

ESTUDIO TEÓRICO DEL ENLACE MÚLTIPLE CROMO-CROMO EN COMPLEJOS DE CROMO (II) CON LIGANDOS CARBOXILATOS

A. Guzmán D.¹, J. Arroyo C.², J. Rengifo M.³, J. Rojas C.⁴, L. Verde R.⁵

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la naturaleza del enlace múltiple cromo-cromo, en complejos de cromo (II) con grupos carboxilatos, evaluándose los detalles estructurales y las correlación existente entre las distancias de enlace metal-metal con sus propiedades electrónicas, como la energía de los orbitales moleculares (HOMO, LUMO), índices globales (GAP, potencial químico, dureza y blandura). Así como el efecto relativo de los diferentes tipos de ligandos carboxilatos, en el enlace cromo-cromo y que propiedades modifican. Los cálculos computacionales se realizaron por el método Semiempírico (PM3), optimizando la geometría de las moléculas. Todo esto se realizó en el programa Q-Chem, utilizando la interface gráfica de Spartan. Concluimos la existencia de grupos moléculas en base a los tipos de ligandos, mostrando una correlación en base a sus propiedades electrónicas, relacionadas con la distancia Cr-Cr.

Palabras claves: Dímeros, cromo; carboxilatos; Semiempírico; Q-Chem

THEORETICAL STUDY OF CHROMIUM-CHROMIUM MULTIPLE BOND IN COMPLEXES OF CHROMIUM (II) CARBOXYLATE

ABSTRACT

This paper examines the nature of the multiple bond Chrome-chromium complexes of chromium (II) with carboxylate groups, evaluating the structural details and distances correlation between the metal-metal bond with their electronic properties as the energy of the molecular orbital (HOMO, LUMO), global indices (GAP, chemical potential, hardness and softness). Just as the relative effect of different types of carboxylate ligands, in the Chromium-Chromium link and modify properties. The computational calculations were using the semiempirical method (PM3), optimizing the geometry of the molecules. All this was done in the program Q-Chem, using the graphical interface Spartan. We conclude the existence of groups of molecules based on types of ligands, showing a correlation based on their electronic properties related Cr-Cr distance.

Keywords: Dimers, chromium carboxylates; semiempirical; Q-Chem2

I. INTRODUCCIÓN

Los complejos di-nucleares de Cromo, que tienen enlace metal-metal están sujetos a intensas investigaciones, en particular los compuestos cuya distancia cromo-cromo sea menor a 2Å, en los que se forma un enlace cuádruple entre ambos cromos. El enlace cuádruple metal-metal depende de la naturaleza del metal y del ligando, esto se

observa en algunos metales de transición, puede suceder que se obtengan enlaces de un orden quíntuple, siendo los enlaces cuádruples interesantes desde aspecto teórico [1,2,3]. Este hecho abre el debate sobre la naturaleza de los vínculos múltiples entre los metales de transición, iniciada por el descubrimiento de una unión estable, que comenzó por el descubrimiento del enlace cuádruple por Cotton en 1964 [4,5]. La distan-

1 aldo.guzman@unmsm.edu.pe; D. A. de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM,

2 jarroyo16@gmail.com; D.A. de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM

3 jr25_30@hotmail.com; Facultad de Química e Ing. Química, UNMSM,

4 patrick_1106@hotmail.com; Facultad de Química e Ing. Química, UNMSM,

5 lizverde_7@hotmail.com; Facultad de Química e Ing. Química, UNMSM

cia Cr-Cr varía en un amplio intervalo y ha surgido una controversia entre experimento y teoría sobre el efecto relativo de los diferentes tipos de ligandos^[6]. Estos enlaces son débiles, por lo tanto, son sensibles a los cambios en los ligandos que están unidos al dímero del metal, por lo que existen propuestas para sintetizar compuestos de este tipo como precursores para la Deposición Química en Vapor (CVD) o como precursores dopantes de materiales semiconductores magnéticos como GaN:Cr. Esto es un reto fundamental para la comprensión de los enlaces químicos, determinar qué factores regulan estas interacciones y cómo debe ser en realidad la determinación experimental de la unión de estos complejos.

El objetivo del presente trabajo es estudiar al enlace múltiple cromo-cromo, describiendo la correlación existente entre los diferentes tipos de ligandos y sus propiedades electrónicas, como los índices globales.

El enlace múltiple metal-metal presentan un reto muy difícil para la teoría y los cálculos a Semiempírico (SE), si bien es cierto, no ofrecen valores muy finos en comparación con cálculos a nivel Hartree-Fock (HF). Una de las razones por la cual no se usó el método HF se debió al costo computacional de llevar a cabo un cálculo de las escalas de HF formalmente como la cuarta potencia del número de funciones base, sin embargo los métodos SE reducen el costo computacional por la reducción del número de integrales en el cálculo.

El método SE reduce el problema de cálculo, ya que considera sólo los electrones valencia explícitamente, mientras los electrones internos se contabilizan mediante la reducción de la carga nuclear o la introducción de funciones para modelar la repulsión debido a los núcleos y la atracción núcleo-electrón. Además, sólo un conjunto mínimo de base se utiliza para la valencia electrones.

Los métodos SE tienen las siguientes características: son muy rápidos para el cálculo, aplicables a moléculas grandes y pueden

dar resultados precisos cuando se aplica a moléculas que son similares a las moléculas utilizadas para la parametrización, que usan una base mínima de Orbitales Atómico tipo Slater (STO) para los electrones de valencia. Por otro lado, la exactitud de los métodos semiempíricos es irregular en algunos sistemas^[7].

Dentro de los métodos semiempíricos tenemos el método Parametric Method number 3 (PM3) - método paramétrico número 3 - que usa el mismo formalismo y ecuaciones como el método Austin Model 1 (AM1) - modelo de Austin 1. Las únicas diferencias son: el método PM3 usa 2 funciones gaussianas para la función de repulsión del núcleo por elemento, en lugar del número de funciones gaussianas usados por AM1, el cual usa entre una y cuatro gaussianas por elemento y los valores numéricos de los parámetros son diferentes^[8]. La otra diferencia radica en el uso de la metodología y filosofía durante la parametrización: donde AM1 toma algunos valores de los parámetros de las medidas espectroscópicas, mientras PM3 los trata como valores optimizados. La publicación original PM3 incluye parámetros para los siguientes elementos: H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, y I. La aplicación PM3 en el programa Q-Chem incluye PM3 transition metal (tm) con extensiones adicionales para apoyar los cálculos de metales de transición, que incluye orbitales d, como el Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, y Dy^[9].

Este conjunto de algoritmos utilizados por el Q-chem para la optimización de la geometría fue escrito por Jon Bakery, conocidos colectivamente como OPTIMIZE^[10], el cual se inicia como una solución a una serie de Taylor aproximada

$$\frac{dE(x_0 + h)}{dh} = \frac{dE(x_0)}{dx} + \frac{d^2E}{dx_1 dx_2} h + t.i(1)$$

t.i: términos ignorados.

A esta etapa de donde provienen todos los algoritmos de optimización de geometría, en

la química cuántica se le conoce como etapa de Newton-Raphson:

$$h = H^{-1} \times g \quad (2)$$

Donde los componentes son:

$$\frac{dE}{dx} = g_{(\text{vector gradiente})} \quad (3)$$

$$\frac{d^2E}{dx_1 dx_2} = H_{(\text{Matriz Hessiana})} \quad (4)$$

El algoritmo utilizado por Q-Chem utiliza un paso mejor para determinar los vectores propios de la Hessiana que es el siguiente:

$$h = \sum \frac{-F_i}{b_i - \lambda} u_i \quad (5)$$

Esto es capaz de guiar la búsqueda de distancia de la región de corriente hacia un punto estacionario con las características requeridas. El algoritmo utiliza el enfoque de la función racional que utiliza la siguiente ecuación.

$$\begin{pmatrix} H & g \\ g^t & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ 1 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} h \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6)$$

De las ecuaciones (5) y (6) deriva la siguiente ecuación, en la que se puede usar para evaluar λ de forma iterativamente.

$$\sum \frac{-F_i^2}{b_i - \lambda} u_i = \lambda \quad (7)$$

Y que esta ecuación con la ecuación anterior conducen a un sistema de ecuaciones matriciales en la que se realiza el cálculo.

El corazón del paquete OPTIMIZE^[11] es el algoritmo EF de Baker (Vector Propio). OPTIMIZE está diseñado para funcionar con intervención mínima del usuario. Todo lo que se requiere es la geometría inicial,

bien en coordenadas cartesianas, matriz-Z, coordenadas internas. Mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$\Delta q = B \Delta X \quad (8)$$

Todas las decisiones en cuanto a la estrategia de optimización (algoritmo que usar, qué sistema de coordenadas a elegir, cómo manejar las limitaciones) son hechos por OPTIMIZE^[10]. Este incorpora un algoritmo de Lagrange multiplicador muy precisa y eficaz para optimización restringida.

Para el cálculo de los descriptores moleculares se utilizaron los orbitales moleculares de frontera y el teorema de Koopmans que permite expresar estas propiedades globales (potencial químico, dureza, electronegatividad, etc.) en términos de las Energías de los orbitales moleculares de frontera HOMO (High Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)^[12]. Se analizó la dureza molecular (χ), la cual es una propiedad global del sistema que mide la resistencia impuesta por éste al cambio en su distribución electrónica. De igual forma se analizó la electronegatividad (η), propiedad que mide la tendencia de los electrones a permanecer en el sistema en equilibrio. Para calcular η y χ se debe hacer uso de la aproximación de diferencias finitas, conduciendo finalmente a las expresiones:

$$\eta \approx \frac{1}{2}(I - A) = \frac{1}{2}(E_I - E_H) \quad (9)$$

$$\chi \approx \frac{1}{2}(I + A) = \frac{1}{2}(E_I + E_H) \quad (10)$$

Para obtener estas expresiones, se tuvo en cuenta que:

$$I = -E_H \quad (11)$$

$$A = -E_L \quad (12)$$

Los dímeros de cromo (II) con carboxilatos, poseen propiedades interesantes, existen

polímeros inorgánicos lineales de estos dímeros que se comportan en determinadas condiciones como paramagnéticos y en otras como diamagnéticos. Esto se da al pasar de un estado singlete, a un estado excitado triplete ya sea por acción térmica o mediante la transferencia de otra forma de energía. Esto sucede porque el GAP de energía es pequeño, debido al orbital molecular del enlace múltiple Cr-Cr.

II. SECCION EXPERIMENTAL

Los compuestos diméricos de cromo fueron modelados mediante el algoritmo del programa Q-Chem, pero antes se realizó la búsqueda de ligandos existentes, los cuales se encontraron en una base de datos de productos químicos de Sigma-Aldrich^[13], en la sección de ácidos carboxílicos. Se escogieron 25 ácidos carboxílicos que forman ligandos con los complejos de cromo dinucleares. Los orbitales atómicos del cromo tienen una geometría octaédrica (O_h), el primer complejo con el que se inició los cálculos fue con ligandos formiatos, antes de iniciar el cálculo se partió de una geometría asimétrica, obteniéndose como resultado del cálculo una geometría D_{4h} . Para las posteriores moléculas se inició el cálculo con una geometría D_{4h} para reducir el tiempo computacional. Obteniéndose como resultado del cálculo complejos con geometría D_{4h} y C_{4h} , también se obtuvieron complejos con geometría C_1 , C_s y C_i . El cálculo se realizó mediante el método Semiempírico PM3, del software Q-Chem 2.0, el cual determino la geometría de la molécula y demás propiedades, mediante su algoritmo OPTIMIZE. El tiempo de cálculo depende en gran medida de la geometría inicial del sistema en estudio, el método elegido, el conjunto de funciones base, número de electrones y otros parámetros.

Recursos computacionales: Para los cálculos se utilizaron tres laptops con procesador Intel® Core™ i3, 2 GHz, 500 GB de disco duro y 4 GB de RAM, implementados con los programas, SPARTAN 02 como vi-

sualizador del programa de cálculo Q-CHEM 2.0 para Windows 7. Los cálculos de prueba se realizaron en el software versión portátil libre HyperChem 8.0.7. Todos los cálculos son realizados en el Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales del Departamento de Fisicoquímica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Los cálculos para la estructura se realizaron en el estado fundamental neutro, singlete de las moléculas al nivel de teoría Semiempírico en el software Spartan 02.

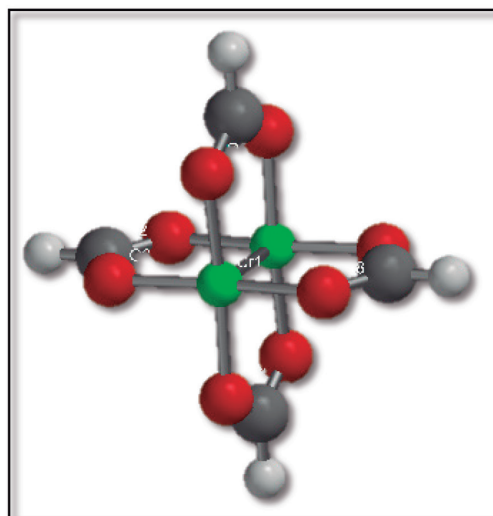


Figura N.º 1 Estructura más simple del complejo de Cr (II) con formiato.

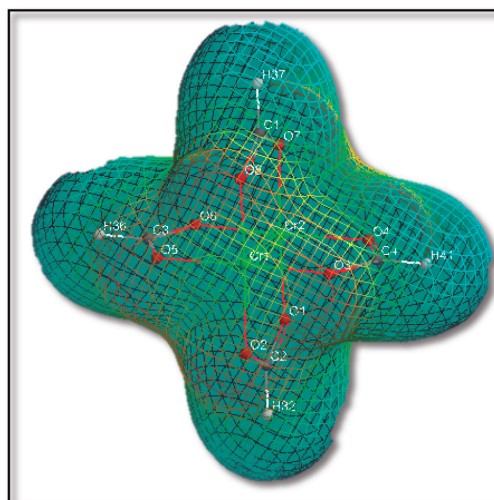


Figura N.º 2 Distribución de la densidad electrónica respecto al potencial del Complejo de cromo con formiato.

III. RESULTADOS Y DISCUSION.

Los resultados obtenidos en la simulación se presentan en las siguientes tablas:

En la tabla N.º 1 se describe el caso de los ligandos alifáticos y aromáticos sus valores representativos de enlace, se explican porque los ligandos mencionados son donadores de densidad electrónica lo que causa que los átomos de cromo, tengan menor repulsión electrostática entre ellos por lo que la distancia Cr-Cr se acorta.

En la mayoría de complejos con ligantes carboxilatos alifáticos el efecto del tamaño de la cadena del ligante no es significativo, esto se describe en la tabla N.º 2, ya que el efecto inductivo solo es sensible hasta el tercer carbono.

En los complejos con ligando aromático los diferentes ligantes aromáticos tampoco influyen de forma diferente en la longitud del enlace como también se describe en la tabla N.º 2.

Tabla N.º 1. Análisis general de los índices global

Ligandos	Cr-Cr (Å)		Energía (Kcal/mol)		Gap (Kcal/mol)		Dureza (Kcal/mol)		Blandura (mol/Kcal)		Electronegatividad (Kcal/mol)		ΔG (kcal/mol)	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Alifáticos	2.060	2.066	-374.943	-15.239	162.203	189.807	81.101	94.903	0.010	0.012	84.330	92.266	45.447	436.371
Halogenados	2.062	2.072	-570.274	63.072	159.039	183.735	79.520	91.868	0.011	0.013	96.154	130.052	9.246	139.882
Aromáticos	2.063	2.063	-47.544	50.860	148.133	154.155	74.066	77.078	0.013	0.013	95.082	97.122	232.540	418.798

En la tabla N.º 2 también se observa que los complejos que tienen simetría C_i , C_2 , C_1 , C_s tienen distintas cargas en los átomos de oxígeno (O1 y O2), mientras las cargas de los átomos de Cromo (Cr1 y Cr2) en la mayoría de los casos son iguales, estos se describen individualmente en la tabla 3. Estos compuestos que tienen estas simetrías son en su mayoría complejos con ligandos alifáticos y aromáticos, presentan los siguientes valores mínimos de energía libre de Gibbs; 45.447 kcal/mol, 45.447 kcal/mol y máximos de 45.447 kcal/mol, 418.798 kcal/mol para estos ligandos respectivamente; en las siguientes condiciones teóricas de trabajo; a 25°C y en vacío, siendo estos más inestables termodinámicamente en relación a los que presentan ligandos halogenados. Esto es debido a que todos los ligandos aromáticos presentan un efecto estérico considerable, en el caso de los ligandos alifático el 66.66% son de cadena mayor de a 3 carbonos, por lo que también presentan efecto estérico.

Segun Cotton en 1964^[4,5] el valor experimental obtenido por DRX para el complejo de

Cromo (II) con ligandos acetatosin ligando axial es de 2.288 Å, siendo los valores descritos de la Tabla 1 para las distancias del enlace Cr-Cr de 2.063(3)Å, 2.067(5)Å y 2.063(0)Å para los complejos con ligandos carboxilatos alifáticos, halogenados y aromáticos respectivamente, obteniéndose una diferencia ~0.1Å entre el valor experimental y el calculado. La figura N.º 3 representa el orbital molecular (OM) teórico de orden IV, que está formado por un orbital σ , dos π y un delta δ que demuestra el enlace cuádruple.

En las figuras N.º 4, 5 y 6 se muestran ejemplos de diagramas de orbitales moleculares para cada grupo de ligando; para los ligandos carboxilatos halogenados, alifáticos y aromáticos, estos ejemplos son representativos para estos grupos. El efecto de cada grupo de ligandos al enlace cuádruple se debe a la naturaleza del metal y del ligando, en este caso; el grupo de los halogenados al atraer la densidad electrónica de los cromos ocasionan el menor solapamiento de los orbitales atómicos aumentando la diferencia energética entre los orbitales.

Tabla N.º 2: Distancia Cr-Cr y los índices globales.

Ligando	Cr1-Cr2 Å	Cr1-O2 Å	Cr2-O1 Å	Simetría	E Kcal/mol	E LUMO Kcal/mol	E HOMO Kcal/mol	GAP Kcal/mol	Dureza Kcal/mol	Blandura mol/ Kcal	Potencial Químico Kcal/ mol	Electrone- gatividad Kcal/mol
metanoato	2.0662	1.9241	1.9241	D _{4h}	-167.7486	-2.8951	-187.6783	184.7832	92.3916	0.0108	-190.5734	95.2867
etanoato	2.0634	1.9211	1.9211	C _{6h}	-198.9998	-0.0870	-177.3878	177.2883	88.6442	0.0113	-177.4748	88.7319
propanoato	2.0634	1.9215	1.9214	C ₁	-215.2036	0.5728	-177.9845	178.5446	89.2723	0.0112	-177.4118	88.7005
butanoato	2.0635	1.9214	1.9215	C ₁	-236.7006	0.3628	-177.9630	178.3135	89.1567	0.0112	-177.6002	88.7947
pentanoato	2.0635	1.9215	1.9214	C ₁	-258.1782	0.3721	-177.9304	178.2911	89.1456	0.0112	-177.5584	88.7735
isopentanoato	2.0629	1.9210	1.9214	C ₁	-256.1801	1.1064	-176.8876	177.9830	88.9915	0.0112	-175.7812	87.8852
Ter-pentanoato	2.0610	1.9199	1.9234	C ₁	-247.1437	2.9154	-176.1893	179.0923	89.5461	0.0112	-173.2739	86.6311
hexanoato	2.0634	1.9214	1.9215	C ₁	-279.7641	0.2390	-178.0447	178.2714	89.1357	0.0112	-177.8057	88.8974
heptanoato	2.0634	1.9215	1.9214	C ₁	-301.3743	0.2182	-178.0787	178.2856	89.1428	0.0112	-177.8605	88.9246
ciclopropanoato	2.0626	1.9226	1.9196	C ₁	-81.2984	-0.7171	-175.3904	174.6623	87.3312	0.0115	-176.1075	88.0482
ciclobutanoato	2.0626	1.9217	1.9206	C ₁	-155.9020	0.2895	-176.8028	177.0809	88.5404	0.0113	-176.5133	88.2511
ciclopentanoato	2.0626	1.9220	1.9209	C ₅	-231.9206	0.5479	-177.3327	177.8693	88.9346	0.0112	-176.7848	88.3868
ciclohexanoato	2.0632	1.9219	1.9206	C ₅	-261.7138	1.8158	-176.8911	178.6962	89.3481	0.0112	-175.0754	87.5325
propenoato	2.0644	1.9194	1.9176	C ₂	-92.5672	-15.9638	-173.1436	157.1798	78.5899	0.0127	-189.1074	94.5537
propinoato	2.067	1.9193	1.9191	C ₂	58.3286	-15.7041	-179.4319	163.7278	81.8639	0.0122	-195.1360	97.5680
Cl-metanoato	2.0668	1.9222	1.9222	D _{4h}	-174.9003	-16.7731	-191.9002	175.1432	87.5716	0.0114	-208.6733	104.3414
Br-metanoato	2.0733	1.9265	1.9265	D _{4h}	-117.7933	-44.4833	-200.0104	155.4767	77.7383	0.0129	-244.4937	122.2250
Tri-F-etanoato	2.0695	1.9226	1.9226	C _{6h}	-751.1385	-44.9514	-225.1352	180.1718	90.0859	0.0111	-270.0866	135.0351
tri-Cl-etanoato	2.0667	1.9202	1.9202	C _{6h}	-200.1139	-30.1191	-201.5683	171.4384	85.7192	0.0117	-231.6874	115.8354
Cl-3-propanoato	2.0636	1.9211	1.9211	C _{6h}	-224.2749	-12.4297	-189.8480	177.4229	88.7114	0.0113	-202.2777	101.1369
Br-3-propanoato	2.0636	1.9210	1.9210	C _{6h}	-180.9502	-19.2796	-191.7817	172.5090	86.2545	0.0116	-211.0613	105.5314
I-3-propanoato	2.0636	1.9209	1.9209	C _{6h}	-126.0357	-23.8458	-191.3903	167.5484	83.7742	0.0119	-215.2361	107.6166
benzoato	2.0630	1.9199	1.9187	C ₁	-54.2251	-17.7758	-172.3397	154.5539	77.2769	0.0129	-190.1155	95.0517
naftato	2.0630	1.9199	1.9191	C ₁	15.0195	-22.8275	-171.3680	148.5311	74.2655	0.0135	-194.1956	97.0916
bifenilico	2.0630	1.9194	1.9195	C ₁	44.1795	-20.9912	-171.347	150.3460	75.1730	0.0133	-192.3382	96.1630

Tabla N.º 3. Análisis del soporte computacional

Ligando	Semi-Empirical		# e ⁻ Valencia	Área Å ²	Vol. Å ³	Peso Molecular uma	q (Cargas Atómicas)				ΔG kcal/ mol
	Time CPU seg.	Wall Time seg.					Cr1	Cr2	O1	O2	
metanoato	5.9	5.9	80	202.66	195.96	284.060	-0.4848	-0.4848	-0.0861	-0.0861	41.371
etanoato	17.2	17.2	104	275.32	242.41	340.168	-0.4854	-0.4854	-0.0800	-0.0800	117.688
propanoato	51.6	52.4	128	355.81	315.81	396.276	-0.4870	-0.4870	-0.0769	0.0770	171.377
butanoato	101.4	102.1	142	435.92	389.00	452.384	-0.4871	-0.4871	-0.0768	-0.0770	236.248
pentanoato	238.4	239.8	176	516.12	462.23	508.492	-0.4871	-0.4872	-0.0766	-0.0768	301.720
isopentanoato	243.6	243.9	176	508.82	460.97	508.492	-0.4865	-0.4865	-0.0780	-0.0774	302.635
Ter-pentanoato	266.5	268.5	176	499.67	458.76	508.492	-0.4824	-0.4870	-0.0728	-0.0819	305.788

hexanoato	288.3	290.6	200	596.41	535.51	564.600	-0.4871	-0.4871	-0.0766	-0.0767	367.105
heptanoato	640.3	643.3	130	676.61	608.73	620.708	-0.4871	-0.4871	-0.0765	-0.0767	432.297
ciclopropanoato	112.5	113.1	144	397.91	362.21	444.320	-0.4859	-0.4839	-0.0771	-0.0806	185.496
ciclobutanoato	206.0	207.1	168	460.69	426.51	500.428	-0.4860	-0.4863	-0.0787	-0.0738	256.105
ciclopentanoato	256.4	257.6	192	519.78	489.55	556.536	-0.4860	-0.4865	-0.0793	-0.0741	324.476
ciclohexanoato	408.0	409.9	216	582.56	555.58	612.644	-0.4875	-0.4877	-0.0781	-0.0744	392.849
propenoato	43.2	43.4	120	349.69	335.00	388.212	-0.4797	-0.4797	-0.0771	-0.0794	115.903
propinoato	28.3	28.6	112	326.73	312.87	380.148	-0.4886	-0.4886	-0.0684	-0.0684	62.586
Cl-metanoato	9	9.1	104	253.66	222.52	421.84	-0.4796	-0.4796	-0.0615	-0.0615	13.8
Br-metanoato	8.2	8.3	104	272.42	240.81	599.644	-0.5056	-0.5056	-0.0413	-0.0413	10.371
Tri-F-etanoato	37	37.3	176	346.18	300.73	556.048	-0.4739	-0.4739	-0.0296	-0.0296	53.87
tri-Cl-etanoato	44.7	44.8	176	456.89	406.67	753.508	-0.4682	-0.4682	-0.0443	-0.0443	26.555
Cl-3-propanoato	54.2	54.7	152	418.49	371.15	534.056	-0.4832	-0.484	-0.0726	-0.0726	141.007
Br-3-propanoato	55.9	55.9	152	435.44	388.57	711.86	-0.4837	-0.4837	-0.0716	-0.0716	138.47
I-3-propanoato	54.8	55.4	152	456.46	411.85	899.860	-0.4841	-0.4841	-0.0716	-0.0716	137.875
benzoato	305.4	306.7	192	523.24	504.93	588.452	-0.4808	-0.4806	-0.0771	-0.0806	226.509
naftato	1020.6	1028.6	264	710.42	709.76	788.692	-0.4802	-0.4803	-0.0761	-0.0828	337.730
bifenilico	1846.0	1854.5	304	843.89	838.28	892.844	-0.4802	-0.4802	-0.0792	-0.0796	412.767

En cambio los alifáticos y aromáticos al donar densidad electrónica se da el efecto contrario. Lo interesante en este caso, es la separación de los niveles energéticos de los orbitales, ya que en estudios más profundos, si los orbitales antienlazantes se aproximan demasiado, se distorsionara el enlace cuádruple. Por otro lado si

la separación energética es pequeña, los complejos de cromo presentarían propiedades magnéticas interesantes. Los ligandos halógenos son lo que presenta una mejor separación de energía para los orbitales, esto se describe en los valores de Gap en la tabla N.º 2.

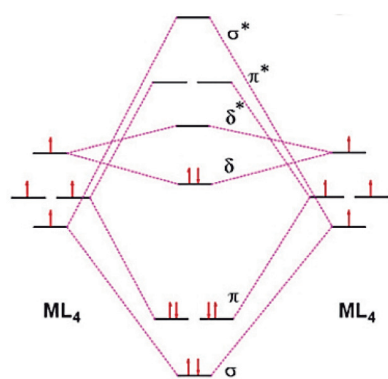


Figura N.º 3 Diagrama del OM teórico de los complejos de Cr (II) con carboxilatos.

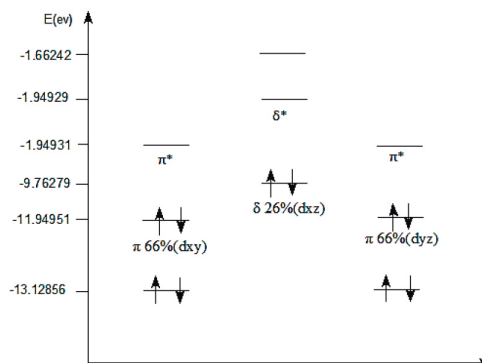


Figura N.º 4. Diagrama del orbital molecular simulado "SE-PM3" para el complejo de Cr (II) con trifluoroacetato.

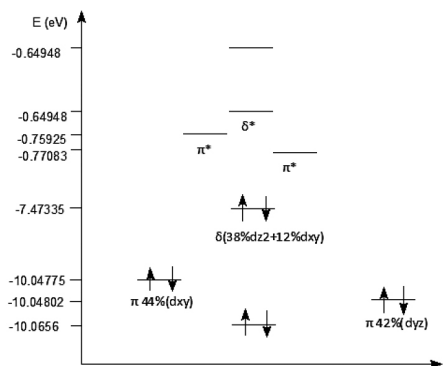


Figura N.º 5 Diagrama del orbital molecular simulado “SE-PM3” para el complejo de Cr (II) con benzoato.

Estas diferencias encontradas en la distancia y diagrama de OM teórico con el simulado; se debe ala utilización de métodos de convergencia rápidos (método Semiempírico - PM3), poco finos que nos llevan a resultados no tan adecuados para este tipo de moléculas pesadas de cromo, pero nos muestra un panorama general de su comportamiento.

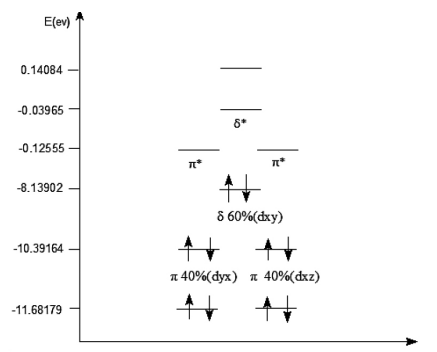


Figura N.º 6 Diagrama del orbital molecular simulado “SE-PM3” para el complejo de Cr (II) con formiato.

El valor de las distancias del enlace Cr-Cr descripto para los complejos con ligandos halogenados, se explican porque estos al tener átomos con elevada electronegatividad, donan poca densidad electrónica al cromo, lo que ocasiona una mayor repulsión electrostática entre los cromos, y en consecuencia la longitud del enlace Cr-Cr aumenta.

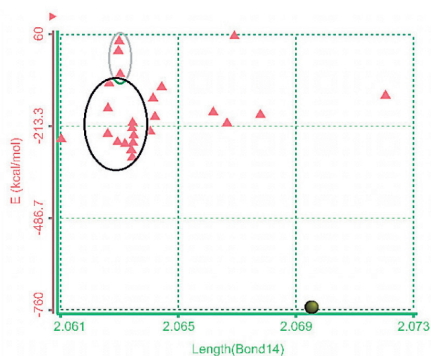


Figura N.º 7 E(kcal/mol) vs Cr-Cr (Å)

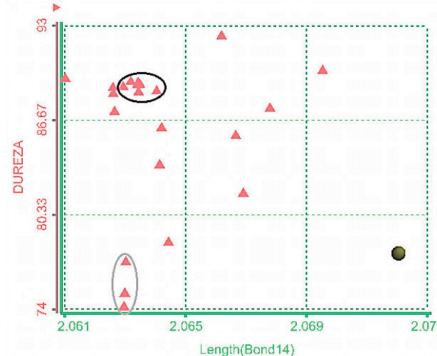


Figura N.º 8 Dureza vs Cr-Cr (Å)

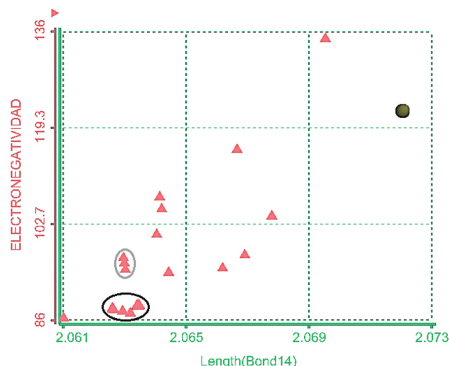


Figura N.º 9 Electronegatividad vs Cr-Cr (Å)

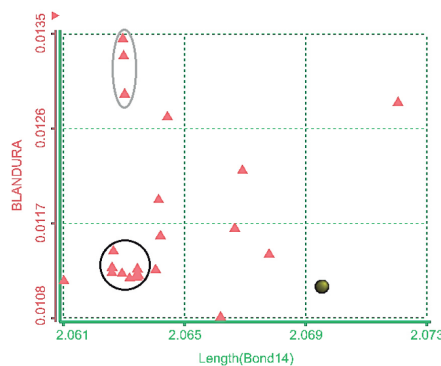


Figura N.º 10 Blandura vs Cr-Cr (Å)

- Complejos de Cromo (II) con ligandos carboxilatos alifáticos por ejemplo butanoato, ciclo propanoato, propenoato, etc.
- Complejos de Cromo (II) con ligandos carboxilatos aromáticos por ejemplo benzoato, etc.

En la tabla N.º 2 se describe los diferentes valores de la longitud del enlace, y el rango de valores del enlace es de 0.01Å, se deben a los distintos efecto de electronegatividad que dependen del tipo, cantidad y posición del halógeno.

En la figura N.º 7, los complejos con ligandos alifáticos, halogenados y aromáticos tienen los siguientes valores mínimos de energía; -374.943 Kcal/mol, -570.274 Kcal/mol, -47.544 Kcal/mol y los valores máximos son; -15.239 Kcal/mol, 63.072 Kcal/mol, 50.86 Kcal/mol, respectivamente, se muestra que los complejos con ligandos aromáticos y el 73.33% de los alifáticos, se encuentran agrupados y próximos mientras que los halogenados se encuentran dispersos. Observándose que los compuestos aromáticos tienen una mayor energía del sistema, debido al efecto estérico, que ocasiona repulsión entre estos ligantes.

En la figura N.º 8, los complejos con ligandos alifáticos, halogenados y aromáticos tiene los siguientes valores mínimos de dureza; 81.101Kcal/mol, 79.520 Kcal/mol, 74.066 Kcal/mol y los valores máximos son 94.903Kcal/mol, 91.868 Kcal/mol, 77.078 Kcal/mol, respectivamente, se muestra que los complejos con ligandos aromáticos y al 73.33% de los alifáticos, se encuentran aglomerados y próximos, mientras que los halogenados se encuentran dispersos. Esto indica que ligandos aromáticos tiene una menor dureza, debido a sus propiedades electrónicas como la deslocalización electrónica y la resonancia.

En la figura N.º 9, los complejos con ligandos alifáticos, halogenados y aromáticos se observan los siguientes valores mínimos de electronegatividad; 84.330Kcal/mol, 96.154 Kcal/mol, 95.082Kcal/mol y los valores máximos son; 92.266Kcal/mol, 130.052Kcal/mol, 97.122 Kcal/mol para cada tipo de ligando. Los grupos de complejos con ligandos aromáticos y el 73.33 % de los alifáticos, se encuentran muy próximos entre sí, mientras que los grupos de ligandos halogenados están más dispersos, estos últimos tienen

una mayor electronegatividad, debido a los átomos de los halógenos que quitan densidad electrónica.

En la figura N.º 10, los complejos con ligandos alifáticos, halogenados y aromáticos tiene los siguientes valores de blandura; 0.011(1), 0.012(1) y 0.013(0) respectivamente, se muestra los complejos con ligandos aromáticos y la mayoría de los alifáticos, estos dos se encuentran agrupados pero distantes, mientras que los halogenados se encuentran dispersos. Se observan que los complejos con ligandos aromáticos, tiene una mayor blandura, debido a efectos electrónicos como la resonancia y la deslocalización están presentes en este tipo de ligandos.

De los complejos dinucleares de Cr (II) estudiados que se muestran en la tabla 1, se observan diferentes tipos de simetría tales como D_{4h} , C_{4h} , C_1 , C_2 , C_1 , C_s de estas simetrías se describirá especialmente, los complejos que presenten geometría D_{4h} y C_{4h} , ya que las optimizaciones completas de geometría son necesaria en el examen de estos complejos. Todas las moléculas son termodinámicamente inestables, pero este grupo de complejos mencionados, tienen una energía libre de Gibbs mínima de 9.246kcal/mol y máxima de 139.882kcal/mol, menor en comparación con los otros valores de energía libre, para los otros grupos, excepto para el 33.33% de los alifáticos, que son de cadena pequeña, esto es debido que presentan menor efecto estérico. Estos complejos son los que presentan ligandos carboxilatos halogenados y el valor de GAP para este grupo oscila entre 159.039 Kcal/mol y 183.735 Kcal/mol, y es el rango mayor entre los otros grupos. Por lo que los orbitales en este caso no se superpondrán, y podrían por un método más avanzado, describir mejor la formación del enlace múltiple Cr-Cr. Siendo interesante un estudio más profundo sobre estos.

En la tabla N.º 2 también se observa que los complejos que tienen simetría C_1 , C_2 , C_1 , C_s tienen distintas cargas en los átomos de oxígeno (O1 y O2), mientras las cargas de

los átomos de Cromo (Cr1 y Cr2) en la mayoría de los casos son iguales, estos se describen individualmente en la tabla 3. Estos compuestos que tienen estas simetrías son en su mayoría complejos con ligandos alifáticos y aromáticos, presentan los siguientes valores mínimos de energía libre de Gibbs; 45.447 kcal/mol, 45.447 kcal/mol y máximos de 45.447 kcal/mol, 418.798 kcal/mol para estos ligandos respectivamente; en las siguientes condiciones teóricas de trabajo; a 25°C y en vacío, siendo estos más inestables termodinámicamente en relación a los que presentan ligandos halogenados. Esto es debido a que todos los ligandos aromáticos presentan un efecto estérico considerable, en el caso de los ligandos alifático el 66.66% son de cadena mayor de a 3 carbonos, por lo que también presentan efecto estérico.

IV. CONCLUSIONES

La razón para la utilización de métodos de convergencia rápidos, poco finos nos lleva a resultados no tan adecuados para este tipo de moléculas complejas, pero nos muestra un panorama general de su comportamiento. La rápida optimización de la geometría nos permite de un modo describir las características que puedan presentar las moléculas dependiendo del ligando como la energía del HOMO y LUMO, dureza, entre otras. La geometría de trabajo es un aspecto importante en los cálculos a realizar, porque nos permite agilizar el tiempo de optimización de los cálculos computacionales.

Los complejos de Cromo que tienen ligandos carboxilatos halogenados, aumentan la distancia Cr-Cr, siendo estos valores dispersos dentro de este grupo, cuyo valor es 2.067(5) Å, por lo que sus propiedades electrónicas, como los índices globales tienen diferentes valores, esto es debido a la electronegatividad de los átomos halogenados.

En los complejos de cromo (II) con ligando aromático, estos ligandos acortan el Cr-Cr, los cuales tienen valores muy próximos y por lo tanto, los valores de los índices globales también son parecidos.

En los complejos de cromo (II) con ligando alifático, el crecimiento de la cadena no afecta de forma significativa a la longitud del enlace Cr-Cr y por lo tanto presenta los valores próximos de los índices globales.

V. AGRADECIMIENTO

Agradecemos al Vice Rectorado por el financiamiento otorgado al Grupo de Estudio de Química Cuántica Computacional (G.Q.C.C.).

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gonzales G. Clubster Chemistry. Chile: Santiago, 1993.
- [2] Greenwood N., Earshow A. Chemistry of the Element. Oxford: Butterford y Heinemann, 1985.
- [3] Brynda M., Gagliardi L., Roos B. Analysing the chromium–chromium multiple bonds using multiconfigurational quantum chemistry, Chemical Physics Letters, 2009, 471: 1–10.
- [4] Cotton, F.A. y Walton, R.A. Multiple Bonds Between Metal Atoms, New York, 1982.
- [5] Cotton F. A., Murillo C. A., Walton R. A. Multiple Bonds between Metal Atoms, 3rd Ed. New York; 2005.
- [6] Randall D. Molecular Structures by Theoretical means: Applications to Metal Ion Monohydrates, Quadruple Bonded Dichromium (II) Complexes, and Carbonyl Labilization in Ligand Substitution Reactions. Tesis Doctoral. Universidad de Texas; 1988.
- [7] Hakan Kayiaus Bursa. Parameterization of the AM1* Semiempirical Molecular Orbital Method for the First-Row Transition Metals and Other Elements. Tesis Doctoral. Nürnberg. Universität Erlangen-Nürnberg. 2009.
- [8] Frank J. Introduction Computational Chemistry. England: Wiley; 2007.

- [9] Leszczynski J. Handbook of Computational Chemistry, Vol. 1. New York; 2012.
- [10] Gilbert A. Q-Chem User's Guide, Version 3.1. Pennsylvania: Pittsburgh; 2007.
- [11] <http://www.q-chem.com/qchem-website/whatsNew4.html>
- [12] Ralph G.P. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecularorbital theory, California: Santa Barbara; 1986.
- [13] <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistryproducts.html?TablePage=16268693>