

5. COMPLEJOS CON PUENTE OXALATO Y AZIDURO

5.1. INTRODUCCIÓN

El propósito de este capítulo es estudiar el acoplamiento magnético en dos series de compuestos de sistemas binucleares de Cu(II) con dos tipos de ligandos puente: los complejos con puente oxalato $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{L}_n)_2]^{2+}$, y los complejos con doble puente aziduro $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{L}_n)_2]^{2+}$, donde L simboliza ligandos N-coordinados. Estas dos familias forman un grupo de compuestos muy rico por la abundancia de datos estructurales y magnéticos y muy atractivo desde el punto de vista de la química teórica. Los compuestos con puente oxalato han despertado gran interés porque existe una gran variedad de ellos con diferentes ligandos externos¹⁻⁸ al igual que los complejos con doble puente aziduro, pero estos últimos tienen un atractivo añadido debido a que existen sistemas antiferromagnéticos⁹⁻¹¹ y ferromagnéticos¹²⁻¹⁴ en función del tipo de coordinación de los ligandos puente. Al mismo tiempo se pueden encontrar en la bibliografía un gran número de trabajos teóricos, tanto para los compuestos con puente oxalato¹⁵⁻¹⁷ como para los compuestos con doble puente aziduro¹⁸⁻²¹. En algunos de estos trabajos se dan interpretaciones cualitativas a la dependencia magnetoestructural y los más recientes utilizan la Teoría del Funcional de la Densidad para la extracción del acoplamiento magnético.

El objetivo de este capítulo es aplicar el método DDCI a estos sistemas para determinar cuantitativamente la constante de acoplamiento magnético y para dar, cuando sea posible, una interpretación de su signo y de su magnitud.

El presente capítulo se divide en dos grandes bloques, cada uno dedicado a una familia de compuestos. El apartado 5.2 se dedica a los complejos binucleares de Cu(II) con puente oxalato, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{L}_n)_2]^{2+}$, utilizando una serie de sistemas modelo en los que se intentará ver cómo afecta la correlación al acoplamiento magnético, cuál es el papel de los orbitales del ligando puente y se acabará con el estudio de la correlación magnetoestructural en una serie de compuestos, con la geometría real de una serie de complejos caracterizados cristalográficamente. El apartado 5.3 se dedica a los complejos binucleares de Cu(II) con doble puente aziduro $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{L}_n)_2]^{2+}$, con los dos tipos de coordinación del ligando puente, la coordinación *end-to-end* y *end-on*. Se estudiará la dependencia magnetoestructural en una serie de modelos *end-to-end* con la geometría experimental de una serie de complejos reales y para los compuestos con coordinación *end-on* se estudiará con detalle la elección del espacio activo, el efecto de la modelización del ligando externo y se acabará con el estudio de las densidades de espín.

5.2. COMPLEJOS BINUCLEARES DE Cu(II) CON PUENTE OXALATO

En esta primera parte se ha estudiado la dependencia de la constante de acoplamiento magnético en una serie de complejos binucleares de Cu(II) con puente oxalato utilizando el método DDCI que se presentó en el capítulo 3. El motivo del estudio de esta familia de compuestos viene dado por la gran variedad de datos experimentales ya que existe en la bibliografía un importante volumen de información tanto cristalográfica como de datos magnéticos. Esto ha hecho que los químicos cuánticos utilicen esta familia para estudiar y racionalizar su comportamiento magnético desde el punto de vista teórico.

Los complejos que se han utilizado en este capítulo para dicho propósito han sido tres: el $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_3\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$ ^{2,3} (ox-1) y el $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_3\text{dien})_2](\text{PF}_6)_2$ ³ (ox-2) con $\text{Et}_3\text{dien} = 1,1,4,7,7$ -pentaetildietilentriammina, con una constante de acoplamiento magnético experimental de -75 cm^{-1} para ox-1 y una de -19 cm^{-1} para ox-2, y por último el $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ ¹ (ox-3) con $\text{dien} =$ dietilentriammina y una constante de acoplamiento experimental de $< |-1| \text{ cm}^{-1}$.

5.2.1. ANÁLISIS ORBITAL DE LA DEPENDENCIA MAGNETOESTRUCTURAL

La estructura geométrica de los complejos de Cu(II) con puente oxalato acostumbra a ser pentacoordinada¹⁻⁷ con una fórmula general del tipo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{L}_n)_2]^{2+}$, donde L_n representa a los ligandos externos, que pueden ser desde tres ligandos monodentados hasta un solo ligando tridentado, que normalmente se coordina al metal a través de un átomo de nitrógeno o de oxígeno. En este capítulo sólo nos centraremos en los complejos en los que los ligandos externos son de tipo amínico, es decir, que están coordinados al metal por el par libre de un átomo de nitrógeno.

Las estructuras de los complejos pentacoordinados de Cu(II) con puente oxalato más frecuentes en la literatura, se encuentran entre tres geometrías límite en función de los ligandos externos. En la Figura 5.1 se muestran esquemáticamente estas geometrías límite:

- i) una pirámide de base cuadrada (NNOO), cuya base está formada por los dos átomos de oxígeno del puente oxalato y dos átomos de nitrógeno de los ligandos externos, y con el átomo de nitrógeno restante en posición apical (Figura 5.1a). En este caso son posibles dos configuraciones, la *cis* y la *trans*;

- ii) una bipirámide trigonal (BPT), cuya base triangular está definida por dos átomos de nitrógeno del ligando externo y un átomo de oxígeno del puente oxalato, mientras que las posiciones apicales están ocupadas por el resto de átomos coordinados, el otro oxígeno del puente oxalato y el tercer nitrógeno del ligando externo (Figura 5.1 b);
- iii) una pirámide de base cuadrada (NNNO), cuya base está formada por tres átomos de nitrógeno de los ligandos externos y un átomo de oxígeno del puente oxalato, y el átomo de oxígeno restante se encuentra en la posición apical (Figura 5.1c).

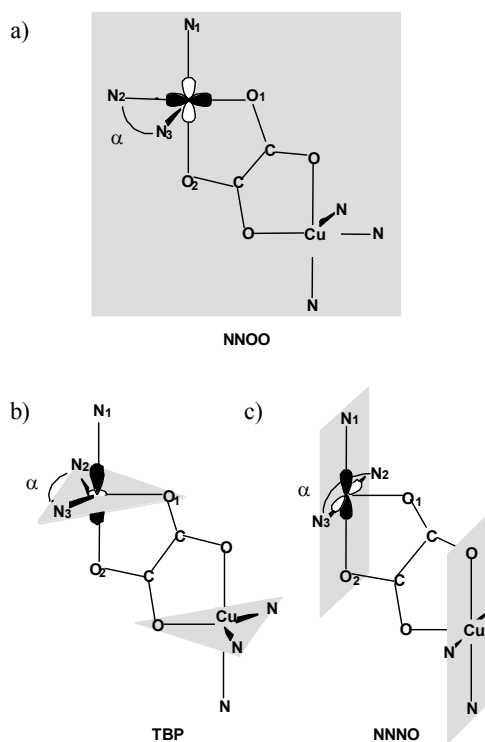


Figura 5.1 Representación esquemática de la estructura $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, en tres geometrías límite: NNOO, BPT y NNNO.

Muchos trabajos experimentales han demostrado que los cambios en los ligandos externos y en el contraión inducen cambios en la geometría de coordinación del átomo de cobre que afecta, de forma crucial, al intercambio magnético entre los dos centros metálicos^{1-5,22}. Un simple análisis de los orbitales²² nos proporcionará un sencillo argumento sobre la tendencia en la variación del intercambio magnético. La Figura 5.1 muestra también (para los tres casos, NNOO, BPT y NNNO) el orbital magnético del metal.

La interacción del orbital magnético del metal con el ligando puente se produce a través de los orbitales no enlazantes de los átomos de oxígeno del oxalato en el plano del ligando. En la geometría NNOO, los orbitales magnéticos están descritos por las combinaciones enlazante y antienlazante de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ centrados en los átomos de cobre (definiendo los ejes x e y según las direcciones de los enlaces metal-ligando) que interactúan con el puente oxalato. Esta disposición orbital coplanar maximiza el solapamiento entre los orbitales del metal y del grupo oxalato. La interacción más débil ocurre en la geometría NNNO, en la que los orbitales magnéticos se describen también por las combinaciones de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ pero paralelos entre ellos y perpendiculares al puente oxalato. Finalmente, en la geometría BPT los orbitales magnéticos se describen por las combinaciones enlazante y antienlazante de los orbitales d_{z^2} centrados en los átomos metálicos, que tienen un solapamiento intermedio con el puente oxalato.

Con esta descripción cualitativa de los orbitales magnéticos y su solapamiento con los orbitales apropiados del puente oxalato, se espera que la magnitud de la constante de acoplamiento decrezca siguiendo la siguiente tendencia:

$$|J_{\text{NNOO}}| > |J_{\text{TBP}}| > |J_{\text{NNNO}}| \quad [5.1]$$

Si se trata de sintetizar las variaciones geométricas más importantes entre las tres estructuras en un número mínimo de parámetros estructurales, es fácil darse cuenta de que un solo parámetro, el ángulo entre los dos átomos de nitrógeno situados en el plano perpendicular al puente oxalato (ángulo α definido en la Figura 5.1) sintetiza dichos cambios, ya que α es igual a 90° en la estructura NNOO, a 120° en la BPT y a 180° en la NNNO. A medida que se incrementa α , la geometría se modifica desde la

pirámide de base cuadrada NNOO hacia la bipirámide trigonal BPT y finalmente hasta la pirámide de base cuadrada NNNO. En conclusión, si α aumenta $|J|$ decrece. Esta tendencia se confirmará numéricamente en los apartados 5.2.3 y 5.2.4, para todos los sistemas que trataremos.

5.2.2. DETALLES COMPUTACIONALES

Para el estudio teórico del acoplamiento magnético en sistemas binucleares de Cu(II) con puente oxalato, se han utilizado dos tipos de estructuras geométricas:

- i) en la primera serie se han estudiado tres modelos de simetría C_{2h} , usando las tres geometrías límite que hemos visto en el apartado 5.2.1 y que llamaremos ox–NNOO, ox–NNNO y ox–BPT según la geometría del entorno de cada átomo de cobre. Los parámetros estructurales de estas geometrías límite se han generado a partir de los datos cristalográficos de los compuestos reales más parecidos pero incrementando la simetría al máximo;
- ii) y en la segunda serie se han estudiado tres modelos de simetría C_i , que llamaremos ox–m1, ox–m2 y ox–m3, usando las geometrías de los complejos reales ox–1 (referencias [2] y [3]), ox–2 (referencia [3]), y ox–3 (referencia [1]), respectivamente.

En todos los cálculos a nivel DDCI los ligandos externos han sido sustituidos por moléculas de NH_3 ya que en general los ligandos externos de este tipo de compuestos son de tipo amínico y se puede suponer que tienen poca influencia en el valor de J , debido a que con esta modelización se conserva la coordinación del metal y la electronegatividad del ligando externo. Este punto se discutirá con más detalle en el apartado 5.2.5. Así pues, la fórmula de todos los sistemas estudiados es $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

En la Tabla 5.1 se muestran las distancias de enlace más significativas para los seis sistemas modelo descritos.

Tabla 5.1 Distancias de enlace más significativas (en Ångstroms) usadas en los modelos $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, con geometría límite (ox–NNOO, ox–BPT y ox–NNNO) y con geometría experimental (ox–m1, ox–m2 y ox–m3).

Distancia	Geometría límite			Geometría experimental		
	ox–NNOO	ox–BPT	ox–NNNO	ox–m1	ox–m2	ox–m3
Cu – Cu	5.495	5.410	5.433	5.410	5.457	5.433
Cu – O ₁	2.122	2.074	1.962	1.973	1.971	1.962
Cu – O ₂	2.122	2.074	2.235	2.174	2.229	2.235
C – C	1.570	1.527	1.549	1.528	1.545	1.552
Cu – N ₁	2.163	2.011	1.983	2.012	2.016	1.983
Cu – N ₂	2.163	2.139	1.993	2.196	2.112	1.993
Cu – N ₃	2.042	2.139	1.993	2.084	2.105	1.999

*Véase Figura 5.1

Todos los cálculos sobre los compuestos $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ se han realizado utilizando el pseudopotencial efectivo de *core* de Barandiarán y Seijo para los átomos de Cu. Los electrones de valencia se han descrito con las funciones de base y la contracción $(9s6p6d)/[3s3p4d]$ ²³, indicada por los autores. Para el resto de átomos se ha utilizado una base de *Atomic Natural Orbitals* (ANO)²⁴ con las siguientes contracciones: 3s2p para los átomos de C, O y N y 2s para los átomos de H.

Finalmente, para estudiar el efecto de los ligandos externos, se han realizado una serie de cálculos DFT utilizando la aproximación *Broken Symmetry* de Noodleman²⁵ sobre el complejo real $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$ (ox–1), pero sin tener en cuenta el contraión, y sobre el complejo modelo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (ox–m1) con la misma geometría. Para comparar se han utilizado dos funcionales diferentes: el B3LYP²⁶, muy usado actualmente en este tipo de cálculos y el BF:LYP definido por Martin *et. al.*²⁷. Ambos funcionales son de tipo híbrido pero difieren en el porcentaje

de intercambio Hartree–Fock introducido en la definición del funcional de correlación: el funcional B3LYP utiliza un 20% de intercambio de Fock, mientras que BF:LYP utiliza un 50%. Para los cálculos DFT se han utilizado dos tipos de funciones de base dependiendo de que los ligandos externos fueran moléculas de NH_3 o ligandos reales. La calidad de la base difiere solamente en los átomos más externos. Para el sistema ox–m1 se ha utilizado la base 6–3111+g²⁸ aumentada con una función f (con exponente = 0.5203) para los átomos de Cu y la base 6–31G**²⁹ para los átomos de C, N, O y H. Para el complejo ox–1 la base ha sido la misma que la anterior excepto para los átomos de C y H de los ligandos externos que se ha usado una 6–31G²⁹.

5.2.3. SISTEMAS MODELO

Se ha realizado una serie de cálculos DDCI para los tres modelos con geometría límite, ox–NNOO, ox–BPT y ox–NNNO, con el fin de estudiar su dependencia magnetoestructural. Los orbitales activos corresponden a las combinaciones simétrica y antisimétrica de los orbitales d del átomo de cobre, con contribuciones de los orbitales apropiados por simetría del puente oxalato. Así pues los orbitales activos son de simetría a_g y b_u para los modelos ox–BPT y ox–NNNO, y de simetría a_u y b_g para el modelo ox–NNOO. Los estados singlete y triplete son de simetría 1A_g y 3B_u respectivamente para los tres modelos.

Para empezar se ha calculado la constante de acoplamiento magnético a nivel DDCI2. Los resultados se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Constante de acoplamiento magnético J (cm^{-1}) a nivel DDCI2 y ángulo α ($^\circ$) para los sistemas modelo ox–NNOO, ox–BPT y ox–NNNO. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados. Los valores experimentales corresponden a los complejos reales con la geometría más similar.

Modelo	Coordinación	α	J_{DDCI2}		J_{exp}
			ROHF	Natural	
ox–NNOO	NNOO	90	–37	–76	–
ox–BPT	TBP	120	–15	–32	–75 ^{2,3}
ox–NNNO	NNNO	180	0.3	–0.4	$< -1 $ ¹

A partir de estos resultados se puede ver que el método DDCI2 reproduce la tendencia esperada en la constante de acoplamiento magnético, ya que el carácter antiferromagnético decrece al aumentar el valor de α , es decir desde el modelo NNOO ($\alpha = 90^\circ$) hasta el modelo NNNO ($\alpha = 180^\circ$). Para este último, J es de sólo 0.3 cm^{-1} , esto es, en el límite de precisión del método de cálculo y por tanto los dos estados (singulete y triplete) deben considerarse degenerados.

El otro punto a destacar es que si comparamos los resultados teóricos del acoplamiento magnético con los resultados experimentales, el método DDCI2 infravalora el valor de J . Por ejemplo, tomando el modelo ox-BPT, J_{DDCI2} con orbitales ROHF representa únicamente el 20% del valor experimental. Incluso la utilización de orbitales naturales es insuficiente para una correcta descripción de esta magnitud. Por ejemplo, para el modelo ox-BPT comparado con el valor experimental del complejo de estructura más parecida, ox-1, se consigue sólo el 43% de este valor. El resultado sobre el modelo ox-NNNO no es significativo para esta discusión, ya que el valor de J es prácticamente cero. Esta observación es general para todos los sistemas tratados, como ya se discutió en el capítulo anterior, y se debe al papel crucial que juegan los determinantes $2h+1p$ y $1h+2p$ para la correcta estimación de J . Los compuestos con puente oxalato no son una excepción. Para dar cuenta de este hecho se han repetido los cálculos a nivel DDCI para los tres compuestos modelo (NNOO, BPT y NNNO). Los resultados a nivel DDCI se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Constante de acoplamiento magnético J (cm^{-1}) a nivel DDCI y ángulo α ($^\circ$) para los sistemas modelo ox-NNOO, ox-BPT y ox-NNNO. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados. Los valores experimentales corresponden a los complejos reales con la geometría más similar.

Modelo	Coordinación	α	J_{DDCI}		J_{exp}
			ROHF	Natural	
ox-NNOO	NNOO	90	-129	-174	-
ox-BPT	TBP	120	-54	-78	-75 ^{2,3}
ox-NNNO	NNNO	180	2	4	< -1 ¹

En la Tabla 5.3 se observa que el método DDCI mantiene la tendencia experimental (mayor ángulo α , menor valor de $|J|$). Comparando las Tablas 5.2 y 5.3 se puede ver que los resultados en general mejoran cuando se pasa de DDCI2 a DDCI: para el modelo ox-BPT, mientras que a nivel DDCI2 sólo se tenía una J de -15 cm^{-1} (con orbitales ROHF), a nivel DDCI se obtiene un valor de -54 cm^{-1} con los mismos orbitales. El mismo efecto se observa cuando se utilizan orbitales naturales, pasando de una J de -32 cm^{-1} a nivel DDCI2 a -78 cm^{-1} a nivel DDCI. Es decir, la inclusión de la correlación $2h+1p$ y $1h+2p$ hace aumentar el carácter antiferromagnético acercando el valor final al experimento.

Respecto al modelo NNOO no se puede decir mucho, ya que este tipo de compuesto con esta coordinación no se encuentra experimentalmente cuando todos los ligandos externos contienen un átomo de N ligado al metal, pero sigue la tendencia esperada que se discutió en el apartado 5.2.1 y su carácter antiferromagnético es el mayor de los tres modelos. A pesar de la falta de datos para esta estructura, en la bibliografía existen complejos con este tipo de geometría con ligandos H_2O en las posiciones apicales de las pirámides que rodean a los centros metálicos de cobre. Por ejemplo, el complejo experimental $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{tmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, con $\text{tmen} = \text{N,N,N',N'-tetrametiletildiamina}^{30}$, tiene una constante de acoplamiento magnético de -386 cm^{-1} , del mismo orden de magnitud que el modelo ox-NNOO.

Por último, para el modelo NNNO, aunque se observe un cambio de signo en el cálculo, el valor del acoplamiento se mantiene muy débil.

Como ya vimos en el capítulo anterior, los determinantes $2h+1p$ representan la relajación de las configuraciones de transferencia de carga ligando – metal ($l \rightarrow a, b$). Esta relajación viene dada por las monoexcitaciones $h \rightarrow p$ sobre las configuraciones de transferencia de carga. Como ya vimos en el capítulo anterior, para el $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2+}$ (ver Tabla 4.10 del capítulo 4), este tipo de contribución es muy antiferromagnética y puede conducir a una sobrestimación del valor DDCI cuando se incluyen únicamente estas excitaciones.

Para ilustrar este fenómeno en los complejos bincucleares de Cu(II) con puente oxalato, en la Tabla 5.4 se muestran los resultados de J para el modelo ox-BPT, utilizando el espacio DDCI2, al que se han ido añadiendo parte de los determinantes $2h+1p$ en forma de monoexcitación $h \rightarrow p$ sobre las configuraciones de transferencia de carga ($l \rightarrow a, b$). Las configuraciones de transferencia de carga se han elegido

seleccionando el número de orbitales l implicados en dicha configuración. Para ello, se han utilizado los orbitales dedicados que se definieron en el capítulo 3, y se han seleccionado los orbitales l con los números de participación más altos dentro de las dos simetrías de los orbitales activos.

Tabla 5.4 Valores del acoplamiento magnético J (cm^{-1}) para el sistema modelo ox-BPT añadiendo al espacio DDCI2 los determinantes $2h+1p$. Los resultados DDCI se muestran para su comparación. N_l es el número de orbitales de los ligandos que están involucrados en las excitaciones $2h+1p$. ROHF y Natural simbolizan el tipo de orbital utilizado.

Sistema	N_l	Espacio de IC	J		J_{exp}
			ROHF	Natural	
ox-BPT	0	CAS(2,2)*DDCI2	-15	-32	
	2	CAS(2,2)*DDCI2+TC	-21	-47	
	4	CAS(2,2)*DDCI2+TC	-39	-80	
	6	CAS(2,2)*DDCI2+TC	-67	-86	
	8	CAS(2,2)*DDCI2+TC	-80	-111	
		CAS(2,2)*DDCI	-54	-78	-75 ^{2,3}

Como ya quedó demostrado en el capítulo anterior los determinantes $2h+1p$ contribuyen de forma antiferromagnética al valor de J y, una vez más, los valores no tienden al valor DDCI a medida que se aumenta este espacio de determinantes. De todas formas se debe decir que, con los orbitales ROHF y añadiendo los determinantes $2h+1p$ a la lista DDCI2, donde los 2 huecos provienen de los 6 orbitales de tipo ligando ($l = 6$) con los números de participación más altos, se obtiene un valor de J de -67 cm^{-1} frente a -54 cm^{-1} del valor DDCI, siendo un valor aceptable. De estos seis orbitales ligando, cuatro de ellos son los orbitales pares libres del ligando puente oxalato, y por tanto la mayoría de la correlación $2h+1p$ que se añade a la lista DDCI2 es la relajación de las configuraciones de transferencia de carga del ligando puente

hacia el metal. Lo mismo se observa cuando se utilizan los orbitales naturales, sólo que en este caso añadiendo los determinantes $2h+1p$ resultantes de considerar 4 orbitales de los ligandos como generadores de los determinantes de transferencia de carga, se obtiene un valor de -80 cm^{-1} , en total concordancia con el valor de -78 cm^{-1} a nivel DDCI.

Este fenómeno ya se observó para el modelo de óxido de cobre estudiado por Calzado *et. al.*³¹. En ese caso, la inclusión de los determinantes responsables de la relajación de las configuraciones de transferencia de carga ligando – metal a la lista DDCI2, reproduce correctamente el valor DDCI. De todas formas aunque parezca que para el caso específico de los sistemas con puente oxalato, este procedimiento parece válido para evitar el cálculo DDCI, no se recomienda como receta habitual debido a la arbitrariedad en la selección de los orbitales más importantes, a partir de los cuales se generarán los determinantes de transferencia de carga ligando – metal.

5.2.4. SISTEMAS CON GEOMETRÍA EXPERIMENTAL

Se han realizado también una serie de cálculos sobre tres complejos modelo (ox–m1, ox–m2 y ox–m3), de fórmula $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ con las geometrías correspondientes a tres complejos reales caracterizados experimentalmente que se han descrito anteriormente. Los parámetros geométricos del puente oxalato y las posiciones de los átomos de nitrógeno de los ligandos externos, se han tomado de los datos estructurales cristalográficos del complejo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$, ox–1, con $\alpha = 130^\circ$ y cercano a la geometría límite BPT, y de dos estructuras intermedias entre las geometrías límite BPT y NNNO, el $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{PF}_6)_2$, ox–2, con $\alpha = 153^\circ$, y el $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$, ox–3, con $\alpha = 160^\circ$.

Todas las estructuras son centrosimétricas y pertenecen al grupo puntual de simetría C_i . Los orbitales activos son de simetría a_g y a_u , y por tanto los estados singulete y triplete son de simetría 1A_g y 3A_u , respectivamente. Los resultados tanto a nivel DDCI2 como a nivel DDCI se muestran en la Tabla 5.5.

Como se puede ver en la Tabla 5.5 las tendencias son las mismas que cuando se presentaron los resultados para los tres modelos con geometría límite. Una vez más, los resultados DDCI2 para los modelos ox–m1 y ox–m2 quedan infravalorados respecto al experimento, tanto con orbitales ROHF como con orbitales naturales (el resultado J_{DDCI2} representa el 25% del valor experimental con orbitales ROHF y el

50% con orbitales naturales, para ambos modelos). La utilización del espacio DDCI con orbitales naturales mejora los resultados, acercándolos al valor experimental, -88 cm^{-1} para el modelo ox-m1 y -17 cm^{-1} para el modelo ox-m2. En el modelo ox-m3 las diferencias son poco significativas debido al valor tan pequeño del acoplamiento magnético.

Tabla 5.5 Constante de acoplamiento magnético $J \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ a nivel DDCI2 y DDCI para los modelos ox-m1, ox-m2 y ox-m3. La geometría original, el tipo de coordinación y el ángulo $\alpha \text{ (}^\circ\text{)}$ se indican para cada estructura. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados.

Modelo	Coordinación	α	J_{DDCI2}		J_{DDCI}		J_{exp}
			ROHF	Natural	ROHF	Natural	
ox-m1	~TBP	130	-21	-42	-65	-88	$-75^{2,3}$
ox-m2	Intermedia	153	-5	-10	-14	-17	$-19^{2,3}$
ox-m3	~NNNO	160	-0.13	-0.89	0.27	1.60	$< -1 ^1$

El cambio de DDCI2 a DDCI es más drástico con la utilización de los orbitales ROHF que con los orbitales naturales. Por ejemplo, para el modelo ox-m1 al pasar de DDCI2 a DDCI hay un factor de 3 (de -21 a -65 cm^{-1}) con orbitales ROHF, mientras que el factor se reduce a 2 cuando se utilizan orbitales naturales (de -42 a -88 cm^{-1}). Este efecto, como ya vimos en el capítulo anterior, es debido a que los orbitales naturales contienen en ellos mismos la correlación DDCI, por lo que el resultado DDCI2 mejora.

5.2.5. EL PAPEL DE LOS LIGANDOS EXTERNOS

El papel de los ligandos externos ha sido un tema continuo de discusión^{17,32} aunque en general se asume que, si el tipo de coordinación y la electronegatividad de los ligandos se conserva, los ligandos externos tienen una influencia menor en la constante de acoplamiento magnético. A partir de consideraciones monoeléctricas³², como también a partir de cálculos DFT¹⁷, se ha concluido que un mayor carácter σ dador de los ligandos externos proporciona un carácter más antiferromagnético. Ya que los ligandos externos de los compuestos que se han presentado hasta ahora son de tipo amina terciaria, y que el carácter σ dador de éstas es mayor que el de la molécula de NH_3 , el resultado que cabe esperar es que los valores de J que se han presentado en el apartado anterior estén ligeramente infravalorados y, por tanto, se esperaría un acoplamiento mayor para los complejos reales si el cálculo DDCI fuera posible. De momento este tipo de cálculo con la geometría y ligandos experimentales no es posible a nivel DDCI, pero sí lo es utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Para obtener una estimación de la importancia del error de los resultados DDCI debido al efecto de la modelización, se han realizado cálculos DFT sobre el complejo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_3\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$ (ox-1), sin tener en cuenta el contraión, y sobre el modelo ox-m1, utilizando dos tipos de funcionales, el funcional B3LYP y el funcional BF:LYP, que difieren en el porcentaje de intercambio Hartree-Fock E_x^{HF} introducido en la definición del funcional de correlación (ecuación [4.19] del capítulo 4). Los resultados se muestran en la Tabla 5.6. Se muestra también el valor DDCI obtenido para el modelo ox-m1 para su comparación.

La primera conclusión es la fuerte dependencia de la constante de acoplamiento magnético con respecto a E_x^{HF} , ya que J aumenta en valor absoluto a medida que disminuye el peso del intercambio de Fock de acuerdo con los resultados presentados en el capítulo anterior para el sistema $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. El funcional B3LYP sobrestima el acoplamiento magnético (respecto al valor DDCI disponible para el modelo ox-m1) cuando se utiliza correctamente la expresión de Noodleman²⁵. Esta sobrestimación es debida a la excesiva deslocalización de los orbitales magnéticos hacia los átomos del ligando puente. El funcional BF:LYP por el contrario, subestima la constante de acoplamiento. Estos resultados son consistentes con los del capítulo 4, en el que vimos que el porcentaje de intercambio de Fock que reproduce los valores de J a nivel DDCI suele estar alrededor del 40 %.

La segunda conclusión es la fuerte dependencia del tipo de ligando externo según el funcional que se utiliza. La sustitución de los ligandos reales por moléculas de NH_3 tiene un efecto en J del 13% a nivel UHF, del 26% para el funcional BF:LYP y del 66% para el funcional B3LYP. El hecho de que cuando se usa el funcional B3LYP el efecto del ligando sea importante en el valor final de J está directamente relacionado con la tendencia de este funcional a sobrestimar la deslocalización metal–ligando, por lo que los resultados son mucho más sensibles al entorno del metal, aunque el alcance de este efecto sobre la constante de acoplamiento no sea fácil de predecir. Como muestran los resultados de la Tabla 5.6, éstos están en contradicción con el razonamiento expuesto anteriormente sobre el carácter dador del ligando real, que sugiere un incremento de J al cambiar el ligando NH_3 por el ligando real.

Tabla 5.6 Efecto de la modelización de los ligandos externos sobre el acoplamiento magnético J (cm^{-1}) del complejo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_3\text{dien})_2]^{2+}$, ox-1, utilizando el método DFT y la aproximación *Broken Symmetry*. Los resultados a nivel DDCI para el modelo ox-m1 se muestran para su comparación.

Complejo	<i>Broken Symmetry</i>			J_{DDCI}	J_{exp}
	UHF	BF:LYP	B3LYP	ROHF	Natural
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, ox-m1	-11	-56	-297	-65	-88
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_3\text{dien})_2]^{2+}$, ox-1	-9	-43	-179		-75 ^{2,3}

Como ya se discutió en el apartado 4.2.5 del capítulo anterior, el método DFT predice poblaciones de Mulliken demasiado bajas sobre los centros metálicos así como también en las densidades de espín, como consecuencia de la exagerada deslocalización de la densidad hacia los ligandos. Y como también vimos en el capítulo anterior, el porcentaje de intercambio de Fock tiene un papel crucial para reproducir tanto la constante de acoplamiento como las poblaciones de Mulliken. En la Tabla 5.7 se presentan las poblaciones de Mulliken y las densidades de espín para los dos tipos de funcionales que se han utilizado. Se puede ver que, para ambos complejos, tanto las poblaciones de Mulliken como las densidades de espín en los átomos de cobre disminuyen desde UHF a B3LYP, es decir al disminuir el porcentaje de intercambio de Fock.

Como ya se ha mencionado cuando se han discutido los resultados de la Tabla 5.6, el papel del ligando externo no está muy claro. La disminución del carácter antiferromagnético cuando se sustituyen las moléculas de NH_3 por los ligandos reales parece afectar sobre todo a los orbitales magnéticos. En la Tabla 5.7 se puede observar que las densidades de espín sobre el metal disminuyen en el sistema ox-1, de forma más significativa que en el sistema ox-m1, al disminuir el porcentaje de intercambio de Fock, haciéndose especialmente notable en los resultados B3LYP. Pero los cambios inducidos en la distribución de carga son menos significativos, especialmente en el ligando puente. A partir de la Tabla 5.7 se puede concluir que la deslocalización hacia el ligando externo va acompañado por un descenso de la densidad de espín en los centros magnéticos sin ningún cambio significativo en la distribución de carga. Cuando el funcional provoca una deslocalización excesiva, es previsible que la modelización tenga un gran impacto sobre J . Por otra parte, esta conclusión estaría de acuerdo con un menor papel de la modelización del ligando en los métodos *post* Hartree – Fock.

Tabla 5.7 Densidades de espín y cargas de Mulliken de los sistemas ox-m1 y ox-1. Las densidades de espín son idénticas para los estados *Broken Symmetry* y triplete.

Complejo	Método	Densidad espín		Cargas de Mulliken		
		Cu	Cu	O ₁	O ₂	C
[Cu ₂ (μ-C ₂ O ₄)(NH ₃) ₆] ²⁺ , ox-m1	UHF	0.93	1.56	-0.85	-0.76	0.80
	BF:LYP	0.84	1.37	-0.71	-0.64	0.62
	B3LYP	0.71	1.21	-0.61	-0.55	0.51
[Cu ₂ (μ-C ₂ O ₄)(Et ₅ dien) ₂] ²⁺ , ox-1	UHF	0.93	1.60	-0.84	-0.76	0.81
	BF:LYP	0.82	1.37	-0.70	-0.63	0.63
	B3LYP	0.66	1.18	-0.60	-0.55	0.52

* Véase Figura 5.1

5.3. COMPLEJOS BINUCLEARES DE Cu(II) CON DOBLE PUENTE AZIDURO

Existen dos tipos de complejos binucleares de cobre (II) con doble puente aziduro dependiendo del tipo de coordinación del ligando puente, la coordinación *end-to-end* y la coordinación *end-on*, como se puede ver en la Figura 5.2.

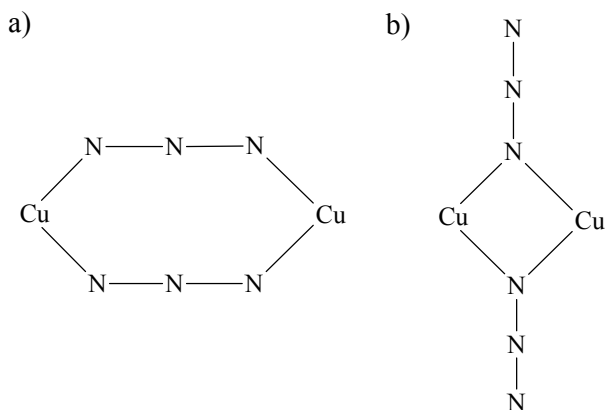


Figura 5.2 Representación esquemática de las coordinaciones *end-to-end* (a) y *end-on* (b) para los complejos binucleares de Cu(II) con doble puente aziduro.

La principal característica de estos dos tipos de coordinación es que los compuestos con coordinación *end-to-end* presentan acoplamiento magnético antiferromagnético y los compuestos con coordinación *end-on* lo presentan ferromagnético. El hecho que estos últimos sean ferromagnéticos ha suscitado el interés existente por explicar el mecanismo del acoplamiento magnético. Por esta razón, se encuentran en la literatura numerosos trabajos sobre los compuestos con coordinación *end-on*¹²⁻²¹. La polarización de espín ha sido tradicionalmente la explicación más aceptada para la estabilización del estado triplete respecto al singulete^{13,33}. Este tipo de mecanismo supone que los electrones activos involucrados en el proceso de intercambio tienen espines paralelos entre sí, mientras que los electrones de los orbitales del ligando puente tiene espines opuestos a los electrones activos, aunque también se ha indicado que puede jugar un papel la deslocalización de espín, cosa que explicaría por qué las densidades de espín experimentales de la unidad Cu-N-Cu tienen el mismo signo¹³.

El objetivo de la última parte de este capítulo es el estudio de la dependencia magnetoestructural de una serie de compuestos binucleares de cobre con doble puente aziduro, tanto con coordinación *end-to-end* como *end-on*, y efectuar un análisis de los principales factores responsables de su comportamiento magnético. Se demostrará que el método DDCI es capaz de incluir los principales efectos físicos del acoplamiento en ambos tipos de compuestos, y que es capaz de proporcionar valores de J y densidades de espín en concordancia con los experimentos.

En este último apartado se han utilizado dos tipos de complejos binucleares de Cu(II) con doble puente aziduro:

- i) en el primer grupo, con coordinación *end-to-end*, se han utilizado cinco compuestos: el $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_3\text{-ciclen})_2](\text{ClO}_4)_2$ ¹⁰ (az-1), con $\text{Me}_3\text{-ciclen} = \text{N,N',N''}$ - trimetil-1,4,7 - triazaciclononano, el $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_5\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$ ⁹ (az-2), con $\text{Me}_5\text{dien} = 1,1,4,7,7$ - pentametildietilentiaramina, el $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^{9,11} (az-3), con $\text{Et}_5\text{dien} = 1,1,4,7,7$ - pentaetildietilentiaramina, el $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{EtMe}_4\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ ¹¹ (az-4), con $\text{EtMe}_4\text{dien} = 4$ - etil - 1,1,7,7 - tetrametildietilentiaramina y el $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_5\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^{9,11} (az-5);
- ii) en el segundo grupo, con coordinación *end-on*, se ha considerado un solo complejo, el $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{t-bupir})_4]^{2+}$ ¹² (az-6), con t-bupir = 4-tert-butilpiridina.

5.3.1. ANÁLISIS ORBITAL DE LA DEPENDENCIA MAGNETOESTRUCTURAL

Todos los sistemas *end-to-end* que se han tratado en este trabajo son pentacoordinados respecto a la coordinación del metal. Los ligandos externos son de tipo amínico. La distancia Cu-Cu es bastante grande, entre 5.2 y 5.5 Å, y debido a la distorsión del puente, las distancias Cu-N no son equivalentes, ya que hay una distancia más larga, entre 2.3 y 2.4 Å, y el resto son más cortas, alrededor de 2 Å.

Estos compuestos poseen una fuerte dependencia entre la magnitud del acoplamiento magnético y la geometría del complejo⁹⁻¹¹. Al igual que en el caso de los compuestos con puente oxalato, el ángulo α de apertura de dos de los átomos de nitrógeno del

ligando externo juega un papel crucial en la magnitud de J . En los complejos reales el ángulo varía desde 90° hasta 180° como puede verse en la Figura 5.3.

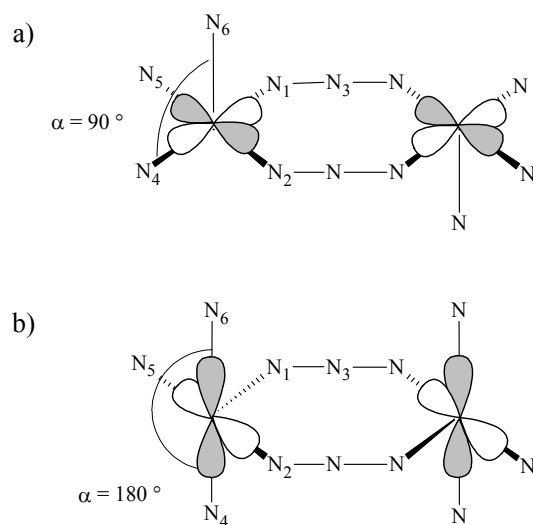


Figura 5.3 Representación esquemática del modelo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ con coordinación *end-to-end* en dos geometrías límite. a) $\alpha = 90^\circ$ y b) $\alpha = 180^\circ$. También se representan los orbitales magnéticos de simetría g .

En ambos casos el entorno del metal tiene una geometría de pirámide de base cuadrada (PBC) y la diferencia es la posición de los ligandos aziduro: para $\alpha = 90^\circ$, los dos ligandos aziduro están en posiciones ecuatoriales mientras que para $\alpha = 180^\circ$, uno es ecuatorial y otro axial. El cambio del ángulo α induce el cambio en el tipo de orbitales magnéticos y consecuentemente en el valor del acoplamiento magnético. Para un ángulo de 90° los orbitales magnéticos son las combinaciones enlazante y antienlazante de los orbitales atómicos $d_{x^2-y^2}$ (definiendo los ejes x e y según la dirección del enlace metal-ligando) centrados en los átomos metálicos y coplanares al plano formado por los aziduros puente, como se puede ver en la Figura 5.3a. Esta geometría proporciona una fuerte interacción entre los átomos metálicos a través del puente y el valor de J es elevado. Por el contrario, para un ángulo de 180° los orbitales están constituidos por las mismas combinaciones de orbitales atómicos $d_{x^2-y^2}$, pero

esta vez son perpendiculares al puente aziduro y paralelos entre ellos, como se puede ver en la Figura 5.3b. Esto da lugar a una interacción débil y por lo tanto el valor de J es muy pequeño. Todas las situaciones intermedias entre los dos casos límite dan valores del acoplamiento intermedios. Estos argumentos orbitarios están bien aceptados en los compuestos con coordinación *end-to-end*²⁰.

Los compuestos con coordinación *end-on* que se pueden encontrar experimentalmente tienen una dependencia mucho menor entre el valor de J y los parámetros estructurales. Estos compuestos se caracterizan por ser tetracoordinados con geometría planocuadrada. El doble puente aziduro es casi plano, pero se puede desviar ligeramente de la planaridad por el ángulo τ , como se puede ver en la Figura 5.4, y finalmente los ligandos externos normalmente son de tipo aromático.

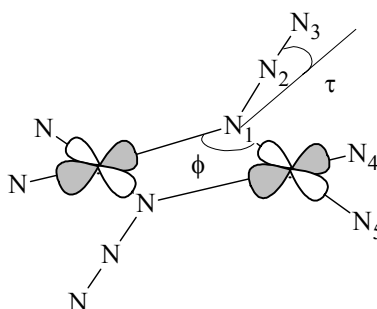


Figura 5.4 Representación esquemática del sistema modelo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y de sus orbitales magnéticos. También se representa el orbital magnético de simetría g .

La distancia Cu–Cu es significativamente menor que en los complejos *end-to-end*, unos 3 Å, y las distancias Cu–N son todas equivalentes, alrededor de 2 Å. Aunque este tipo de coordinación es bien conocida por dar complejos ferromagnéticos, Tandon *et. al.*³⁴ predijeron, por extrapolación de la correlación magnetoestructural para complejos de Cu(II) con doble puente aziduro en coordinación *end-on*, que sería posible obtener acoplamiento antiferromagnético abriendo el ángulo Cu–N–Cu (ϕ en la Figura 5.4). Por otra parte, Ribas *et. al.*³⁵ describieron complejos débilmente antiferromagnéticos de Ni(II) con triple puente aziduro con un ángulo muy pequeño, alrededor de 84°, aunque el carácter de cadena lineal de los complejos no permitió obtener el parámetro J . De acuerdo con esta evidencia experimental, cálculos DDCI sobre un modelo de Ni(II) con doble puente aziduro³⁶, mostraron un comportamiento

casi parabólico para el acoplamiento magnético respecto al ángulo de enlace. Se encontró acoplamiento ferromagnético para ángulos entre 90 y 110° y antiferromagnético para ángulos fuera de este rango. Este comportamiento también se ha encontrado experimentalmente en otras muchas familias de compuestos^{37,38}, como también en trabajos teóricos³⁹⁻⁴². Por último, el hecho que la geometría sea planocuadrada sólo permite un tipo de orbitales magnéticos, las combinaciones enlazante y antienlazante de los orbitales atómicos $d_{x^2-y^2}$, como se puede ver en la Figura 5.4.

5.3.2. DETALLES COMPUTACIONALES

Se ha estudiado el acoplamiento magnético en una serie de sistemas modelo con coordinación *end-to-end* respecto al doble puente aziduro. Se han realizado dos series de cálculos dependiendo de la geometría que se ha utilizado:

- i) en la primera serie han estudiado dos sistemas modelo con máxima simetría, C_{2h} , que llamaremos az-PBC1 y az-PBC2. Al igual que en los complejos con puente oxalato, los parámetros estructurales de estos dos modelos se han generado a partir de los datos cristalográficos de los compuestos reales más parecidos, pero incrementando la simetría al máximo;
- ii) en la segunda serie se han estudiado cinco modelos con simetría C_i , que llamaremos az-m1 a az-m5, donde los parámetros estructurales del puente y de los átomos de nitrógeno de los ligandos externos han sido extraídos de los complejos reales $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_3\text{-ciclen})_2](\text{ClO}_4)_2$ ¹⁰ (az-1), $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_5\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$ ⁹ (az-2), $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^{9,11} (az-3), $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{EtMe}_4\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ ¹¹ (az-4) y $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_5\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^{9,11} (az-5).

En todos los cálculos a nivel DDCI, los ligandos externos sido sustituidos por moléculas de NH_3 . Así pues, la fórmula general de todos los sistemas estudiados es $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

En la Tabla 5.8 se muestran los parámetros experimentales más significativos para todos los compuestos.

Tabla 5.8 Distancias de enlace más significativas utilizadas en los modelos $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, con geometría máxima az-PBC1, az-PBC2 y en los modelos con geometría real az-m1 a az-m5. Todas las distancias en Ångstroms.

Modelo ^{a)}	Distancias						
	Cu-Cu	Cu - N ₁	Cu - N ₂	Cu - N ₄	Cu - N ₅	Cu - N ₆	N ₁ - N ₃
az-PBC1 ($\alpha = 90^\circ$)	5.192	2.010	2.010	2.052	2.052	2.244	1.158
az-PBC2 ($\alpha = 153^\circ$)	5.227	1.985	2.252	2.063	2.046	2.063	1.169
az-m1 ($\alpha = 85.3^\circ$)	5.062	2.010	2.009	2.067	2.053	2.245	1.165
az-m2 ($\alpha = 153.1^\circ$)	5.226	1.985	2.252	2.049	2.047	2.063	1.170
az-m3 ($\alpha = 149 - 152^\circ$) ^{b)}	5.461	1.986	2.569	2.070	2.017	2.085	1.136
		1.985	2.383	2.060	2.042	2.110	1.139
az-m4 ($\alpha = 154.1^\circ$)	5.209	2.001	2.388	2.054	2.053	2.070	1.172
az-m5 ($\alpha = 156.5^\circ$)	5.294	1.995	2.327	2.073	2.034	2.073	1.185

a) Véase Figura 5.3.

b) Simetría C_i .

Las bases atómicas utilizadas han sido las mismas que en los complejos con puente oxalato, excepto para los átomos de nitrógeno de los ligandos puente, para los que se ha utilizado una base de tipo ANO²⁴ con la contracción 3s2p1d.

Los orbitales activos de los modelos az-PBC1 y az-PBC2, que pertenecen al grupo puntual de simetría C_{2h} , son de simetría a_u y b_g para el modelo az-PBC1 y a_g y b_u para el modelo az-PBC2. En ambos casos los estados singulete y triplete corresponden a la simetría 1A_g y 3B_u respectivamente. En el caso de los modelos az-m1 a az-m5, los orbitales activos son de simetría a_g y a_u para los modelos con simetría C_i y a para el modelo az-m3 con simetría C_i . Por tanto, los estados singulete y triplete calculados son de simetría 1A_g y 3A_u , respectivamente, para los modelos con simetría C_i y 1,3A para el modelo az-m3 sin simetría.

Finalmente se ha estudiado el acoplamiento magnético en un sistema modelo con coordinación *end-on* respecto al doble puente aziduro. Para ello se han utilizado dos modelos de simetría D_{2h} , que llamaremos az-m6 y az-m6b, cuyos parámetros estructurales han sido extraídos de los datos cristalográficos del complejo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{t-bupir})_4]^{2+}$ (az-6), incrementando al máximo la simetría. A diferencia de los complejos con coordinación *end-to-end*, en este caso los ligandos externos son de tipo piridina sustituida y, por tanto, podría ser aventurado modelizarlos con moléculas de amoníaco, por esta razón se han utilizado dos tipos de ligando externo. En el modelo az-m6 se han sustituido los ligandos reales por moléculas de NH_3 , mientras que en el modelo az-m6b se han sustituido por grupos piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, para ver el efecto de la modelización del ligando externo. En la Tabla 5.9 se muestran las distancias más significativas utilizadas en los modelos az-m6 y az-m6b.

Tabla 5.9 Distancias de enlace más significativas para los modelos $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, az-m6, y $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^{2+}$, az-m6b. Todas las distancias están en Ångstroms.

Modelo	Distancias					
	Cu-Cu	Cu - N ₁	Cu - N ₄	Cu - N ₅	N ₁ - N ₂	N ₂ - N ₃
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{L}_4)]^{2+}$ ($\tau = 0^\circ$, $\phi = 100^\circ$)	3.0460	1.987	1.988	1.988	1.182	1.160

* Véase Figura 5.4.

Las bases utilizadas han sido las mismas que en los complejos *end-to-end*, con la excepción del modelo az-m6b, en el que se ha utilizado una base mínima de ANO-s con las contracciones 2s1p para los átomos de C y 1s para los de H de los grupos piridina.

En este caso los orbitales magnéticos pertenecen a las representaciones irreducibles b_{2g} y b_{3u} , siendo los estados singulete y triplete de simetría $^1A_{1g}$ y $^3B_{1u}$, respectivamente.

5.3.3. COMPLEJOS CON COORDINACIÓN *END-TO-END*

Se ha calculado la constante de acoplamiento magnético, J , a nivel DDCI en los complejos modelo con máxima simetría, az-PBC1 y az-PBC2. Los resultados para ambos sistemas modelo se presentan en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10 Constante de acoplamiento magnético J (cm^{-1}) y ángulo α ($^\circ$) para los sistemas modelo con simetría C_{2h} , az-PBC1 y az-PBC2 a nivel DDCI. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados. Se muestran, para su comparación, resultados utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el funcional híbrido B3LYP.

Modelo	α ($^\circ$)	$J_{\text{B3LYP}}^{\text{a)}$	J_{DDCI}		$J_{\text{exp}}^{\text{b)}$
			ROHF	Natural	
az-PBC1	90	-2072	-802	-1126	< -800 ¹⁰
az-PBC2	153	-	-28	-24	-13 ⁹

a) J_{B3LYP} de la referencia [20]. Se ha usado la expresión [2.63] del capítulo 2.

b) Los resultados experimentales corresponden a los complejos reales az-1 y az-2 más similares a los modelos.

Estos resultados muestran que el método DDCI reproduce correctamente el signo y la tendencia con el parámetro α y, se puede ver que la magnitud de la constante de acoplamiento magnético para ambos modelos está en buena concordancia con los valores experimentales de los complejos de estructura más parecida, az-1 y az-2. La utilización de orbitales naturales modifica los valores finales ajustándolos un poco más al valor experimental. También se puede ver que el valor de J que se presenta en la Tabla 5.10 utilizando el funcional híbrido B3LYP está muy sobrestimado y da un acoplamiento magnético con un factor de más de dos para el modelo az-PBC1, como se ha venido observando a lo largo de este trabajo. No obstante, es obvio que la modelización de la geometría de los sistemas puede resultar algo arbitraria y consecuentemente el valor de J . Por esta razón se ha realizado una segunda serie de cálculos con las geometrías experimentales. Los resultados a nivel DDCI se muestran en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11 Constante de acoplamiento magnético J (cm^{-1}) y ángulo α ($^\circ$) para los sistemas modelo az-m1 a az-m5 a nivel DDCI. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados. En la primera columna se muestra el complejo real utilizado en la modelización.

Compuesto	Modelo	α ($^\circ$)	J_{B3LYP}	J_{DDCI}		J_{exp}
				ROHF	Natural	
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_3\text{-ciclen})_2](\text{ClO}_4)_2$ (az-1)	az-m1	85	-2540 ^{a)}	-922	-1246	< -800 ¹⁰
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_5\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$ (az-2)	az-m2	153	-	-22	-22	-13 ⁹
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ (az-3)	az-m3	149-152	-	-12	-10	-22 ⁹ , -28 ¹¹
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{EtMe}_4\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ (az-4)	az-m4	154	-	-11	-9	-4 ¹¹
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_5\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ (az-5)	az-m5	156	+7 ^{a)}	-13	-3	-6 ⁹ , -7.5 ¹¹

Me₃-ciclen = N,N',N'' - trimetil-1,4,7 - triazaciclononano

Me₅dien = 1,1,4,7,7 - pentametildietilentriamina

Et₅dien = 1,1,4,7,7 - pentaetildietilentriamina

EtMe₄dien = 4 - ethyl - 1,1,7,7 - tetrametildietilentriamina

Me₅dien = 1,1,4,7,7 - pentametildietilentriamina

a) J_{B3LYP} de la referencia [20] teniendo en cuenta los ligandos reales y utilizando la ecuación [2.63] del capítulo 2.

Los resultados muestran una buena concordancia con el experimento, reproduciendo correctamente la tendencia experimental y el signo del acoplamiento magnético. Los valores DFT²⁰ que se muestran en la Tabla 5.11, aunque se obtuvieron teniendo en cuenta los ligandos reales, se sobrestima el antiferromagnetismo del complejo az-1 y no se reproduce correctamente el signo en el complejo az-5.

5.3.4. COMPLEJOS CON COORDINACIÓN *END-ON*

5.3.4.1. Utilización del CAS mínimo

Se han realizado una serie de cálculos a nivel DDCI en el compuesto con coordinación *end-on* de fórmula $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{L})_4]^{2+}$, utilizando los modelos con máxima simetría D_{2h} , az-m6 y az-m6b, y un CAS($2e^-/2\text{OMs}$) como espacio activo. Los resultados a nivel DDCI para ambos modelos se muestran en la Tabla 5.12. Los resultados a nivel DFT para ambos modelos y con diferentes funcionales se presentan en la misma tabla para su comparación.

Tabla 5.12 Constante de acoplamiento magnético J (cm^{-1}) a nivel CAS(2,2)*DDCI para los sistemas modelo az-m6 y az-m6b. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados.

Modelo	J_{DFT}			$J_{\text{DDCI}(2,2)}$		$J_{\text{exp}}^{\text{d)}$
	Tipo de funcional			ROHF	Natural	
	B3LYP	MPW1PW	VWNBP			
az-m6	-286 ¹⁹			140	432	105 ± 25 ¹²
	246 ^{21, a)}	-45 ¹⁹	-1048 ^{21, a)}			
az-m6b	382 ^{18, b)}	106 ^{19, c)}	-1388 ^{21, a)}	72	530	

a) Simetría C_{2h} .

b) Geometría y ligandos externos del complejo real az-6, utilizando la expresión [2.63] del capítulo 2.

c) Geometría experimental del complejo real az-6.

d) El valor experimental corresponde al complejo real, az-6.

Como se puede ver en la Tabla 5.12, los resultados DDCI con los orbitales ROHF muestran una gran dependencia respecto a la modelización del ligando externo, ya que sustituyendo las moléculas de NH_3 por las de piridina hay un factor de alrededor del

50% de reducción en el valor de J (140 cm^{-1} con NH_3 y 72 con piridina). No obstante ambos valores son cercanos al experimento debido a su margen de error (105 ± 25). Por otra parte, los resultados a nivel DDCI con orbitales naturales no son nada buenos ya que muestran una exagerada sobrestimación del carácter ferromagnético (entre el 300 y el 500% respecto al valor de J calculado con orbitales ROHF). Además esta exageración resulta independiente del tipo de ligando externo utilizado en la modelización.

Todos los resultados a nivel DFT de la Tabla 5.12 han sido extraídos de la bibliografía. Los funcionales utilizados por estos autores han sido el B3LYP, el funcional modificado de Perdew–Wang / Perdew–Wang, MPW1PW⁴³ y el funcional de Vosko, Wilk y Nusair con modificaciones de Becke y Perdew, VWNBP⁴⁴. Como se puede ver en la tabla, los resultados muestran una fuerte dependencia en función del modelo y el funcional utilizados, en algunos casos incluso no se reproduce el signo del acoplamiento. Por ejemplo, para el modelo az-m6, los funcionales MPW1PW y VWNBP no reproducen el carácter ferromagnético del sistema (-45 y -1048 cm^{-1}). No obstante, hay que tener en cuenta que la comparación estricta no es posible ya que los autores han utilizado funciones de base y geometrías ligeramente diferentes. Para el funcional B3LYP hay dos valores de J de signo contrario, posiblemente debido a la misma razón anterior. En cambio, el funcional MPW1PW reproduce exactamente el valor experimental para el modelo az-m6b utilizando la geometría experimental (106 cm^{-1}), mientras que el funcional B3LYP da un valor casi cuatro veces mayor y el funcional VWNBP continúa dando un valor de signo contrario.

Para comprobar el efecto de la idealización de la geometría al pasar del grupo puntual de simetría C_i a D_{2h} , se ha realizado un cálculo DDCI con el modelo az-m6 utilizando la geometría del complejo real, az-6. El valor de J , usando simetría C_i , fue de 158 cm^{-1} con orbitales ROHF y de 428 cm^{-1} con orbitales naturales, mientras que con simetría D_{2h} los valores eran de 140 cm^{-1} y 432 cm^{-1} (véase Tabla 5.12) para orbitales ROHF y naturales respectivamente. Estos resultados muestran que no existe una dependencia muy grande con la distorsión geométrica, y que, al igual que sucede cuando se trabaja con la geometría idealizada, el resultado con orbitales naturales está muy sobrestimado. De momento, es imposible realizar el cálculo a nivel DDCI con simetría C_i sobre el modelo az-m6b con ligandos piridina, debido al tamaño del sistema. No obstante, se han realizado una serie de cálculos exploratorios adicionales en los modelos az-m6 y az-m6b con simetría D_{2h} y en el modelo az-m6 con simetría C_i , a un nivel de cálculo que permitiera también el cálculo del modelo az-m6b con simetría C_i . El método CASPT2 ha demostrado dar buenos resultados del

acoplamiento magnético para muchos sistemas, reproduciendo el signo y el orden de magnitud de J ⁴⁵. Se han realizado cálculos CASTP2 con un espacio modelo CAS(2,2) para los cuatro modelos descritos antes y usando diferentes tipos de bases. Todos los valores de J calculados se encuentran entre 200 y 222 cm^{-1} . Estos resultados confirman que ni la simetrización de la molécula ni la modelización de los ligandos externos tienen una influencia significativa en el valor del acoplamiento.

Esto también indica que la dependencia de J con los ligandos externos es una particularidad de los métodos DFT más que una tendencia general, como ya hemos comentado previamente.

En vista de los resultados presentados hasta ahora se pueden extraer dos conclusiones: i) la geometría utilizada no tiene un efecto significativo en el valor de J y; ii) los resultados reflejan que no se introducen correctamente las contribuciones físicas de la interacción magnética, ya que el método DDICI con orbitales naturales da unos valores de acoplamiento incorrectos. Así pues analizaremos este caso más cuidadosamente para averiguar las razones de este comportamiento.

a) Efecto de la correlación dinámica en los orbitales magnéticos

En primer lugar vamos a analizar la forma de los orbitales magnéticos comparando los orbitales ROHF y los naturales obtenidos a nivel IDDCI. Los orbitales magnéticos son las combinaciones enlazante y antienlazante de los orbitales atómicos $d_{x^2-y^2}$ de los átomos de Cu, con algo de peso antienlazante de los ligandos puente y externos. En las Figuras 5.5a y 5.5b se representan las combinaciones antisimétrica y simétrica respectivamente, de los orbitales magnéticos a nivel ROHF para el complejo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, az-m6.

Ya observamos en el capítulo anterior que los orbitales ROHF siempre están más concentrados en los centros metálicos y el peso antienlazante de los ligandos puente o externos es bastante pequeño, mientras que los orbitales naturales están siempre más deslocalizados sobre los orbitales de los ligandos. No obstante, los orbitales naturales obtenidos a nivel IDDCI para el complejo *end-on* están excesivamente deslocalizados hacia los ligandos dando un peso exagerado al orbital π_g del ligando aziduro. Para dar cuenta de esta deslocalización, en la Figura 5.6 se representan los orbitales magnéticos resultantes de la diferencia entre los orbitales ROHF e IDDCI con el CAS mínimo.

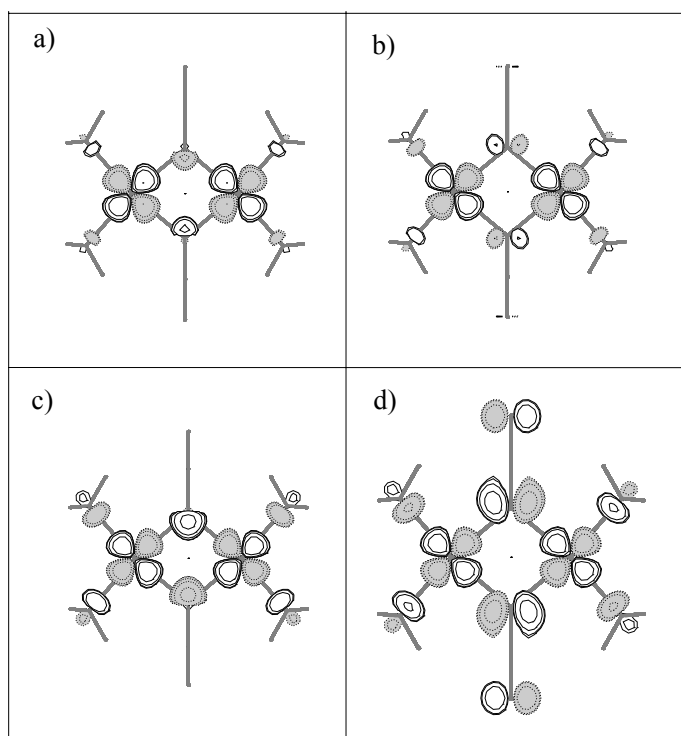


Figura 5.5 Orbitales magnéticos para el complejo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, az-m6, a) y b) orbitales a nivel ROHF, c) y d) orbitales a nivel IDDCI.

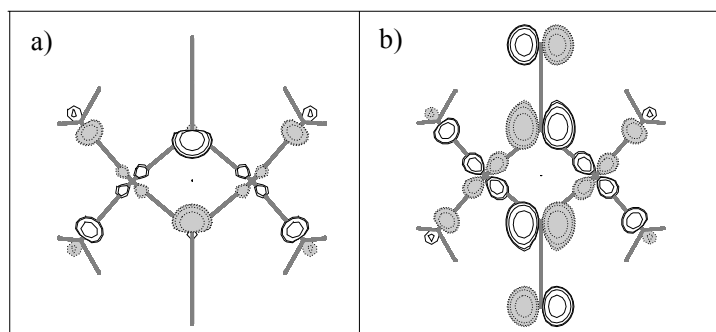


Figura 5.6 Orbitales magnéticos diferencia (ROHF – IDDCI) para el complejo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, az-m6.

La misma tendencia se observa cuando se sustituyen las moléculas de NH_3 por moléculas de piridina, como se puede ver en la Figura 5.7.

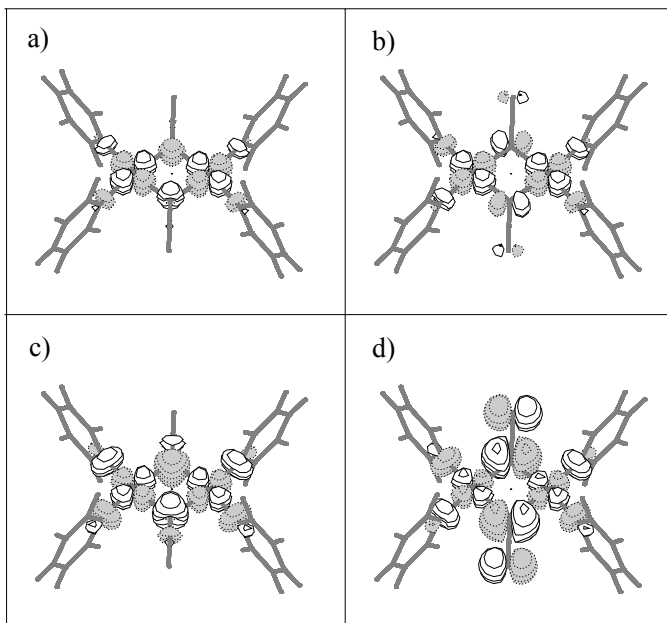


Figura 5.7 Orbitales magnéticos para el complejo modelo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^{2+}$, az-m6b, a) y b) orbitales a nivel ROHF, c) y d) orbitales a nivel IDDCI.

b) Densidades de espín

En los sistemas ferromagnéticos es posible evaluar experimentalmente las densidades de espín que proporcionan información de la distribución de los electrones desapareados en la molécula. También es posible extraer esta información de los cálculos teóricos, ya sea a partir de cálculos de IC o cálculos DFT. Se ha calculado la densidad de espín de los átomos más relevantes para los modelos az-m6 y az-m6b a partir de la diferencia de las matrices alfa y beta obtenidas a partir de la función de onda DDCI partiendo de orbitales ROHF y naturales. Los resultados se muestran en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13 Densidades de espín para el modelo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{L})_4]^{2+}$, az-m6 y az-m6b, a nivel CAS(2,2)*DDCI. ROHF y Natural representa el tipo de orbitales utilizados. Se presentan también las densidades de espín experimentales y las obtenidas mediante métodos DFT para su comparación.

Átomo ^{a)}	Compuesto						
	az-m6		az-m6b		az-6		
	ROHF	Natural	ROHF	Natural	VWNB ^{b,c)}	B3LYP ^{b,d)}	Exp. ^{b,c)}
Cu	0.7610	0.7041	0.7309	0.6889	0.425	0.60	0.783
N ₁	0.0837	0.1057	0.1080	0.1245	0.167	0.14	0.069
N ₂	0.0009	0.0038	-0.0017	0.0029	-0.005	-0.04	-0.016
N ₃	0.0496	0.0672	0.0629	0.0766	0.122	0.12	0.057
N ₄	0.0584	0.0661	0.0489	0.0519	0.129	0.09	0.067
N ₅	0.0584	0.0661	0.0489	0.0519	0.120	0.09	0.049

a) Véase Figura 5.4.

b) Densidades de espín extraídas a partir complejo real con el ligando externo 4 – tert – butilpiridina, y la geometría experimental.

c) Referencia [13].

d) Referencia [18].

En la Tabla 5.13 se puede ver, para ambos modelos, que partiendo de orbitales ROHF la densidad de espín está mucho más concentrada en los átomos metálicos, mientras que con los orbitales naturales se observa una deslocalización fuerte de la densidad de espín desde los átomos de cobre hacia los ligandos puente y externos que se traduce en una infravaloración de las densidades experimentales. Esta deslocalización se puede relacionar con el alto peso de los orbitales π del puente en los orbitales naturales magnéticos (véase las figura 5.5 y 5.7). Por otra parte las densidades de espín DFT obtenidas para el complejo real, az-6, con los funcionales VWNB¹³ y B3LYP¹⁸ muestran una excesiva deslocalización de la densidad, incluso mayor que la que se observa con los orbitales naturales. Las

densidades de espín a nivel DDCI, utilizando la geometría real C_i sobre el complejo modelo az-m6, no presentan ninguna diferencia respecto a las obtenidas para el mismo modelo con geometría D_{2h} .

c) Orbitales π del puente aziduro

Otro aspecto a tener en cuenta son los orbitales π_g y π_u del puente aziduro. Para esta discusión no utilizaremos los orbitales a nivel ROHF sino que utilizaremos los orbitales dedicados. Como ya vimos en el capítulo 3, a partir de la diagonalización de la matriz densidad resultante de la diferencia de las matrices densidad de los dos estados de interés (singulete y triplete en el presente caso), se pueden obtener orbitales dedicados a la transición cuyos números de participación nos proporcionan una ordenación jerárquica de los orbitales. Los orbitales con números de participación elevados son los orbitales que están más implicados en la transición energética que estamos calculando. En este caso, los orbitales π_g y π_u del puente aziduro son los que tienen los números de participación más altos en la lista de orbitales dedicados. Los números de participación en el sistema modelo az-m6 son: $3.9 \cdot 10^{-3}$ para el orbital π_g y $0.84 \cdot 10^{-3}$ para el π_u , y para el sistema modelo az-m6b son: $3.58 \cdot 10^{-3}$ para el orbital π_g y $0.83 \cdot 10^{-3}$ para el π_u . En ambos casos el resto de números de participación tienen un orden de magnitud inferior. La suma de los números de participación de estos dos orbitales representa, para ambos modelos estudiados, el 40% de la suma de todos los números de participación.

Una información complementaria la dan las ocupaciones naturales de los orbitales π_g y π_u de los orbitales obtenidos en el procedimiento IDDCI. Estas ocupaciones son significativamente menores de dos. En el sistema modelo az-m6 las ocupaciones naturales son 1.9780 y 1.9918 y para el sistema modelo az-m6b son 1.9735 y 1.9898, para los orbitales π_g y π_u respectivamente.

En la Figura 5.8 (a y b) se representan los orbitales dedicados (DMOs) π_u y π_g , del puente aziduro para el modelo az-m6, y en la misma figura (c y d) se representan los orbitales π a nivel IDDCI con el CAS mínimo como espacio modelo. En la Figura 5.9 se representan estos mismos orbitales para el modelo az-m6b.

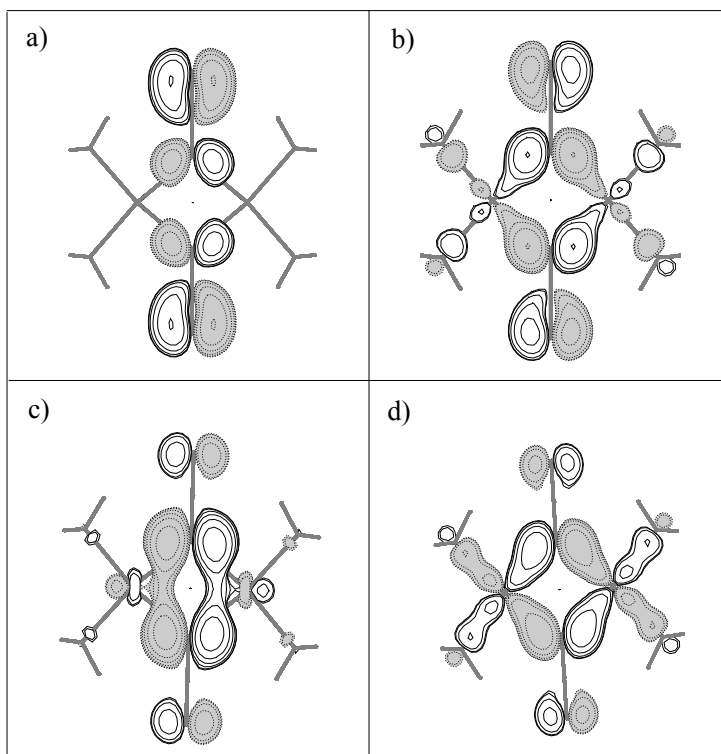


Figura 5.8 Orbitales π del puente aziduro de simetría u y g : OMDs (a y b) e IDDCI(2,2) (c y d) para el modelo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, az-m6.

Como se ha podido ver en las figuras 5.5, 5.7, 5.8 y 5.9, el proceso IDDCI ha producido una deslocalización, en principio exagerada, de los orbitales magnéticos hacia los orbitales π del ligando puente, que va acompañada lógicamente de una deslocalización de estos orbitales π hacia los centros metálicos.

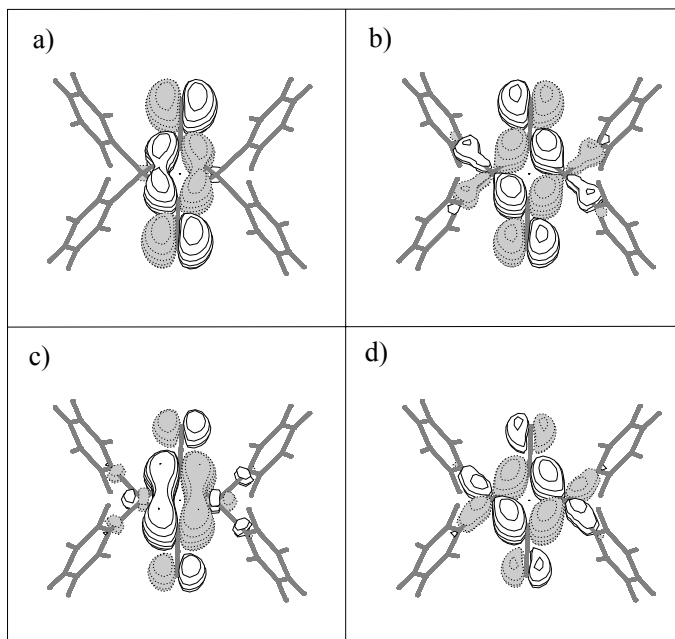


Figura 5.9 Orbitales π del puente aziduro de simetría u y g : OMDs (a y b) e IDDCI(2,2) (c y d) para el modelo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^{2+}$, az-m6b.

Todas estas observaciones nos llevan a concluir que los orbitales π y sus electrones tienen un papel muy importante en este caso. La excesiva deslocalización ligando-metal producida por la correlación dinámica se puede entender si consideramos las principales contribuciones a ésta, que son la polarización dinámica y la polarización de espín. Como ya vimos en el capítulo anterior, la polarización dinámica es la respuesta de los electrones inactivos al campo eléctrico instantáneo creado por los electrones activos en las formas VB iónicas y en las configuraciones de transferencia de carga. Las dos contribuciones de polarización implican las excitaciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligando respecto al CAS, y su efecto se vería sobrestimado si la energía de excitación $\pi \rightarrow \pi^*$ estuviera infravalorada. Debido a que, en este caso, la deslocalización provocada por la correlación dinámica es sorprendentemente mayor que la que vimos en los compuestos del capítulo anterior, nos sugiere que posiblemente la separación $\pi \rightarrow \pi^*$ está subestimada. El cálculo de los parámetros del

modelo de Anderson ⁴⁶ que relacionan J con K_{ab} , t_{ab} y U según la expresión que vimos en el capítulo 2:

$$J = 2K_{ab} - \frac{4t_{ab}^2}{U} \quad [2.40]$$

pueden probar cuantitativamente este exceso de deslocalización. Para poder comparar las distintas contribuciones en los sistemas *end-on* y *end-to-end*, se ha efectuado el mismo tipo de análisis en los modelos az-PBC1 y az-PBC2. La Tabla 5.14 muestra estos parámetros con los orbitales ROHF y los orbitales naturales para los modelos az-m6, az-PBC1 y az-PBC2.

Tabla 5.14 Intercambio directo, $2K_{ab}$, intercambio cinético $-\frac{4t_{ab}^2}{U}$ y constante de acoplamiento magnético J , a nivel CAS(2,2) y DDCI con diferentes tipos de orbitales moleculares para los modelos az-m6, az-PBC1 y az-PBC2.

Modelo	Tipo de orbital	$2K$	$-4t^2/U$	$J_{CAS(2,2)}$	J_{DDCI}	J_{exp}
az-m6	ROHF	78	-10	68	140	
	IDDCI(2,2)	1464	-368	1096	432	105 ± 25 ¹²
	IDDCI(4,6)	656	-170	486	177 ^{a)}	
az-PBC1	ROHF	12	-94	-82	-802	< -800 ¹⁰
	IDDCI(2,2)	720	-973	-253	-1126	
az-PBC2	ROHF	2	-4	-2	-28	-13 ⁹
	IDDCI(2,2)	116	-66	50	-24	

a) El valor DDCI está calculado utilizando el espacio modelo CAS(4,6).

Empecemos por el modelo az-m6. Con los orbitales ROHF, el intercambio directo, $2K_{ab}$, es casi idéntico a J a nivel CAS(2,2) y del mismo orden de magnitud que J a

nivel DDCI ($2K_{ab} = 78$, $J_{CAS} = 68$ y $J_{DDCI} = 140 \text{ cm}^{-1}$). El intercambio cinético $-\frac{4t_{ab}^2}{U}$, es pequeño (-10 cm^{-1}). Así pues el término dominante es el intercambio directo y el balance final es el acoplamiento ferromagnético a nivel CAS. Para el modelo az-PBC1 con orbitales ROHF, $2K_{ab}$ es mucho menor (12 cm^{-1}) y ahora el término dominante es el intercambio cinético (-47 cm^{-1}) dando una J antiferromagnética a nivel CAS.

Después de incluir la correlación dinámica en los orbitales activos a través del método IDDCI, estos parámetros cambian drásticamente. En el modelo az-m6, K_{ab} , t_{ab} y U se multiplican por factores grandes de acuerdo con la deslocalización de los orbitales. El intercambio cinético se multiplica por 40, mientras que en los modelos *end-to-end* este término se multiplica por 10 en el modelo az-PBC1 y por 16 en el az-PBC2. Estos resultados están de acuerdo con la suposición de que el término antiferromagnético de Anderson está sobrestimado en el modelo az-m6. A pesar de esto, el balance total es positivo debido a una K_{ab} extremadamente grande debido, una vez más, a una deslocalización de los orbitales excesiva.

La conclusión es que el probable origen de la sobrestimación es la infravaloración de la separación $\pi \rightarrow \pi^*$ en el grupo aziduro. Es fácil entender que este problema sea menos importante en los compuestos de coordinación *end-to-end* (como ya verificaremos numéricamente más adelante), debido al mayor solapamiento de los orbitales π_g y π_u con los orbitales magnéticos en los compuestos *end-to-end*, como se puede ver en la Figura 5.10:

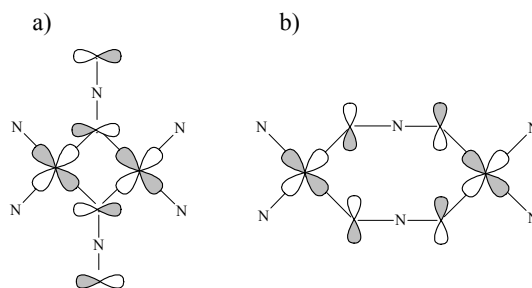


Figura 5.10 Representación esquemática de la interacción ligando-metal en a) coordinación *end-on* y b) coordinación *end-to-end*.

El resultado es una mayor estabilización del orbital del ligando en el complejo *end-to-end* y por tanto una mayor separación $\pi \rightarrow \pi^*$.

La conclusión final de este análisis, es que para mejorar la descripción de los orbitales del puente se debería incluir la correlación del ligando aziduro a través de las excitaciones $\pi^2 \rightarrow \pi^{*2}$. Usualmente, en los sistemas magnéticos con dos electrones, el método DDCI se aplica sobre el CAS(2,2), que no incluye la correlación de los electrones de los ligandos puente, ya que este tipo de excitación sería del tipo 2h+2p (donde *h* y *p* son los orbitales ocupados y virtuales de los ligandos puente) e implican cuatro orbitales inactivos. Una solución al problema, para tener en cuenta este tipo de correlación y evaluar así su efecto, es ampliar el espacio de referencia con los dos orbitales ocupados π_g y π_u , de los ligandos puente. De esta forma se incluye la parte más importante de la correlación del puente.

5.3.4.2. Ampliación del CAS

Se ha realizado una nueva serie de cálculos sobre los modelos az-m6 y az-m6b ampliando el CAS con los dos orbitales π de los ligandos puente. El espacio modelo utilizado se ha construido con cuatro orbitales activos y seis electrones. Los resultados con este nuevo espacio modelo se presentan en la Tabla 5.15, para ambos modelos.

Tabla 5.15 Constante de acoplamiento magnético J (cm^{-1}) de los modelos az-m6 y az-m6b, utilizando el CAS(4,6) como espacio modelo. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados.

Modelo	$J_{\text{DDCI}(4,6)}$		$J_{\text{exp}}^{\text{a)}$
	ROHF	Natural	
az-m6	116	176	105 ± 25^{12}
az-m6b	114	164	

a) El valor experimental corresponde al complejo real, az-6.

Los valores de J a nivel DDCI con orbitales ROHF muestran por un lado una buena concordancia con el experimento y por otro que no hay prácticamente dependencia

con la modelización del ligando externo: J es igual a 116 cm^{-1} en el modelo az-m6 con NH_3 y 114 cm^{-1} en el modelo az-m6 con $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, en contraste con los resultados con CAS mínimo que se mostraron en la Tabla 5.12. Si se utilizan orbitales naturales los resultados son igualmente muy parecidos, 176 cm^{-1} para el modelo az-m6 y 164 cm^{-1} para el az-m6b. Como se puede ver, ampliando el CAS los resultados con orbitales naturales son más razonables que cuando se utilizó el CAS mínimo.

En la Figura 5.11 se muestran los orbitales magnéticos para el modelo az-m6 después del proceso iterativo IDDCI con el CAS(4,6). Se incluyen de nuevo los orbitales dedicados, OMDs, para facilitar la comparación.

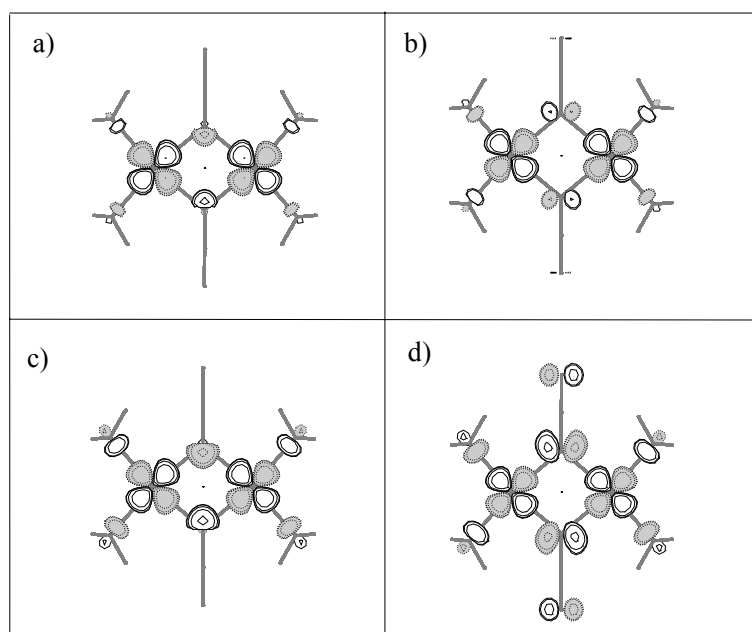


Figura 5.11 Orbitales magnéticos de simetría u y g : DMOs (a y b) e IDDCI(4,6) (c y d) para el modelo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, az-m6.

Se puede ver que los orbitales naturales presentan, de nuevo, una deslocalización hacia los átomos de los ligandos. Pero en este caso esta deslocalización es menor que la que

presentaban los orbitales naturales a nivel IDDCI con el CAS mínimo (véase Figura 5.5).

En la Figura 5.12 se representan los orbitales magnéticos resultantes de la diferencia entre los orbitales magnéticos ROHF e IDDCI(4,6). Comparando las figuras 5.6 y 5.12 se puede ver que la deslocalización de los orbitales magnéticos hacia los ligandos puente se ha reducido considerablemente.

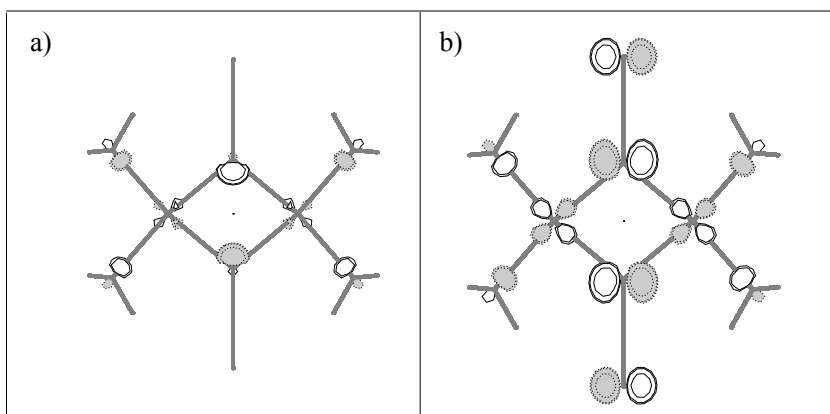


Figura 5.12 Orbitales magnéticos diferencia, ROHF – IDDCI(4,6), para el complejo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, az-m6.

Los orbitales π_g y π_u se representan en la Figura 5.13 para el modelo az-m6. Los números de ocupación de los orbitales π_g y π_u , después del proceso IDDCI, son 1.9454 y 1.9451 respectivamente, significativamente diferentes de dos. Así pues, el aumento del espacio modelo parece justificado tal como indica el trabajo en que se propone el método IDDCI⁴⁷.

Si se miran con detalle los orbitales π del ligando puente, se puede observar que los naturales no han perdido peso sobre los átomos de N del ligando aziduro como lo perdieron cuando el espacio modelo estaba descrito sólo por los orbitales magnéticos. Este efecto se puede ver comparando, por ejemplo para el modelo az-m6, los orbitales π_g y π_u naturales de la Figura 5.8 (c y d) y sus correspondientes en la Figura 5.13 (c y d). Como se puede ver, los orbitales π naturales utilizando el CAS ampliado están

más localizados sobre los átomos de nitrógeno del ligando puente que los orbitales naturales utilizando el CAS mínimo. Evidentemente esto es consecuencia de que los orbitales magnéticos a nivel IDDCI(4,6) están menos deslocalizados hacia los ligandos puente que los mismos orbitales a nivel IDDCI(2,2). Esto significa que cuando los orbitales del ligando puente no se incluyen en el CAS, los orbitales magnéticos se mezclan más con aquellos debido a la sobrestimación de algunos efectos de correlación dinámica. Con la ampliación del CAS se soluciona este problema.

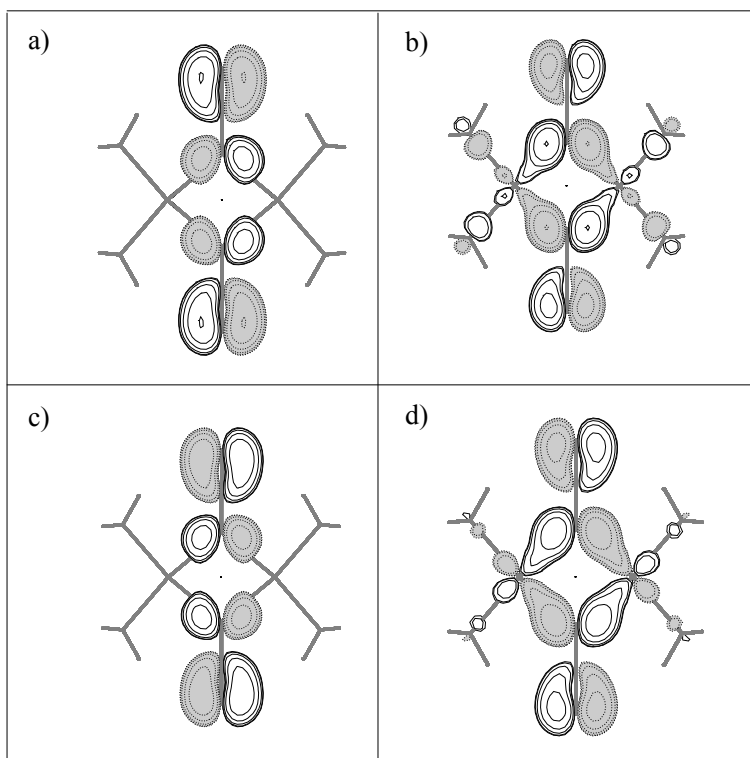


Figura 5.13 Orbitales π del puente aziduro de simetría u y g : OMDs (a y b) e IDDCI(4,6) (c y d) para el modelo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, az-m6.

En la Tabla 5.16 se encuentran las densidades de espín utilizando este nuevo espacio modelo en los dos modelos az-m6 y az-m6b y para los dos tipos de orbitales, ROHF y naturales.

Los resultados muestran la tendencia, ya observada en la Tabla 5.13, de la deslocalización de los orbitales magnéticos hacia los ligandos cuando se usan orbitales naturales. También se puede ver que la ampliación del espacio modelo es crucial para una reproducción correcta de las densidades de espín experimentales. Por ejemplo, para el modelo az-m6, comparando las tablas 5.13 y 5.16 se puede observar que la densidad de espín del átomo de cobre con el CAS mínimo y orbitales naturales es de 0.7041 mientras que con el mismo tipo de orbitales pero obtenidos con el CAS ampliado, la densidad de espín es de 0.7742, en excelente acuerdo con el experimento. El mismo efecto se observa para todas las densidades de espín de los átomos más importantes.

Tabla 5.16 Densidades de espín para el modelo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{L})_4]^{2+}$, az-m6 y az-m6b, a nivel DDCI con un CAS(4,6) como espacio modelo. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados. Se muestran las densidades de espín experimentales y a nivel DFT para su comparación.

Átomo ^{a)}	Complejo modelo						
	az-m6		az-m6b		VWNBP ^{b), c)}	B3LYP ^{b), d)}	Exp. ^{b), c)}
	ROHF	Natural	ROHF	Natural			
Cu	0.8131	0.7742	0.8112	0.7730	0.425	0.60	0.783
N ₁	0.0640	0.0744	0.0710	0.0828	0.167	0.14	0.069
N ₂	0.0009	0.0033	0.0008	0.0035	-0.005	-0.04	-0.016
N ₃	0.0403	0.0440	0.0418	0.0453	0.122	0.12	0.057
N ₄	0.0451	0.0570	0.0362	0.0453	0.129	0.09	0.067
N ₅	0.0451	0.0570	0.0362	0.0453	0.120	0.09	0.049

a) Véase Figura 5.4.

b) Densidades de espín extraídas a partir del complejo real con el ligando externo 4-tert-butilpiridina, y la geometría experimental.

c) Referencia [13].

d) Referencia [18].

Por último, se han vuelto a calcular los parámetros magnéticos del modelo de Anderson a nivel CAS(2,2) usando los orbitales naturales de la función de onda CAS(4,6)*IDDCI. Los resultados se presentaron en la Tabla 5.14. En este caso, comparando los valores con orbitales ROHF y IDDCI(4,6) para el modelo az-m6, el intercambio cinético sólo se multiplica por un factor de 17, muy similar a los factores correspondientes a los modelos az-PBC1 y az-PBC2, y el intercambio directo K_{ab} se reduce, de acuerdo con la disminución de la deslocalización de los orbitales naturales.

Por tanto, se puede concluir que la ampliación del espacio modelo es importante para una reproducción correcta del acoplamiento magnético y que los orbitales naturales obtenidos en el proceso IDDCI proporcionan una buena descripción y reproducen las densidades de espín experimentales, que son un reflejo de la deslocalización de los orbitales magnéticos.

Cabría objetar a estos resultados que se ha utilizado un modelo de mayor simetría que la geometría experimental del complejo, pero cabe esperar que tenga una influencia limitada como discutimos anteriormente para el modelo az-m6. Otra objeción se refiere a la base mínima utilizada en sistema modelo az-m6b para la descripción de los átomos del esqueleto carbonado de los ligandos piridina por limitaciones computacionales. Dado el escaso papel jugado por la modelización de los ligandos externos, este efecto probablemente no es significativo.

5.3.4.3. Efecto de la correlación $\pi^2 \rightarrow \pi^{*2}$ del puente en los complejos *end-to-end*

Dado el importante papel de la correlación $\pi^2 \rightarrow \pi^{*2}$ en los complejos *end-on*, se hace necesario revisar su papel en los compuestos *end-to-end*. Se han repetido una serie de cálculos sobre el compuesto modelo con coordinación *end-to-end*, az-m2, ampliando el espacio de referencia con los orbitales π_g y π_u del ligando puente. Así pues, el espacio modelo contiene cuatro orbitales y seis electrones. El valor de J a nivel DDCI con orbitales ROHF es de -22 cm^{-1} en lugar de -28 cm^{-1} con el CAS mínimo como espacio modelo (ver Tabla 5.10). Cuando se usan orbitales naturales, se obtiene -18 cm^{-1} en lugar de -24 cm^{-1} (ver Tabla 5.10). En los dos casos el valor de J está entre el 75 – 80% del valor calculado con el CAS mínimo. Así pues, la conclusión es que existe un efecto mucho menor de los orbitales π del ligando puente en los sistemas con coordinación *end-to-end* que en los sistemas *end-on*, y por lo tanto la descripción mínima del espacio de referencia es una aproximación razonable

para los primeros. Sin embargo, la ampliación del espacio de referencia en los complejos *end-on* es crucial para una correcta descripción de la deslocalización de los orbitales magnéticos y en consecuencia, de las densidades de espín y del valor de la constante de acoplamiento magnético.

5.3.5. MECANISMOS DETERMINANTES DEL ACOPLAMIENTO EN LOS DOS TIPOS DE COORDINACIÓN

El diferente comportamiento magnético de los dos tipos de coordinación merece ser analizado con un poco de atención. Como hemos visto anteriormente, las dos principales contribuciones de la correlación dinámica al acoplamiento son la polarización dinámica de las configuraciones de transferencia de carga y la polarización de espín. La polarización dinámica es negativa y por lo tanto no puede explicar la diferencia de signo, en cambio la polarización de espín puede resultar ferromagnética o antiferromagnética como puede interpretarse mediante la regla de Ovchinnikov⁴⁸. Se ha evaluado la contribución a la polarización de espín (*PS*) en ambos tipos de coordinación, incluyendo en el espacio de IC únicamente los determinantes responsables de ésta, como se indicó en el capítulo 4. El resto de efectos de correlación dinámica (*CD*) se han evaluado por diferencia de la *PS* y la contribución de valencia, $J_{CAS(2,2)}$, de la J_{DDCI} . Los resultados, utilizando orbitales ROHF, se presentan en la Tabla 5.17.

Tabla 5.17 Polarización de espín (*PS*) y resto de efectos de correlación dinámica (*CD*)^{a)} con orbitales ROHF para los modelos az-m6, az-PBC1 y az-PBC2. Todos los resultados en cm^{-1} .

Modelo	$2K_{ab}$	$-\frac{4t_{ab}^2}{U}$	$J_{CAS(2,2)}$	<i>PS</i>	<i>CD</i> ^{a)}	J_{DDCI}	J_{exp}
az-m6	78	-10	68	126	-54	140	105 ± 25 ¹²
az-PBC1	12	-94	-82	-59	-660	-802	< -800 ¹⁰
az-PBC2	2	-4	-2	0	-26	-28	-13 ⁹

a) $CD = J_{DDCI} - J_{CAS(2,2)} - PS$

Para el modelo *end-on*, az-m6, las contribuciones más importantes a J son ferromagnéticas: el intercambio directo $2K_{ab}$ y la polarización de espín, con 78 y 126 cm^{-1} respectivamente. En este caso la polarización de espín estabiliza el triplete y representa el 90% de la J_{DDCI} igual a 140 cm^{-1} . El resto de la correlación dinámica es pequeña, contribuyendo con -54 cm^{-1} a la J global. Se han calculado las mismas contribuciones para los modelos *end-to-end*, az-PBC1 y az-PBC2. En este caso, la polarización de espín es negativa (estabilizando al singulete) para el modelo az-PBC1 y prácticamente cero para el modelo az-PBC2. El intercambio directo $2K_{ab}$ y la polarización de espín son pequeñas en comparación con J_{DDCI} : 12 y -59 cm^{-1} respectivamente para el modelo az-PBC1 y 2 y 0 cm^{-1} para el az-PBC2. La contribución total representa en ambos casos menos del 10% de J_{DDCI} , y el factor dominante es la correlación dinámica que es negativa. En el cálculo completo, estos efectos no son aditivos pero su papel cualitativo se conserva. Así pues el mayor intercambio directo, asociado a una distancia Cu – Cu menor, y el signo positivo de la polarización de espín son responsables del carácter ferromagnético de los complejos *end-on*. Por el contrario, el intercambio cinético, pero sobre todo los otros efectos de correlación dinámica, entre los que domina la polarización de las configuraciones de transferencia de carga, como se vio en el capítulo anterior, determinan el carácter antiferromagnético de la coordinación *end-to-end*.

Este capítulo ha ilustrado, con dos familias de complejos binucleares de Cu(II) con ligandos puente, el análisis efectuado en el capítulo 4. Se ha puesto de manifiesto que el método DDCI efectuado sobre un CAS mínimo e iterando los orbitales, proporciona una estimación correcta de la constante de acoplamiento magnético en los sistemas antiferromagnéticos. En estos sistemas un factor determinante del acoplamiento es la contribución de los determinantes $2h+1p$, que permiten la relajación de las configuraciones de transferencia de carga ligando – metal ($l \rightarrow a, b$). Cuando no se incluyen estas contribuciones en los cálculos DDCI2, el valor del acoplamiento magnético se infravalora sistemáticamente. La ampliación del espacio DDCI2 con los determinantes $2h+1p$ asociados exclusivamente a algunos orbitales del ligando, demuestra que estas contribuciones tienen un papel importante pero esta práctica puede ser peligrosa por su arbitrariedad. Es por tanto preferible hacer el cálculo DDCI completo, que permite además incluir los determinantes $1h+2p$ cuyo efecto, aunque menor, no es aditivo. Por otra parte, en los compuestos ferromagnéticos, el factor determinante del acoplamiento es la polarización de espín.

El papel de los ligandos externos parece no ser muy importante en los cálculos DDCI, cuando el tipo de coordinación es semejante. Este resultado es bastante distinto del que han observado otros autores en cálculos DFT, en particular con el funcional B3LYP. Una interpretación plausible es que los orbitales magnéticos DFT, al estar excesivamente deslocalizados son mucho más sensibles al entorno. Finalmente, se ha observado que puede ser necesario incluir la correlación del ligando puente, no incluida en los cálculos DDCI con un CAS mínimo, en casos como los complejos con doble puente aziduro en coordinación *end-on*, en que la diferencia de energía entre orbitales ocupados y virtuales del ligando está subestimada. Al incluirla ampliando el CAS, se obtiene un valor correcto de la constante de acoplamiento y las densidades de espín calculadas reproducen muy bien las experimentales.

REFERENCIAS

-
- ¹ Hall, G. R.; Duggan, M.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1956.
 - ² Felthouse, T. R.; Laskowski, E. J.; Bieksza, D. S.; Hendrickson, D. N. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976**, 777.
 - ³ Felthouse, T.R.; Laskowski, E. J.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1077.
 - ⁴ Julve, M.; Verdaguer, M.; Gleizes, A.; Philoche–Levisalles, M.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3808.
 - ⁵ Julve, M.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Gleizes, A.; Philoche–Levisalles, M. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 368.
 - ⁶ Soto, L.; Garcia–Lozano, J.; Escriva, E.; Legros, J. P.; Tuchagues, J. P.; Dahan, F.; Fuertes, A. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3378.
 - ⁷ Soto, L.; Garcia–Lozano, J.; Escriva, E.; Beneto, M.; Dahan, F.; Tuchagues, J. P.; Legros, J. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2619.
 - ⁸ Glerup, J.; Goodson, P.A.; Hodgson, D. J.; Michelsen, K. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6255.
 - ⁹ Felthouse, T. R.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 444.
 - ¹⁰ Chaudhuri, P.; Oder, K.; Wieghardt, K.; Nuber, B.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2818.
 - ¹¹ Escuer, A.; Font–Bardía, M.; Peñalba, E.; Solans, X.; Vicente, R. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *298*, 195.
 - ¹² Sikorav, S.; Bkouche–Waksman, L., Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 490.
 - ¹³ Aebersold, M. A.; Gillon, B.; Plantevin, O.; Pardi, L.; Kahn, O.; Bergerat, P.; von Seggern, I.; Tuzcek, F.; Öhrström, L.; Grand, A.; Lelièvre–Berna, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5238.
 - ¹⁴ Escuer, A.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2107.
 - ¹⁵ Charlot, M. F.; Verdaguer, M.; Journaux, Y.; de Loth, P.; Daudey, J. P. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3802.
 - ¹⁶ Alvarez, S.; Julve, M.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4500.

-
- ¹⁷ Cano, J.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Verdaguer, M.; Ruiz, E. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 476.
- ¹⁸ Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122.
- ¹⁹ Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, I. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1996.
- ²⁰ Fabrizi de Biani, F.; Ruiz, E.; Cano, J.; Novoa, J. J.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3221.
- ²¹ Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 861.
- ²² Hendrickson D. N. en *Magnetic exchange interactions propagated by multi-atom bridges*, editado por Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Kahn, O., NATO Advanced Studies Series C, Vol. 140, p. 523 (Reidel, Dordrecht, 1985).
- ²³ Barandiarán, Z.; Seijo, L. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 409.
- ²⁴ Pierloot, K.; Dumez, B.; Widmark, P.-O.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 87.
- ²⁵ a) Noodleman, L.; Norman, J. G. Jr *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4903; b) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737; c) Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131; d) Noodleman, L.; Peng, C.; Case, D. A.; Mouesca, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 199.
- ²⁶ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- ²⁷ a) Martin, R. L.; Illas, F. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1539; b) Illas, F.; Martin, R. L. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2519; c) de Graaf, C.; Moreira, I. de P. R.; Illas, F.; Martin, R. L. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 3457.
- ²⁸ a) McLean, A. D.; Chandler G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639; b) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- ²⁹ a) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724; b) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- ³⁰ Julve, M.; Verdaguer, M.; Gleizes, A.; Philoche-Levisalles, M.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3808.
- ³¹ a) Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Malrieu, J. P.; Illas, F. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 102; b) Moreira, I. de P. R.; Illas, F.; Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Malrieu, J. P.; Ben Amor,

-
- N. Maynau, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, R6593; c) Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5158.
- ³² Román, P.; Guzmán–Miralles, C.; Luque, A.; Beitia, J. I.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3741.
- ³³ Charlot, M.–F.; Kahn, O.; Chaillet, M.; Larrieu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2574.
- ³⁴ Tandon, S. S.; Thompson, L. K.; Manuel, M. E.; Bridson, J. N. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5555.
- ³⁵ Ribas, J.; Montfort, M.; Kumer–Ghosh, B.; Solans, X. *Angew. Chem.* **1994**, *33*, 2087.
- ³⁶ Castell, O.; Caballol, R.; García, V. M.; Handrick, K. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1609.
- ³⁷ Scaringe, R. P.; Tesis doctoral, Universidad de Carolina del Norte, (1977).
- ³⁸ Scaringe, R. P.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Transition Met. Chem.* **1981**, *6*, 340.
- ³⁹ Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
- ⁴⁰ Broer, R.; Maaskant, W. J. A. *Chem. Phys.* **1986**, *102*, 103.
- ⁴¹ Castell, O.; Miralles, J.; Caballol, R. *Chem. Phys.* **1994**, *179*, 377.
- ⁴² Castell, O.; Caballol, R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 668.
- ⁴³ a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Frisch, M. J.; Chabalowski, C. F. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- ⁴⁴ a) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200; b) Painter, G. S. *Phys. Rev.* **1981**, *B24*, 4664; c) Becke, A. D. *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098; d) Perdew, J. P. *Phys. Rev.* **1986**, *B33*, 8822.
- ⁴⁵ de Graaf, C.; Sousa, C.; Moreira, I. de P. R.; Illas, F. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 11371.
- ⁴⁶ a) Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350; b) Anderson, P. W. en *Theory of the Magnetic Interaction: exchange in insulators and superconductors*, editado por Turnbull, F.; Seitz, F., Solid State Phys., Vol. 14, p. 99 (Academic Press, New York, 1963).
- ⁴⁷ García, V. M.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 222.
- ⁴⁸ Ovchinnikov, A. A. *Theor. Chim. Acta* **1978**, *47*, 297.