NH <sub>3</sub>	2.584		2.188				
Cu	Cl	PH <sub>3</sub>	2.284	2.28 - 2.90	2.337	2.26 - 2.36	102	98-111	17, 20
Cu	Cl <sup>a</sup>	PH <sub>3</sub>	2.261		2.351				
Cu	Br	PH <sub>3</sub>	2.433	2.44 - 2.53	2.337	2.23 - 2.37	106	103-109	5, 10
Cu	Br <sup>a</sup>	PH <sub>3</sub>	2.410		2.350				
Cu	I	PH <sub>3</sub>	2.611	2.61 - 2.69	2.336	2.26 - 2.36	106	103-113	6, 9
Cu	I <sup>a</sup>	PH <sub>3</sub>	2.578		2.352				
Ag	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>a, c</sup>	2.527		2.722				
Ag	NH <sub>3</sub>	Br <sup>a, c</sup>	2.504	2.27	2.872	2.79			1, 1
Ag	NH <sub>3</sub>	I <sup>a, c</sup>	2.489	2.29 - 2.40	3.032	2.85 - 2.92		106-113	3, 4
Ag	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>a, b</sup>	2.565	2.36 - 2.41	2.693	2.62 - 2.71		116-134	6, 13
Ag	PH <sub>3</sub>	Br <sup>a, c</sup>	2.589	2.38 - 2.43	2.844	2.73 - 2.89		116-125	7, 12
Ag	PH <sub>3</sub>	I <sup>a, b</sup>	2.612	2.43 - 2.47	3.009	2.88 - 2.94		110-118	5, 9
Ag	Cl <sup>a</sup>	NH <sub>3</sub>	2.499		2.508				

Ag	Cl <sup>e</sup>	NH <sub>3</sub>	2.706		2.417			83		
Ag	Br <sup>a, c</sup>	NH <sub>3</sub>	2.636		2.505					
Ag	I <sup>a, c</sup>	NH <sub>3</sub>	2.788		2.503					
Ag	Cl	PH <sub>3</sub>	2.507	2.47 - 2.59	2.625	2.49 - 2.57		103-123	5, 5	
Ag	Cl <sup>a</sup>	PH <sub>3</sub>	2.481		2.652					
Ag	Br	PH <sub>3</sub>	2.640	2.67 - 2.70	2.632	2.49 - 2.55	101	104-110	2, 4	
Ag	Br <sup>a</sup>	PH <sub>3</sub>	2.620		2.65					
Ag	I	PH <sub>3</sub>	2.786	2.69 - 2.89	.643	2.48 - 2.63	103	104-126	4, 6	
Ag	I <sup>a</sup>	PH <sub>3</sub>	2.778		2.656					
Au	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>a, b</sup>	2.681		2.679					
Au	NH <sub>3</sub>	Br <sup>a, b</sup>	2.625		2.815					
Au	NH <sub>3</sub>	I <sup>a, b</sup>	2.583		2.963					
Au	PH <sub>3</sub>	Cl <sup>a, c</sup>	2.330		2.710					
Au	PH <sub>3</sub>	Br <sup>a, c</sup>	2.349		2.850					
Au	PH <sub>3</sub>	I <sup>a, b</sup>	2.373		3.003					
Au	Cl <sup>a, c</sup>	NH <sub>3</sub>	2.464		2.531					
Au	Br <sup>a, c</sup>	NH <sub>3</sub>	2.527		2.531					
Au	I <sup>a, c</sup>	NH <sub>3</sub>	2.726		2.534					
Au	Cl	PH <sub>3</sub>	2.585	2.51 - 3.01	2.448	2.37 - 2.41	99	91-118	5, 5	
Au	Cl <sup>a</sup>	PH <sub>3</sub>	2.501		2.496		110			
Au	Br	PH <sub>3</sub>	2.759		2.45		96			
Au	Br <sup>a</sup>	PH <sub>3</sub>	2.636		2.498		110			
Au	I	PH <sub>3</sub>	2.894	2.913	2.46	2.334	98	98	1, 1	
Au	I <sup>a</sup>	PH <sub>3</sub>	2.788		2.502		110			

a) ángulos de enlace congelados a 109.47°; b) la optimización lleva a la disociación de un ligando; c) la optimización lleva a la disociación de un ligando y a la formación de un enlace de hidrógeno intermolecular; d) la estructura optimizada es asimétrica, con un enlace de hidrógeno intramolecular; e) la optimización lleva a un complejo tetracoordinado con ángulos de enlace grandes y una distancia metal-ligando larga.

**TABLA A.3.5. Distancias (Å) y ángulos de enlace de los complejos  $d^{10}$  tetracoordinados  $[MA_2B_2]$  e intervalo de valores experimentales encontrados en la base de datos de Cambridge. N y Z son el número de determinaciones de estructuras cristalinas y el número de moléculas cristalográficamente independientes de las que se han tomado los valores experimentales, respectivamente. Los datos calculados corresponden a geometrías con ángulos tetraédricos congelados salvo que se indique otra cosa.**

M.	A	B	M-A		M-B		A-M-A		N, Z
			calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.	
Cu	Cl <sup>a, c</sup>	NH <sub>3</sub>	2.204	1.94 - 2.11	2.357	2.33 - 2.62	98-107	11, 12	
Cu	Br <sup>a</sup>	NH <sub>3</sub>	2.183		2.506				
Cu	Br <sup>d</sup>	NH <sub>3</sub>	2.221	1.97 - 2.12	2.54	2.41 - 2.62	138 95-109	17, 19	
Cu	I	NH <sub>3</sub>	2.221	2.04 - 2.07	2.666	2.66 - 2.71	140 100-109	6, 6	
Cu	I <sup>a</sup>	NH <sub>3</sub>	2.177		2.677				
Cu	Cl	PH <sub>3</sub>	2.359	2.22 - 2.29	2.331	2.32 - 2.55	130 87-104	17, 22	
Cu	Cl <sup>a</sup>	PH <sub>3</sub>	2.315		2.334				
Cu	Br	PH <sub>3</sub>	2.351	2.24 - 2.26	2.483	2.54 - 2.64	130 89-108	6, 11	
Cu	I	PH <sub>3</sub>	2.346	2.24 - 2.29	2.664	2.66 - 2.77	129 97-109	11, 16	
Cu	I <sup>a</sup>	PH <sub>3</sub>	2.327		2.659				
Ag	Cl <sup>a, c</sup>	NH <sub>3</sub>	2.546	2.367	2.593	2.596	107	1, 1	
Ag	Br <sup>a, c</sup>	NH <sub>3</sub>	2.531		2.737				
Ag	I <sup>a</sup>	NH <sub>3</sub>	2.521		2.894				
Ag	I <sup>d, e</sup>	NH <sub>3</sub>	2.712		2.830		156		
Ag	Cl <sup>a, b</sup>	PH <sub>3</sub>	2.641	2.43 - 2.52	2.567	2.60 - 2.76	110 74-103	12, 18	
Ag	Br <sup>a, c</sup>	PH <sub>3</sub>	2.647	2.42 - 2.50	2.712	2.74 - 2.84	110 91-101	5, 10	
Ag	I <sup>a, b</sup>	PH <sub>3</sub>	2.656	2.46 - 2.55	2.872	2.88 - 2.90	110 80-89	2, 2	
Au	Cl <sup>a, b</sup>	NH <sub>3</sub>	2.686		2.544				
Au	Br <sup>a, b</sup>	NH <sub>3</sub>	2.645		2.676				
Au	I <sup>a, b</sup>	NH <sub>3</sub>	2.600		2.826				
Au	Cl <sup>a, c</sup>	PH <sub>3</sub>	2.453	2.296	2.582	3.026	110 88	1, 1	
Au	Br <sup>a, c</sup>	PH <sub>3</sub>	2.463	2.299	2.718	3.117	110 92	1, 1	
Au	I <sup>a, c</sup>	PH <sub>3</sub>	2.473		2.871				

a) ángulos de enlace congelados a 109.47°; b) la optimización lleva a la disociación de un ligando; c) la optimización lleva a la disociación de un ligando y a la formación de un enlace de hidrógeno intermolecular; d) la estructura optimizada es asimétrica, con un enlace de hidrógeno intramolecular; e) la optimización lleva a un complejo tetracoordinado con un ángulo de enlace grande y dos distancias metal-ligando largas.



**TABLA A.3.6. Energías de interacción y de formación ( $E_{\text{int}}$  y  $E_{\text{f}}$ ) con y sin corregir (entre paréntesis) el error de superposición de base.**

$L^1$	$L^2$	$L^3$	$E_{\text{int}}$	$E_{\text{f}}$
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	-126.3 (-142.1)	-109.5 (-125.3)
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	-121.0 (-131.6)	-104.2 (-114.8)
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	-116.0 (-122.4)	-99.2 (-105.5)
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	-30.0 (-32.3)	-13.7 (-16.0)
PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	-30.1 (-31.7)	-17.9 (-19.4)
NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	-15.6 (-18.5)	-0.2 (-3.1)
NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	-16.1 (-18.7)	-2.0 (-4.7)
NH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	-16.3 (-18.8)	-3.7 (-6.2)
Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	47.1 (33.2)	71.2 (57.4)
Br <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	43.9 (33.3)	63.6 (53.0)
I <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	40.6 (34.2)	58.2 (51.8)
Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	-5.0 (-8.3)	17.6 (14.3)
Br <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	-6.8 (-9.7)	10.3 (7.4)
I <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	-8.4 (-11.0)	7.0 (4.4)
NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	-35.2 (-50.9)	-18.3 (-34.0)
NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	-33.2 (-43.9)	-17.8 (-28.5)
NH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	-31.6 (-38.0)	-17.7 (-24.1)

## Apéndice 4

**TABLA A.4.1. Geometría optimizada a nivel B3LYP y MP2 con la base LANL2/TZ+ para los dímeros [CuLX]<sub>2</sub> en conformación alternada. Las distancias se dan en Å y los ángulos en grados.**

	MP2	B3LYP
<b>[Cu(NH<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub></b>		
Cu...Cu	2.741	2.748
Cu-Cl	2.106	2.115
Cu-N	1.932	1.971
N-H	1.020	1.018
Cl-Cu-N	179.9	176.4
Cu-N-H	112.7	116.7
<b>[Cu(NH<sub>3</sub>)Br]<sub>2</sub></b>		
Cu...Cu	2.677	2.751
Cu-Br	2.241	2.254
Cu	1.946	1.984
N-H	1.021	1.018
Br-Cu-N	178.7	174.5
Cu-N-H	117.1	116.7
<b>[Cu(NH<sub>3</sub>)I]<sub>2</sub></b>		
Cu...Cu	2.702	2.741
Cu-I	2.394	2.416
Cu-N	1.957	1.998
N-H	1.020	1.018
I-Cu-N	176.3	172.4
Cu-N-H	117.3	117.0
<b>[Cu(PH<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub></b>		
Cu...Cu	2.600	2.705
Cu-Cl	2.113	2.127
Cu-P	2.163	2.214
P-H	1.409	1.414
Cl-Cu-P	179.9	173.8
Cu-P-H	118.8	119.8
<b>[Cu(PH<sub>3</sub>)Br]<sub>2</sub></b>		
Cu...Cu	2.622	2.705
Cu-Br	2.246	2.264
Cu-P	2.177	2.228
P-H	1.409	1.424
Br-Cu-P	178.1	171.6
Cu-P-H	118.8	120.1
<b>[Cu(PH<sub>3</sub>)I]<sub>2</sub></b>		
Cu...Cu	2.623	2.694
Cu-I	2.404	2.426
Cu-P	2.193	2.244
P-H	1.409	1.414
I-Cu-P	175.4	169.4
Cu-P-H	119.1	120.5

	MP2	B3LYP
<b>[Cu(NH<sub>3</sub>)(CN)]<sub>2</sub></b>		
Cu...Cu	2.594	2.766
Cu-C	1.866	1.873
Cu-N	1.936	1.975
N-H	1.021	1.019
C-N	1.179	1.158
C-Cu-N	178.1	176.2
Cu-N-H	116.3	116.2
<b>[Cu(PH<sub>3</sub>)(CN)]<sub>2</sub></b>		
Cu...Cu	2.529	2.682
Cu-C	1.888	2.241
Cu-P	2.186	1.898
P-H	1.408	1.413
C-N	1.178	1.158
C-Cu-P	178.4	174.3
Cu-P-H	120.4	120.3
<b>[Cu(CNCH<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub></b>		
Cu...Cu	2.714	2.887
Cu-Cl	2.098	2.114
Cu-C	1.814	1.865
C-N	1.157	1.157
N-C(H <sub>3</sub> )	1.421	1.421
C-H	1.090	1.090
Cl-Cu-C	178.5	180.0
N-C-H	180.0	180.0
<b>[Cu(CNCH<sub>3</sub>)Br]<sub>2</sub></b>		
Cu...Cu	2.726	3.049
Cu-Br	2.234	2.253
Cu-C	1.830	1.876
C-N	1.156	1.156
N-C(H <sub>3</sub> )	1.413	1.413
C-H	1.090	1.090
Br-Cu-C	177.9	173.5/176.7
N-C-H	109.4	109.4
<b>[Cu(CNCH<sub>3</sub>)I]<sub>2</sub></b>		
Cu...Cu	2.718	3.128
Cu-I	2.395	2.417
Cu-C	1.843	1.888
C-N	1.170	1.156
N-C(H <sub>3</sub> )	1.427	1.422
C-H	1.090	1.090
I-Cu-C	176.9	172.1/176.4
N-C-H	109.1	109.4
<b>[Cu(CNCH<sub>3</sub>)(CN)]<sub>2</sub></b>		
Cu...Cu	2.571	2.816
Cu-C(N)	1.881	1.889
Cu-C(NCH <sub>3</sub> )	1.851	1.889
C-N(CH <sub>3</sub> )	1.158	1.158
N-C(H <sub>3</sub> )	1.423	1.423
C-H	1.090	1.090
C-N	1.576	1.576
C-Cu-C	179.3	177.1/175.0
N-C-H	109.4	109.4

**TABLA A.4.2. Geometría optimizada a nivel B3LYP con la base LANL2/TZ+ para los dímeros rómbicos [CuLX]<sub>2</sub>. Las distancias se dan en Å y los ángulos en grados.**

	[Cu(NH <sub>3</sub> )Cl] <sub>2</sub>	[Cu(NH <sub>3</sub> )Br] <sub>2</sub>	[Cu(NH <sub>3</sub> )I] <sub>2</sub>
Cu...Cu	2.572	2.496	2.463
Cu-X	2.331	2.461	2.614
Cu-N	2.060	2.072	2.078
N-H	1.018	1.018	1.018
X-Cu-X	113.0	112.3	123.8
Cu-N-H	112.3	112.3	112.2

	[Cu(PH <sub>3</sub> )Cl] <sub>2</sub>	[Cu(PH <sub>3</sub> )Br] <sub>2</sub>	[Cu(PH <sub>3</sub> )I] <sub>2</sub>
Cu...Cu	2.902	2.777	2.624
Cu-X	2.323	2.451	2.606
Cu-P	2.230	2.260	2.290
P-H	1.417	1.417	1.417
X-Cu-X	102.7	112.0	119.5
Cu-P-H	120.1	120.1	120.1

	[Cu(CNCH <sub>3</sub> )Cl] <sub>2</sub>	[Cu(CNCH <sub>3</sub> )Br] <sub>2</sub>	[Cu(CNCH <sub>3</sub> )I] <sub>2</sub>
Cu...Cu	3.056	3.050	2.719
Cu-X	2.327	2.461	2.616
Cu-C	1.878	1.897	1.930
C-N	1.161	1.160	1.159
N-C(H <sub>3</sub> )	1.420	1.420	1.421
C-H	1.091	1.091	1.090
X-Cu-X	97.9	103.4	117.3
N-C-H	109.7	109.7	109.6

**TABLA A.4.3. Geometría optimizada a nivel B3LYP con la base LANL2/TZ+ para los dímeros formados mediante enlaces de hidrógeno [Cu(NH<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub> y [Cu(PH<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub>. Las distancias se dan en Å y los ángulos en grados.**

	[Cu(NH <sub>3</sub> )Cl] <sub>2</sub>	[Cu(PH <sub>3</sub> )Cl] <sub>2</sub>
Cu...Cu	3.251	3.333
Cu-L(H <sub>3</sub> )	1.949	2.220
Cu-Cl	2.125	2.133
L-H	1.018	1.418
Cl...H	2.800	3.052

**TABLA A.4.4. Geometría optimizada a nivel MP2 y B3LYP con la base LANL2/TZ+ para los monómeros  $[M(NH_3)Cl]_2$  ( $M = Ag, Au$ ). Las distancias se dan en Å y los ángulos en grados.**

	MP2	B3LYP
<b><math>[Ag(NH_3)Cl]_2</math></b>		
Ag-Cl	2.332	2.327
Ag-N	2.201	2.214
N-H	1.020	1.018
<b><math>[Au(NH_3)Cl]_2</math></b>		
Au-Cl	2.263	2.277
Au-N	2.072	2.117
N-H	1.021	1.018

**TABLA A.4.5. Geometría optimizada a nivel MP2 y B3LYP con la base LANL2/TZ+ para los dímeros formados mediante enlaces de hidrógeno  $[Ag(NH_3)Cl]_2$  y  $[Au(NH_3)Cl]_2$ . Las distancias se dan en Å y los ángulos en grados.**

	MP2	B3LYP
<b><math>[Ag(NH_3)Cl]_2</math></b>		
Ag...Ag	3.370	3.371
Ag-N	2.182	2.187
Ag-Cl	2.362	1.364
N-H	1.024	1.020
Cl...H	2.284	2.298
<b><math>[Au(NH_3)Cl]_2</math></b>		
Au...Au	3.291	3.388
Au-N	2.064	2.310
Au-Cl	2.292	2.310
N-H	1.025	1.020
Cl...H	2.284	2.333

**TABLA A.4.6. Geometría optimizada a nivel MP2 y B3LYP con la base LANL2/TZ+ para los dímeros rómbicos [Ag(NH<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub> y [Au(NH<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub>. Las distancias se dan en Å y los ángulos en grados.**

	MP2	B3LYP
<b>[AgCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</b>		
Ag...Ag	3.120	3.145
Ag-Cl	2.578	2.584
Ag-N	2.333	2.584
N-H	1.021	1.017
Cl-Ag-Cl	105.5	105.1
Ag-N-H	113.1	112.1
<b>[AuCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</b>		
Au...Au	3.791	3.835
Au-Cl	2.542	2.576
Au-P	2.119	2.170
P-H	1.021	1.017
Cl-Au-Cl	83.6	83.8
Au-N-H	111.2	110.7

**TABLA A.4.6. Geometría optimizada a nivel MP2 y B3LYP con la base LANL2/TZ+ para los dímeros en conformación alternada [Ag(NH<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub> y [Au(NH<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub>. Las distancias se dan en Å y los ángulos en grados.**

	MP2	B3LYP
<b>[AgCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</b>		
Ag...Ag	3.020	3.094
Ag-Cl	2.368	2.340
Ag-N	2.212	2.226
N-H	1.020	1.017
Cl-Ag-N	179.2	178.8
Ag-N-H	112.5	109.8
<b>[AuCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</b>		
Au...Au	3.153	3.828
Au-Cl	2.268	2.281
Au-N	2.075	2.125
N-H	1.022	1.019
Cl-Au-N	179.8	180.0
Au-N-H	112.1	109.2

## Apéndice 5

**TABLA A.5.1. Geometría optimizada de los monómeros de Cu(I) dicoordinado (en todos los casos el ángulo de enlace es de alrededor de 180°) calculada a nivel MP2 y B3LYP. Los datos experimentales corresponden al intervalo de valores encontrados en las estructuras cristalinas de compuestos análogos.**

Compuesto	Parámetro	B3LYP	MP2	Experimental
[Cu(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Cu-N	1.924	1.938	
	N-N	1.091	1.113	
[Cu(N <sub>2</sub> )Cl]	Cu-Cl	1.860	1.826	
	Cu-N	1.985	2.084	
	N-N	1.095	1.117	
[Cu(NH <sub>3</sub> )Cl]	Cu-Cl	2.098	2.096	2.08-2.16
	Cu-N	1.959	1.933	1.80-1.94
	N-H	1.019	1.021	
	Cu-N-H	112.1	112.6	
	H-N-H	106.7	106.1	
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Cu-N	1.929	1.942	
	N-H	1.023	1.021	
	Cu-N-H	113.3	112.8	
	H-N-H	105.4	106.6	
[CuCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Cu-Cl	2.148	2.157	2.00-2.14
[Cu(CH <sub>3</sub> )(CN)] <sup>-</sup>	Cu-C(H <sub>3</sub> )	1.965	1.951	
	Cu-C(N)	1.918	1.876	
	C-N	1.163	1.182	
	C-H	1.101	1.102	
	Cu-C-H	112.5	112.8	

## Apéndice 6

Lista de publicaciones:

1. A. Carvajal, X.-Y. Liu, P. Alemany, J. J. Novoa, S. Alvarez  
“Ligand effects and dimer formation in dicoordinated copper(I) complexes”  
*Int. J. Quantum Chem.* **2002**, 86, 100.
2. M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez  
“Choice of coordination number in  $d^{10}$  complexes of group 11 metals”  
*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1465.
3. M. A. Carvajal, S. Alvarez, J. J. Novoa  
“The nature of intermolecular Cu(I)⋯Cu(I) interactions: a combined theoretical and structural database analysis”.  
*Chem. Eur. J.*, en prensa.