

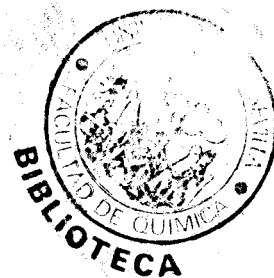


UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

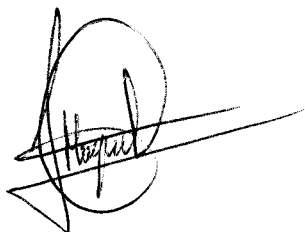
+
/ 566

***ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y MOLECULAR DE
CARBENOS Y ESTANNILENOS DE ZINC.
FOTOTRANSPOSICIÓN CARBENO-CARBINO DE ZINC.***



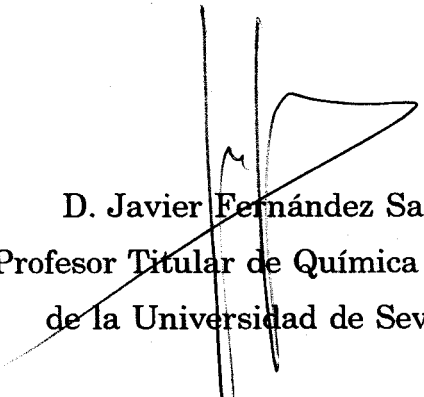
Tesis de Licenciatura presentada por
Miguel Ángel San Miguel Barrera
Sevilla, Diciembre de 1994

Tesis de licenciatura
en Ciencias Químicas
(Química Física)




Fdo. Miguel Ángel San Miguel Barrera

Director



D. Javier Fernández Sanz
Profesor Titular de Química Física
de la Universidad de Sevilla

Codirector



D. Antonio Márquez Cruz
Profesor Asociado de Química Física
de la Universidad de Sevilla

A mis padres.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES Y ASPECTOS METODOLÓGICOS

1. Generalidades	2
a) Síntesis de ciclopropanos	3
b) Síntesis de Fischer-Tropsch	4
c) Polimerización de olefinas Ziegler-Natta	7
d) Metátesis de olefinas	8
2. Modelos de enlace	11
a) Schrock	11
b) Fischer	14
3. Complejos de zinc	15
4. Complejos con elementos del grupo 14	17
5. Ecuación de Hartree-Fock	19
6. Métodos que introducen la correlación electrónica	24
a) Método de perturbaciones	24
b) PUHF y PMP2	26
c) Métodos multireferenciales (MC)	27
d) Interacción de configuraciones seleccionadas.	
Método CIPSI	29
7. Referencias	31

CAPÍTULO II. DETALLES COMPUTACIONALES

1. Bases y pseudopotenciales	38
2. Métodos de cálculo	39
3. Referencias	41

CAPÍTULO III. ANÁLISIS ESTRUCTURAL

1. Fragmentos moleculares	43
a) Átomo de zinc	43
b) Carbenos, carbinos, estannilenos y estanninos	45
2. ZnCH_2	52
3. ZnSnH_2	72
4. ZnCH_2^+ y ZnSnH_2^+	85
5. ZnCH_2^{++} y ZnSnH_2^{++}	96
6. Referencias	106

CAPÍTULO IV. FOTOTRANSPOSICIÓN CARBENO-CARBINO DE ZINC

1. Estructuras del carbino y estannino de zinc	110
2. Estudio de la reacción de transposición	123
3. Referencias	128

CONCLUSIONES

INTRODUCCIÓN

La química de los carbenos metálicos constituye un interesante campo de estudio dentro de la química organometálica debido a que estos compuestos exhiben unas propiedades especiales inherentes a la presencia formal de un doble enlace metal-carbono. La naturaleza de dicho enlace ha sido objeto de numerosos estudios, lo cual ha dado lugar a proponer varios modelos que se adapten a los diferentes comportamientos observados. Entre ellos, los modelos de Fischer y de Schrock constituyen situaciones límite cuyo grado de participación en un determinado compuesto permiten explicar, por ejemplo, el carácter electrófilo o nucleófilo del átomo de carbono enlazado al metal¹.

La relativamente reciente preparación de compuestos con un doble enlace formal entre un metal de transición y elementos pesados del grupo 14: Si, Ge y Sn, los cuales pueden ser considerados homólogos a los carbenos metálicos, ha extendido el campo de estudio a lo que se ha dado en denominar sililenos, germilenos y estannilenos metálicos². A estos compuestos se les ha intentado aplicar, con mayor o menor éxito, los modelos de enlace antes referidos, si bien, la diferencia en la estabilidad relativa de los estados singlete y triplete de los fragmentos XR_2 ($X=Si, Ge$ y Sn) respecto del fragmento carbénico CR_2 , ha hecho necesario revisar la naturaleza de estos enlaces teniendo en cuenta, sobre todo, la tendencia a la distorsión que presentan las estructuras en las que participan³.

Entre los muchos carbenos susceptibles de estudio, el carbeno de zinc resulta de particular interés dado que ha podido ser aislado en matriz sólida y se conoce con detalle su espectro IR así como algunas reacciones a las que da lugar⁴. El conocimiento de las propiedades de compuestos sencillos como éste es de importancia extraordinaria en química teórica puesto que constituyen modelos reales sobre los cuales se pueden realizar estudios teóricos estructurales con elevado grado de precisión que luego pueden ser contrastados con los resultados experimentales.

En este trabajo se presenta un estudio teórico comparativo de la estructura electrónica y molecular de los dos miembros límite de la serie: el carbeno de zinc, ZnCH_2 y el estannileno de zinc, ZnSnH_2 . La memoria está dispuesta de la forma siguiente. En el Capítulo I se desarrollan los antecedentes bibliográficos y los aspectos metodológicos básicos que sustentan las técnicas químico-cuánticas utilizadas, cuyos detalles computacionales se resumen en el Capítulo II. En el Capítulo III se presentan los resultados referentes a estabildades, geometrías, propiedades de los enlaces y espectros de vibración de los compuestos ZnXH_2 , ZnXH_2^+ y ZnXH_2^{2+} , pudiendo ser X carbono o estaño. Por fin en el Capítulo IV se examinarán los aspectos teóricos de una interesante fototransposición que experimenta el carbeno de zinc cuando es irradiado con luz ultravioleta de longitud de onda superior a 280 nm, y como consecuencia de la cual, mediante un desplazamiento 1-2 de hidrógeno, se obtiene la especie HZnCH , denominada carbino de zinc puesto que formalmente implica la presencia de enlace triple zinc-carbono.

Referencias que se citan en esta introducción:

1. (a) Fischer, E.O.; Maasböl, A. *Angew.Chem.Int.Ed.Eng.* **1964**,3,580.
(b) Schrock, R.R.; Parshall, *Chem.Rev.* **1976**,76,243.
2. (a) Petz, W. *Chem.Rev.* **1986**,86,1019.
3. (a) Márquez, A.; González, G.G.; Fernández Sanz, J. *Chem.Phys.* **1989**,138,99.
(b) Márquez, A.; Fernández Sanz, J. *J.Am.Chem.Soc.* **1992**,114,10019.
(c) Trinquier, G.; Malrieu, *J.Am.Chem.Soc.* **1987**,109,5303.
(d) Trinquier, G.; Malrieu, *J.Am.Chem.Soc.* **1990**,94,6184.
4. Chang, S.; Hauge, R.H.; Kafafi, Z.H.; Margrave, J.L.; Billups, W.E. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1987**,1682.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES Y ASPECTOS METODOLÓGICOS

1. GENERALIDADES

Los compuestos organometálicos han suscitado en las últimas décadas el interés de muchos químicos debido tanto a su participación en un número importante de reacciones químicas, como a la difícil interpretación de muchos de estos sistemas.

Desde que en 1964, Fischer y Maasböl¹ obtuvieron el primer compuesto con un enlace doble carbono-metal, se han ido desarrollando numerosas rutas de síntesis de carbenos metálicos², a la vez que se ha ido descubriendo la participación de éstos en un mayor número de procesos de síntesis orgánica y de reacciones catalíticas.

Posteriormente, la activación de enlaces inertes con metales de transición fue otra importante llamada de atención sobre el papel que pueden llegar a desempeñar sistemas con enlaces metal-carbono.^{3, 4, 5}

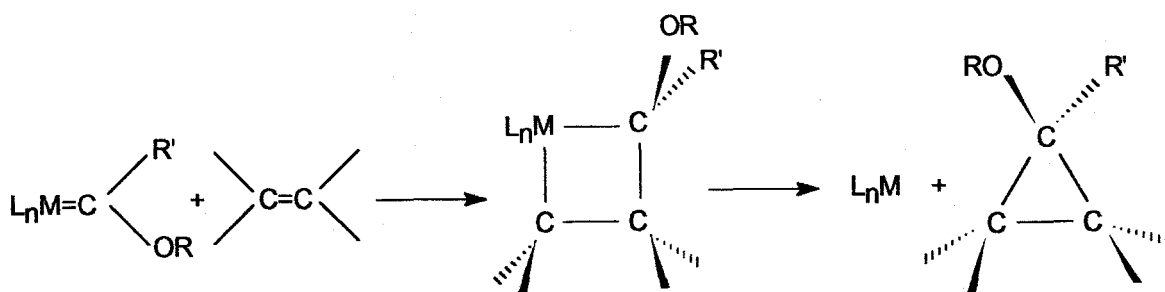
Los estudios cada vez más sistemáticos de las transformaciones químicas que implican especies de carbenos metálicos⁶, junto a un esfuerzo paralelo en el conocimiento de éstas⁷, van conduciendo a un progresivo desarrollo de esta parcela de la química organometálica.

Muchas reacciones muy importantes, en las que se han propuesto como intermedios carbenos metálicos, están siendo objeto durante los últimos años de numerosos estudios. A continuación mostramos un breve resumen de algunas de ellas.

a) Síntesis de ciclopropanos

Los diazoalcanos alifáticos, desde que los descubrieron Curtius y Pechmann, han pasado a constituir unos excelentes precursores de carbenos, aunque su uso no se ha llegado a extender a los procesos industriales⁸.

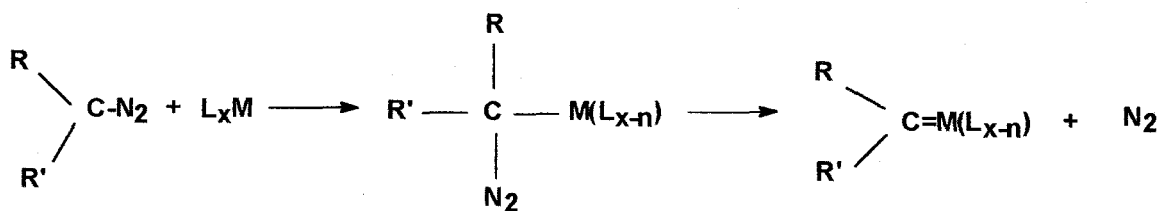
La reacción de carbenos que presentan un carbono electrófilo con alquenos, conduce a la formación de derivados del ciclopropano⁹. El intermedio que se propone para esta reacción es un metalaciclobutano que se desprende del fragmento metálico resultando el correspondiente ciclopropano (esquema 1).



Esquema 1

Herrmann ha usado como esquema de síntesis de estos anillos, la generación de complejos carbénicos estables¹⁰ a los que se hacía reaccionar con alquenos¹¹.

Wulfman y Poling han propuesto una ruta sintética de ciclopropanos a partir de los diazoalcanos catalizada por algunos complejos y sales metálicos¹² (esquema 2).



Esquema 2

b) Síntesis de Fischer-Tropsch

Puede definirse como la polimerización reductiva de monóxido de carbono sobre catalizadores heterogéneos.

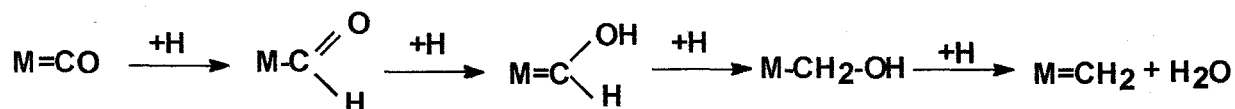


Esquema 3

Fue descrita por primera vez en 1926 por los autores de los que recibió su nombre¹³, y aunque se han vertido muchos esfuerzos en su estudio, sigue siendo muy debatido aún el mecanismo por el que transcurre la reacción. Así, trabajos como los de Herrmann¹⁴, Muetterties y Stein¹⁵, y Masters¹⁶ entre otros, muestran esta dificultad.

El primer mecanismo que propusieron Fischer y Tropsch fue llamado carburo/metileno, ya que observaron que la polimerización de los grupos metilénicos dependía de las especies carburos en la superficie metálica. Estas últimas pueden ser reducidas hasta fragmentos $(\text{CH})_x$ ($x=1,2,3$) unidos al metal, que tras una eliminación y una desorción originarán la cadena hidrocarbonada.

También es posible la hidrogenización sucesiva de grupos carbonílicos coordinados con metales para dar lugar a carbenos según el esquema 4¹⁷.

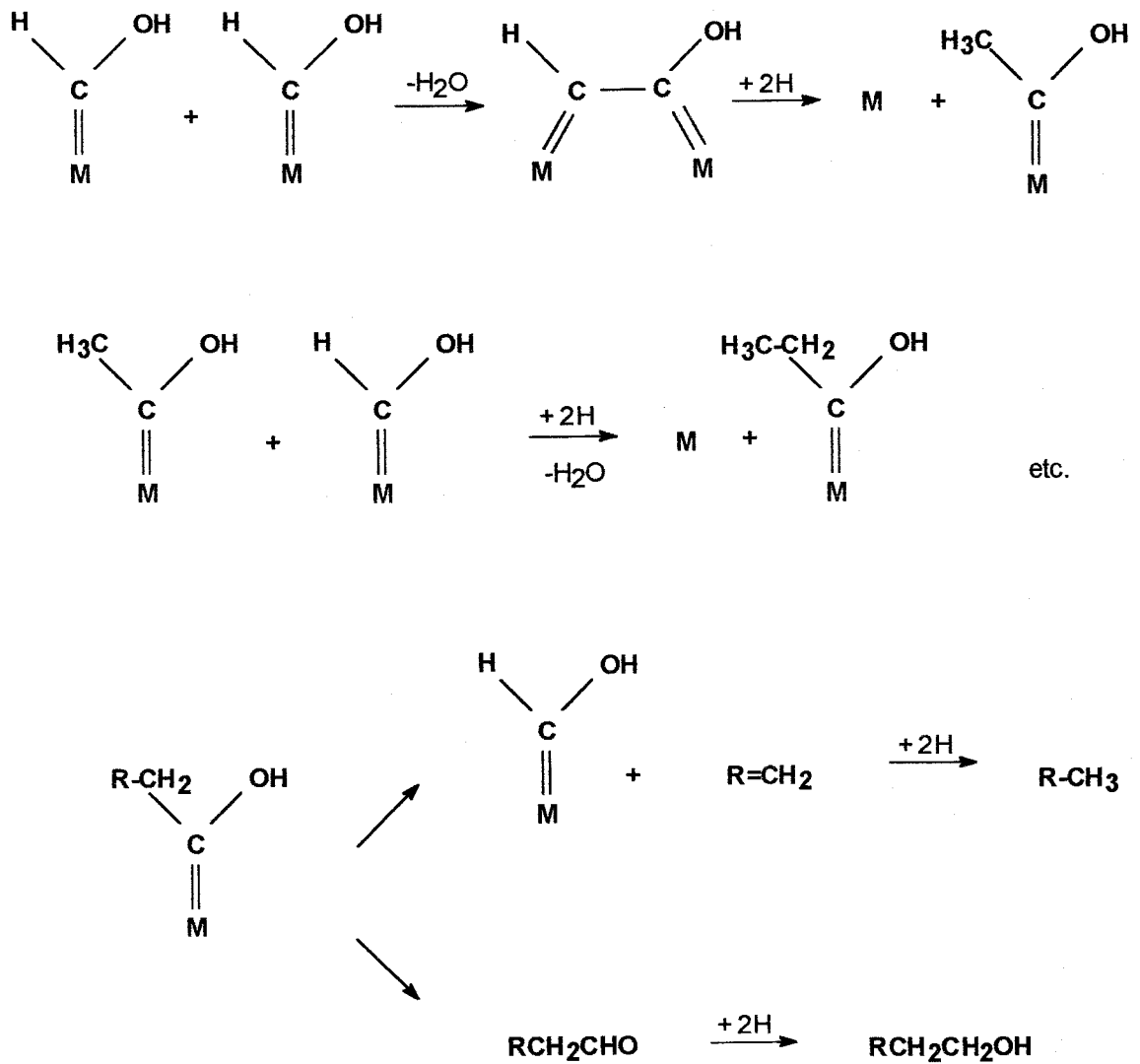


Esquema 4

Nuevas modificaciones al esquema primitivo fueron realizadas por Craxford y Rideal¹⁸, y varias décadas después por Biloen¹⁹ y Petit²⁰.

La inserción de metilidenos $(\text{CH})_x$ a enlaces metal-carbono y metal-hidrógeno, es un fenómeno al que se está prestando mucho interés, ya que en algunos de los mecanismos propuestos para la síntesis considerada, interviene en la etapa de iniciación y posteriormente en el crecimiento de la cadena alquílica²¹.

Una segunda ruta importante fue propuesta por Storch²² y se le conoce por el nombre de mecanismo del hidroxí-carbena debido a que el crecimiento de la cadena hidrocarbonada transcurre a través de la eliminación de agua desde los hidroxicarbenos intermedios que se unen a la superficie metálica (esquema 5).



Esquema 5

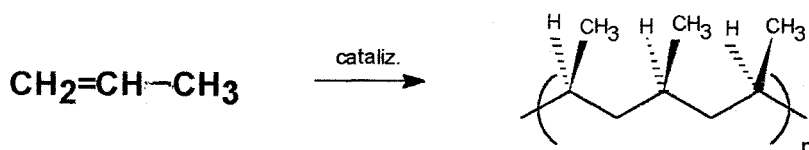
Este mecanismo, al implicar grupos que contienen oxígeno, explica mejor que el anterior la síntesis de compuestos como los alcoholes, aldehidos, ácidos y ésteres.

Los primeros complejos hidroxicarbenos que se caracterizaron fueron obtenidos por Fischer como intermedios en la síntesis de metoxicarbenos²³.

En un excelente artículo de Zheng y col.²⁴, haciendo uso del método de Hückel extendido, estudian los distintos tipos de enlaces implicados entre los intermedios de reacción orgánicos (radicales metilos, metilenos y metinos) y la superficie metálica, la movilidad de dichas especies, así como los requerimientos geométricos y electrónicos que deben satisfacer.

c) Polimerización de olefinas Ziegler-Natta

El mecanismo por el que se lleva a cabo la polimerización de etileno y α -olefinas (una de las más empleadas es el propileno) a baja presión y mediante catalizadores, generalmente heterogéneos, es poco conocido pero su empleo en ámbitos industriales es cada día más extendido.

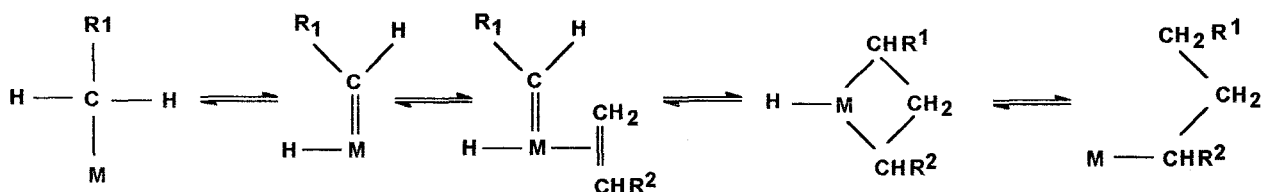


Esquema 6

Los distintos intentos de elucidación de estos procesos han conducido a un elevado número de publicaciones de las que podemos citar algunas revisiones importantes²⁵.

Un primer modelo muy conocido para esta reacción es el mecanismo de Cossee-Arlman²⁶ en el que el intermedio que se propone es un complejo no carbénico.

Por otra parte, Green, Ivin, Rooney y colaboradores²⁷, sugirieron un mecanismo distinto en el que aparece un carbeno como intermedio y un metalaciclobutano (esquema 7).

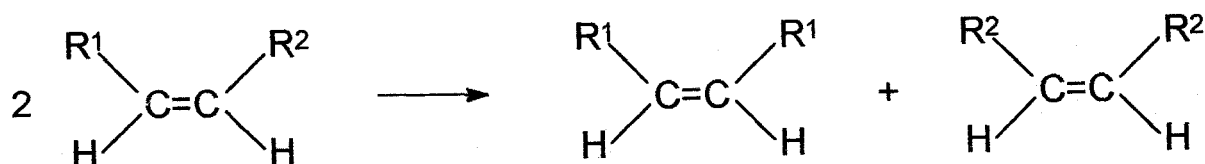


Esquema 7

Reacciones de este tipo han sido bien estudiadas por ejemplo en compuestos que incluyen metilenos de titanio²⁸ y complejos con carbenos dinucleares de wolframio²⁹.

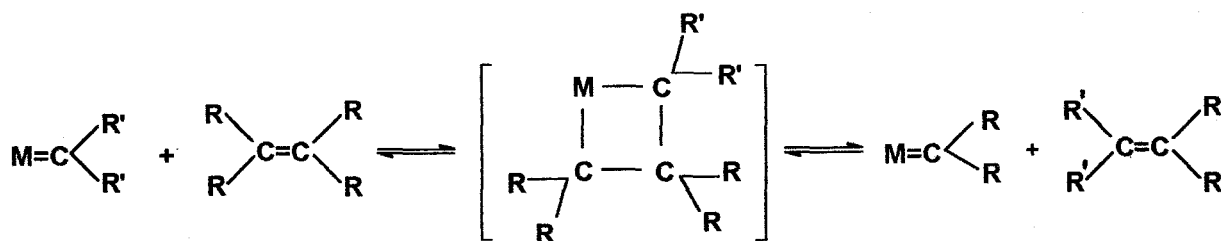
d) Metátesis de olefinas

Desde que en 1964 Banks y Bailey³⁰ descubrieran reacciones catalíticas de desproporción en las que olefinas lineales conducían a otras homólogas con cadenas carbonadas más o menos largas que las primitivas, y tres años después Calderón³¹ les diera el nombre de "metátesis", no han sido escasos los esfuerzos volcados en el estudio de este tipo de procesos³².



Esquema 8

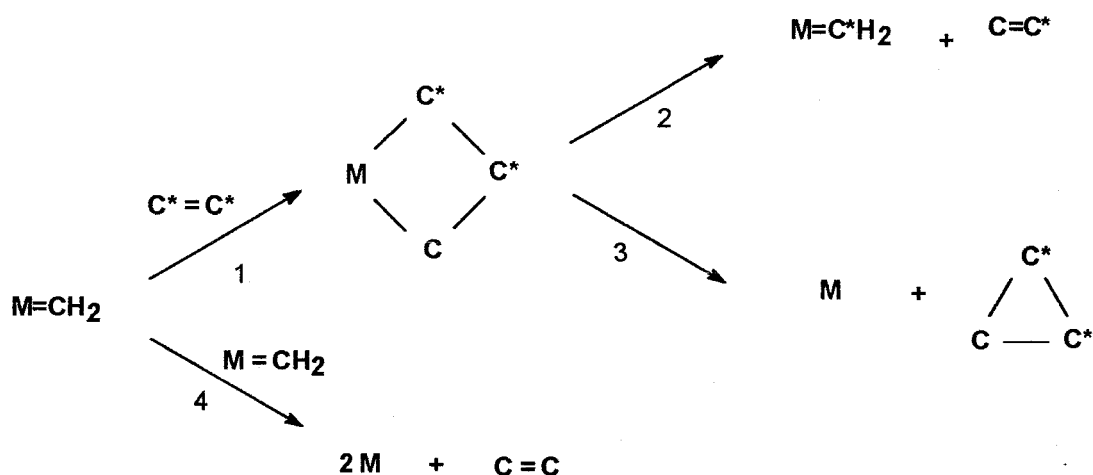
El mecanismo más ampliamente aceptado fue propuesto por Herrison y Chauvin³³. Sugiere la presencia de un complejo carbeno metálico como catalizador que activa la reacción formando un metalacicllobutano con la olefina, para tras su descomposición conducir a los productos finales.



Esquema 9

Algunas evidencias de este mecanismo han sido logradas por Grubbs³⁴ y Katz³⁵ mediante intercambio isotópico, así como Schrock³⁶ ha sintetizado metaloalquilidenos y Green³⁷, Puddephatt³⁸, Whitesides³⁹ y Ibers⁴⁰ metalociclobutanos. Por otra parte, Casey⁴¹ ha analizado los productos poliméricos de las ciclolefinas.

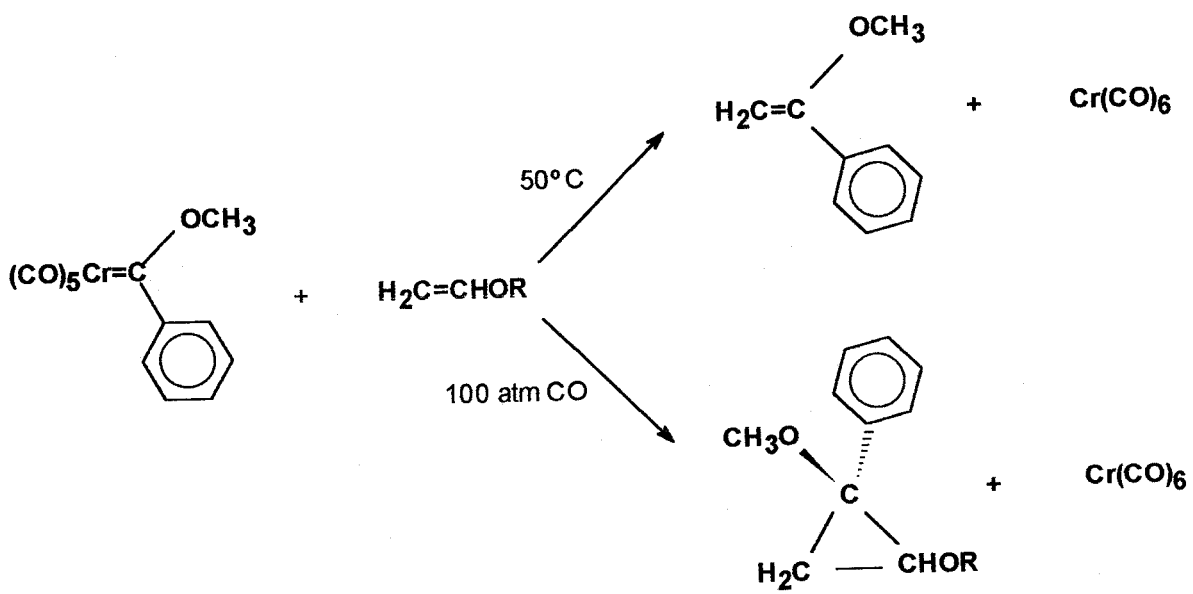
También han sido detalladas algunas reacciones secundarias que compiten con el proceso principal de metátesis⁴², entre las que destacamos en el esquema 10, las descomposiciones térmicas del carbeno (vía 4) o del tetraciclo intermedio (vía 3). Sobre estas reacciones se han propuesto mecanismos que intentan explicar cómo influye el tipo de metal implicado⁴³.



Esquema 10

La reacción transcurre tanto para alquenos como para cicloalquenos, conduciendo en ambos casos a polialquenos lineales. Los catalizadores pueden ser tanto homogéneos como heterogéneos y muy similares a los empleados en la polimerización Ziegler-Natta. La importancia de este proceso estriba tanto en su utilidad sintética⁴⁴ como en su uso industrial⁴⁵.

La primera reacción de metátesis fue llevada a cabo por Dötz y Fischer⁴⁶ con complejos fenil-metoxi carbenos y viniléter obteniendo α -metoxiestireno o ciclopropanos según las condiciones (esquema 11).



Esquema 11

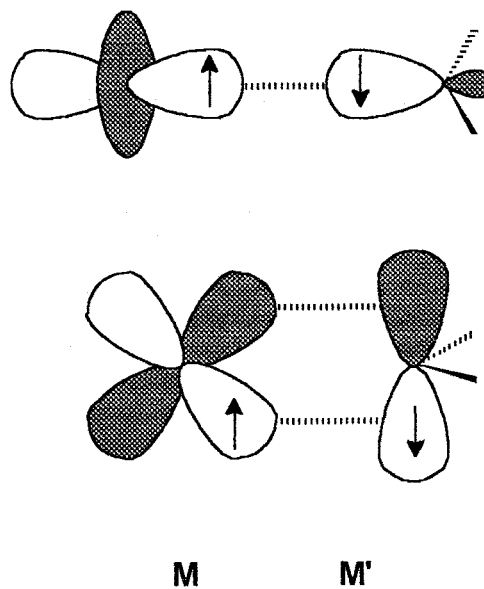
2. MODELOS DE ENLACE

Los sistemas antes mencionados, que incorporan a sus estructuras enlaces dobles metal-carbono, pueden ser descritos en base a dos esquemas generales de modelos de enlaces muy conocidos, que pueden entenderse como dos situaciones extremas entre las que se pueden presentar muchas posiciones intermedias.

a) Schrock

El metal se presenta con un alto estado de oxidación y un alto spin, de manera que al unirse al carbono en estado triplete ($\sigma\pi$), se produce un apareamiento de electrones solitarios, conduciendo a un enlace covalente doble formado por una interacción σ y una π en las que los electrones proceden formalmente a partes iguales del metal y del carbono. Esto permitirá que la densidad de carga del sistema π , se distribuya de forma similar entre el metal y el carbono.

Los ligandos en el carbeno suelen ser grupos alquilo o simplemente hidrógenos, por lo que el carbono carbénico presenta un carácter nucleófilo. A veces, en la literatura, se suele referir a estos compuestos con los nombres de metilenos metálicos o alquilidenos metálicos.



Esquema 12

En los últimos años se han publicado varios estudios teóricos sobre estos compuestos. Así, algunos autores como Cundary y Gordon⁴⁷ han estudiado toda una serie de alquilidenos con metales de los grupos 4 y 5. Por otra parte, Márquez y Fernández Sanz⁴⁸ han comparado las propiedades de complejos de molibdeno de fórmula Mo-M'H₂ en los que M' es un elemento del grupo 14.

El primer carbeno de este tipo, caracterizado por Schrock en 1975⁴⁹, fue Ta(η^5 -C₅H₅)₂(CH₃)(CH₂). La presencia de un doble enlace metal-carbono en dicha especie, se pone de manifiesto en la distancia Ta-C de 2.026 Å frente a los 2.246 Å de un enlace simple. Otro sistema bien caracterizado ha sido el complejo W(O)(CHCMe₃)(PEt₃)Cl₂ donde la distancia W-CH₂ es de 1.88Å debido igualmente a un doble enlace con importante participación de los orbitales d metálicos⁵⁰.

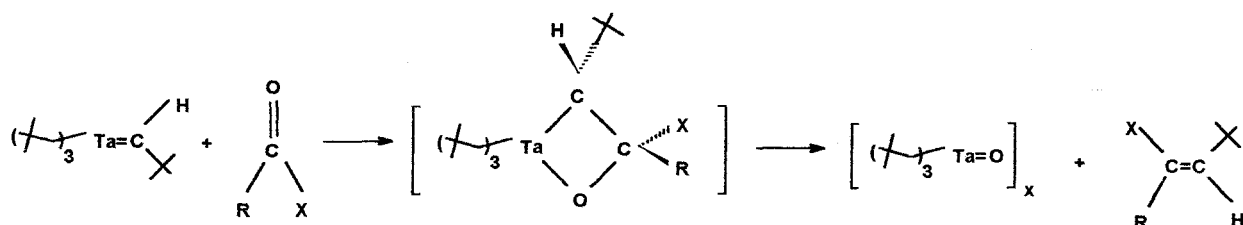
Estructuras más sencillas que podemos citar entre las que han sido caracterizadas posteriormente, son: Cl₂Ti=CH₂, Cl₄Cr=CH₂, Cl₄Mo=CH₂.

El carácter nucleófilo del carbono metilénico en estos compuestos les permite llevar a cabo transformaciones de tipo Wittig:



Esquema 13

En particular, Schrock estudió estas reacciones con series de alquilidenos de tántalo⁵¹ similares a la del esquema 14



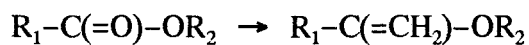
Esquema 14

y cuya expresión general puede indicarse según:



Esquema 15

También han sido empleados algunos carbenos como catalizadores en reacciones de conversión de ésteres y lactonas a vinilésteres⁵²:



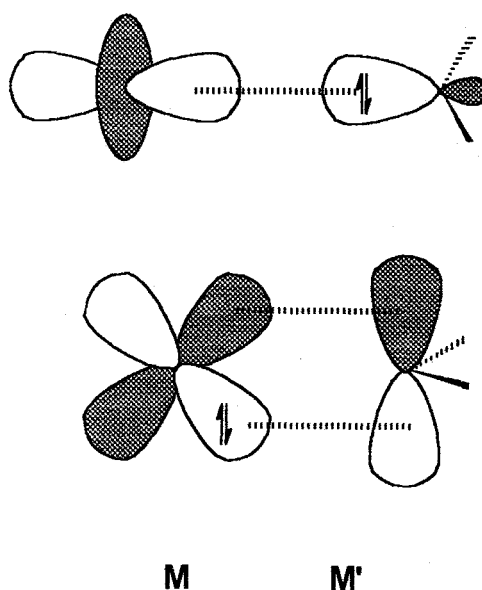
Esquema 16

Unas reacciones de importancia biológica en las que se han detectado estos carbenos como intermedios son algunas oxidaciones bioquímicas como la estudiada por Chevrier y col⁵³.

b) Fischer

Las especies que presentan este tipo de interacción cumplen la regla de los 18 electrones, mantienen al metal en bajo estado de oxidación y de spin, al igual que el carbono aparece en estado singlete, por lo que son estabilizadas por la presencia de radicales electronegativos (sustituyentes arilo o heteroátomos) en éste.

El doble enlace que se forma, puede interpretarse como una donación σ de un par de electrones desde el carbono en estado singlete, hasta el centro metálico, y la retrodonación π desde un orbital d metálico ocupado sobre el orbital p_x vacío del carbono. Por tanto, esto exige la existencia de un orbital d o s vacío en el metal, capaz de acomodar el par σ^2 del carbono. Este modelo de enlace donador/aceptor, aunque conduce a un doble enlace como en los carbenos tipo Schrock vistos anteriormente, hace que la distribución de carga esté más o menos polarizada hacia uno de los centros dependiendo de las electronegatividades de ambos.



Esquema 17

Carter y Goddard III⁵⁴ han comprobado que estos dobles enlaces de tipo dativo pueden llegar a ser tan fuertes como los de tipo Schrock ya vistos.

La presencia de los ligandos electronegativos y de capa cerrada en el carbono confieren un carácter electrófilo a este último.

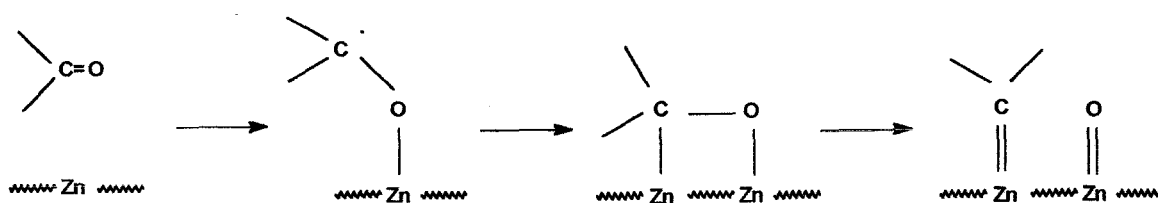
El primer compuesto de este tipo fue sintetizado y caracterizado por Fischer y Maasböl en 1964⁵⁵: $(CO)_5W=C(OMe)(Ph)$. Posteriormente, aunque sin llegar a ser tan numerosos como los alquilidenos metálicos anteriores, han sido aislados otros compuestos de este tipo⁵⁶.

3. COMPLEJOS DE ZINC

Los primeros complejos de zinc sencillos que se descubrieron fueron identificados por Frankland en 1848 como dimetil y dietil-zinc⁵⁷. Se trata de líquidos volátiles consistentes en monómeros con ángulos \widehat{CZnC} de 180° y enlaces C-Zn sencillos, que han sido objeto de varios estudios teóricos como el de Kaupp y otros⁵⁸.

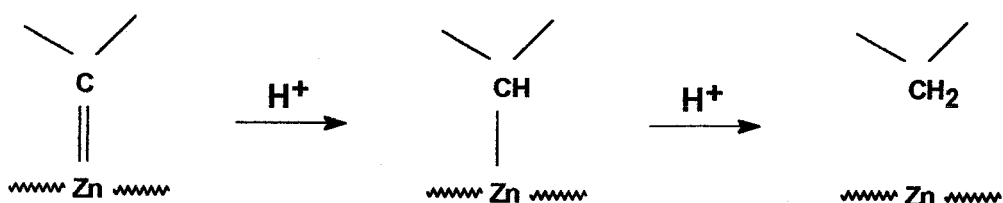
Por otra parte, sobre los carbenos de zinc en los que las uniones Zn-C se asocian a enlaces dobles, existe una escasa bibliografía tanto experimental como teórica. Sin embargo, estos complejos revisten una especial importancia en la reducción de Clemensen⁵⁹ en la que son considerados intermedios de la reacción⁶⁰.

Aunque ha habido muchas opiniones respecto al mecanismo por el que transcurre este proceso, los estudios de los últimos años⁶¹ apuntan hacia un esquema general por el que el oxígeno y el carbono del grupo ceto se unen a dos átomos contiguos de zinc de la superficie metálica para formar un tetraciclo que se disocia en un siguiente paso para dar un carbeno y un óxido en superficie (esquema 18).



Esquema 18

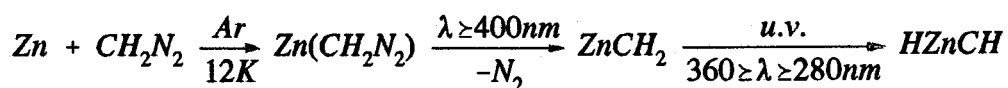
Por último, el carbono carbénico abstrae dos protones del medio, disociando del zinc y conduciendo al producto final de la reducción (esquema 19).



Esquema 19

En 1987 Chang y colaboradores⁶² aislaron y caracterizaron el que puede ser considerado como el prototipo de los carbenos de zinc. Para ello, átomos de zinc fueron codepositados con diazometano y argon sobre un espejo de cobre plateado a una temperatura de 12 K, generándose así un aducto de $Zn(CH_2N_2)$ que mediante fotólisis con radiación de λ mayor que 400 nm. condujo al carbeno de zinc libre, $ZnCH_2$.

La fotólisis U.V. ($360 \geq \lambda \geq 280$ nm) de la especie $ZnCH_2$ provocó la aparición de un nuevo complejo identificado como $HZnCH$. La caracterización de todas estas especies fue posible mediante espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (f.t.i.r.) sobre matriz aislada.



Esquema 20

Esta reacción suscitó el interés de algunos químicos teóricos como Schaefer⁶³ que se plantearon problemas como la determinación del estado fundamental de cada especie, los detalles estructurales, la diferencia energética entre los isómeros y los tipos de enlaces implicados. Las respuestas a estas cuestiones han sido escasas e incipientes, y en este trabajo se ha pretendido continuar con esta tarea intentando dilucidarlas, así como plantear otros aspectos adicionales también presentes en este contexto.

4. COMPLEJOS CON ELEMENTOS DEL GRUPO 14.

El desarrollo de la química de compuestos organometálicos se ha extendido en los últimos años a sistemas homólogos en los que el átomo de carbono unido al centro metálico es sustituido por un metaloide del grupo 14. El comportamiento químico similar de estos átomos con el cabeza de grupo, ha impulsado estos estudios en los que se han establecido comparaciones entre los compuestos homólogos con objeto de ampliar el campo de la química organometálica. Sin embargo, no han sido posibles investigaciones rigurosas en este sentido, debido a que muchos de estos compuestos sólo aparecen como intermedios de corta vida en algunas reacciones. Los avances últimos en la química cuántica han permitido llevar a cabo estudios de tipo teórico, en los que se han puesto de manifiesto muchas propiedades de estos compuestos hasta el momento insospechadas .

La estructura electrónica de la capa de valencia, s^2p^2 es idéntica a la del carbono, lo cual permite, en principio, la clasificación de los complejos con enlace metal-metaloide en los modelos Fischer y Schrock antes detallados. Sin embargo, las diferencias en el número de capas electrónicas internas, las cargas nucleares y los radios atómicos conducen a propiedades muy peculiares para cada tipo de metaloide, de manera que podemos hablar en estos sistemas, al igual que para los carbenos, de química de los sililenos, estannilenos, germanilenos y plumbilenos.

Los complejos metal de transición-silicio han recibido recientemente especial atención⁶⁴ tras observarse su participación en reacciones de hidrosilación⁶⁵, polimerización de silanos⁶⁶ y deposición química de siliciuros de metales de transición⁶⁷. Existe una amplia relación de referencias sobre los primeros compuestos caracterizados⁶⁸, y también cabe citar algunos estudios teóricos sobre la especie $MSiH_2^+$ ⁶⁹.

Todos los sililenos caracterizados, al igual que los homólogos germilenos y estannilenos, dan lugar a complejos en bajo estado de valencia, o como veíamos en apartados anteriores, también llamados de tipo Fischer. En el caso del silicio, los únicos complejos de tipo Schrock, no aislados aún, han sido propuestos como intermedios en reacciones de polimerización de silanos con metales del grupo 4 (Ti, Zr y Hf).

En cuanto a los llamados homólogos pesados (Ge y Sn), se puede citar una actualizada revisión de Neumann⁷⁰ en la que se describen tanto sus propiedades como las vías de síntesis y reacciones más importantes en las que participan. No obstante, hay que advertir que las referencias sobre estos compuestos son más escasas que las correspondientes a los carbenos y sililenos, y en particular existen menos para el caso del germanio cuya química no comenzó a ser de interés general hasta el año 1948, mientras que los primeros estannilenos fueron sintetizados hace ya casi 150 años⁷¹ y posteriormente se han publicado diversos artículos y extensas revisiones⁷².

De estas comparaciones vistas suele excluirse el plomo, pues su elevado número atómico da lugar a importantes efectos relativistas, por lo que sus propiedades son menos relacionables con las de sus homólogos.

5. ECUACIÓN DE HARTREE-FOCK

El principal problema a resolver por la Química Teórica es el encontrar soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y no relativista:

$$H|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle \quad (1)$$

El teorema variacional establece que dada una función aproximada ψ , que satisfaga las condiciones de contorno del sistema, el valor propio del hamiltoniano H es un límite superior a la energía verdadera ε .

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle \geq \varepsilon \quad (2)$$

El operador hamiltoniano del sistema tiene la siguiente forma:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3)$$

donde las i -es corresponden a los N electrones del sistema y los subíndices A y B a los M núcleos. Los dos primeros sumatorios hacen referencia a las energías cinéticas de los electrones y de los núcleos, respectivamente; el tercer término corresponde al potencial atractivo coulombiano entre los electrones y cada núcleo; y los dos últimos términos representan las repulsiones internas entre los propios electrones y entre los propios núcleos.

La simplificación más clásica en química cuántica a esta formidable ecuación recibe el nombre de aproximación de Born–Oppenheimer y establece la suposición de que los núcleos atómicos por ser mucho más pesados que los electrones, se moverán más despacio, tanto, que podemos considerar únicamente el movimiento de los electrones en un campo eléctrico fijado por los núcleos en una geometría dada. De esta forma podemos omitir la energía cinética de los núcleos y la energía potencial de los mismos se convierte en una constante para cada geometría, quedando una ecuación mucho más sencilla:

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

Para calcular el hamiltoniano total habría que sumar a H_{elec} la contribución de las repulsiones internucleares que será constante para la geometría fijada.

Este hamiltoniano sigue presentando el término correspondiente a las repulsiones interelectrónicas, cuya resolución numérica para un sistema de varios electrones nos conduce a soluciones no exactas.

Los intentos de abordar este problema, han originado en las últimas décadas metodologías muy diversas dentro de la química cuántica, sin embargo, ha de destacarse el modelo de Hartree–Fock como una importante aproximación muy extendida y que suele emplearse como punto de partida para posteriores cálculos e interpretaciones.

La forma más simple para las funciones de prueba ψ que suelen ensayarse en un sistema polielectrónico, es la propuesta por Slater como un producto antisimetrizado de spin–orbitales

$$\psi = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N\rangle \quad (5)$$

donde cada spin–orbital viene dado por el producto de una función espacial orbital y una

función de spin que garantiza el cumplimiento del principio de exclusión de Pauli.

De esta forma, el método se limita a resolver un conjunto de ecuaciones de la forma

$$f(i)\phi(x_i) = \epsilon_i\phi(x_i) \quad (6)$$

donde $f(i)$ es el llamado operador de Fock

$$f(i) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{\nabla_i^2}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (7)$$

mediante el cual se han sustituido las interacciones interelectrónicas instantáneas por interacciones promedio dadas por el término $v^{HF}(i)$. Representa el potencial que experimenta el electrón i -ésimo producido por el resto de los electrones, y por tanto, depende de los spin-orbitales que describen a estos últimos. Se trata, pues, de un sistema no lineal que ha de resolverse de forma iterativa mediante un procedimiento conocido como SCF (Self Consistent Field).

La solución a las ecuaciones (6) genera un conjunto de spin-orbitales $\{\phi_p\}$ y de energías asociadas $\{\epsilon_p\}$ de los que los N spin-orbitales de energías más bajas corresponden a los N spin-orbitales ocupados, y el resto son los orbitales virtuales. El determinante de Slater formado por los N spin-orbitales ocupados es la mejor aproximación variacional al estado fundamental en la forma monodeterminantal y es la llamada función de onda Hartree-Fock para el estado fundamental.

Para la ecuación de Hartree-Fock existe un número infinito de soluciones, así como un número infinito de spin-orbitales virtuales, por ello y por razones prácticas, se emplea un método debido a Roothaan en el que cada spin-orbital se desarrolla en función de un conjunto completo de funciones de base monoeléctricas de la forma:

$$\phi_i = \sum_j c_{ji} \phi_j \quad (8)$$

Esta expansión nos lleva a un sistema de ecuaciones matricial del que podemos extraer los valores para los coeficientes c_{ji} . Así, cuanto mayor sea nuestro conjunto de funciones de base, más nos acercaremos a la función de onda exacta y menores serán los valores que se obtengan para las energías. El límite para una base de dimensión infinita que se alcanza en la energía es lo que se denomina límite Hartree–Fock. En la práctica, este límite es inalcanzable, sin embargo y puesto que los valores para la energía convergen hacia el límite más rápidamente que los valores para los spin–orbitales, es posible acercarse mucho a dicho límite con bases no excesivamente grandes. De esta forma, orbitales tipo Slater (STO) dan muy buenos resultados y son los que se emplean generalmente, aunque por motivos de simplicidad computacional se representan mediante funciones gaussianas (GTO) que aunque implican desarrollos más largos de las bases, tienen la ventaja de que simplifican la evaluación de las integrales correspondientes a las interacciones repulsivas interelectrónicas.

Los spin–orbitales que se emplean en sistemas moleculares de capa cerrada constan de una función espacial idéntica para los dos electrones de un mismo orbital molecular, y de una función de spin distinta para cada uno, habitualmente nombradas como α y β . Este procedimiento HF es lo que se denomina RHF (Restricted Hartree–Fock). Para sistemas de capa abierta en los que aparece uno o más electrones desapareados, un procedimiento para evitar un error de cuasi–degeneración que se produciría en estos casos si intentásemos emplear el método RHF, es usar diferentes funciones espaciales así como distintas funciones de spin para los electrones de todos los orbitales moleculares. Esto es lo que se conoce como método UHF (Unrestricted Hartree–Fock). Aunque esta técnica permite obtener energías más próximas a los valores reales y además suele dar una buena descripción cualitativa de los procesos de disociación, presenta el inconveniente de que las funciones de onda UHF no son funciones propias del spin total.

La diferencia de energía entre el valor que se obtendría al resolver de forma exacta la ecuación de Schrödinger no relativista y el valor límite Hartree-Fock, se denomina energía de correlación.

Los métodos que, tomando como punto de partida el modelo Hartree-Fock, y sin introducir nuevas aproximaciones, intentan recuperar la energía de correlación constituyen los métodos "ab initio", mientras que aquellos que en base a nuevas simplificaciones, e incluso mediante la introducción de parámetros experimentales pretenden resolver el problema se denominan métodos semiempíricos.

Desde hace algo más de dos décadas fue introducida la distinción entre dos componentes de la energía de correlación: una dinámica y otra no dinámica o estática. Aunque la diferenciación entre ambas a veces no resulte fácil, puede decirse en términos generales y desde un punto de vista cualitativo, que la componente dinámica se debe a las interacciones entre electrones próximos entre sí, mientras que la correlación estática, debida fundamentalmente a los electrones de valencia, da cuenta de cierta interacción entre los fragmentos que originan la molécula, puesto que desaparece cuando ésta disocia. La consideración de cada una de las correlaciones dependerá en gran medida del objetivo de nuestro estudio. Así, mientras la componente no dinámica tiene especial importancia en la interpretación cualitativa del sistema, la correlación dinámica suele contribuir con gran peso en los valores cuantitativos, particularmente en sistemas que presenten metales de transición en los que las capas d son muy significativas.

6. MÉTODOS QUE INTRODUCEN LA CORRELACIÓN ELECTRÓNICA

a) Método de perturbaciones

Los procedimientos matemáticos más extendidos para calcular la componente dinámica de la correlación electrónica son, sin duda alguna, los desarrollados a partir de la teoría de perturbaciones. Aunque se trata de métodos no variacionales, presentan la ventaja frente a otros que veremos posteriormente, de que son consistentes con el tamaño (size consistent). En ellos, el hamiltoniano total del sistema es dividido en dos contribuciones: una parte llamada de orden cero, H_0 , cuyas funciones y valores propios son conocidos, y una perturbación, V , que corrige al primer término mediante una suma infinita de términos de complejidad creciente. Cuando H_0 es elegido adecuadamente, se requieren pequeños términos perturbativos para converger rápidamente sobre valores muy próximos a los correspondientes al hamiltoniano real. C. Möller y M.S. Plesset usaron por primera vez como hamiltoniano de orden cero el hamiltoniano Hartree–Fock, que por su facilidad de cálculo con los medios actuales y por sus excelentes propiedades en una primera descripción de los sistemas químicos, ha pasado a constituir el método de perturbaciones más empleado recibiendo el nombre de sus pioneros, Möller–Plesset (MP).

Como decíamos anteriormente, las funciones y los valores propios del hamiltoniano perturbativo V , se expanden como un sumatorio infinito de términos cada vez más complejos de los que sólo se calculan los n primeros. El valor que debe tener n en cada sistema será una situación de compromiso entre la cantidad de energía de correlación que deseemos obtener y el coste computacional que estemos dispuestos a asumir. Sabiendo que la complejidad de los términos crece mucho más rápidamente que la correspondiente energía, la elección de un segundo orden suele ser una práctica muy habitual.

Para moléculas de capa cerrada y en la geometría de equilibrio, se ha demostrado⁷³ que cálculos MP2 predicen bien geometrías y propiedades.

También se han desarrollado estos métodos perturbativos para sistemas en los que se precisan funciones UHF por problemas de cuasi-degeneración muy frecuentes en las moléculas con capas abiertas. Este procedimiento constituye la teoría UMP (unrestricted Möller–Plesset)⁷⁴. De ella se han derivado e implementado en gran número de programas informáticos de cálculo molecular, las fórmulas para las correcciones de orden dos, tres y cuatro dando origen a las técnicas que se conocen comúnmente como UMP2, UMP3 y UMP4.

Sin embargo, a diferencia del método MP2 empleado para describir sistemas de capa cerrada en las regiones de la geometría de equilibrio, el método UMP2 no da una representación satisfactoria de la superficie de energía potencial completa, y en especial de la región intermedia entre la geometría de equilibrio y los límites de disociación. Se ha observado una relación directa entre este problema y la contaminación de spin que aparece cuando $\langle S^2 \rangle$ es muy diferente de $S(S+1)$ ⁷⁵.

b) PUHF y PMP2

Desde que Pople y Nesbet⁷⁶ introdujeron los cálculos UHF, el problema de la contaminación de spin es bien conocido: las funciones de onda que se manejan en estos procedimientos, no son funciones propias del operador S^2 . Para algunas moléculas dicha contaminación es poco significativa, pero para otras, el problema puede ser tan importante que conduzca hacia resultados muy distintos de los esperados. A este nivel Hartree-Fock, Amos y Hall⁷⁷ sugirieron el uso de un operador de proyección O que eliminara la contaminación de spin. Así, fue como se propusieron las fórmulas PUHF (projected unrestricted Hartree-Fock). Sin embargo, debido a la difícil evaluación de los cálculos implícitos en ellas, su uso no ha sido muy extendido.

Como vimos en el apartado anterior, una forma eficaz de introducir buena parte de la correlación electrónica es mediante la teoría de perturbaciones. La introducción de los operadores de proyección de spin a los métodos perturbativos, ha dado origen a una forma muy eficaz de corregir las desviaciones causadas por la contaminación de spin sin pagar un coste computacional muy elevado, especialmente cuando nos restringimos, como es la práctica habitual, a la corrección de segundo orden o PMP2.

c) Métodos multireferenciales (MC)

La función de onda que se obtiene mediante el procedimiento Hartree–Fock para describir al estado fundamental de un sistema químico, es una función de onda monodeterminantal en la que, en base a nuestro análisis de la correlación electrónica, es fácil descubrir su incapacidad para describir la componente no dinámica cuya contribución a la energía se hace especialmente importante en los procesos disociativos.

Para incorporar la correlación no dinámica a la energía Hartree–Fock, el primer intento fue el de introducir nuevos determinantes o configuraciones en la descripción de la función de onda que usaremos en el procedimiento variacional para obtener las energías correspondientes. Esta es la idea que dio origen al método de interacción de configuraciones.

Si el subespacio de funciones de base que describe nuestro sistema con N electrones consta de $2K$ spin–orbitales, entonces podemos construir un total de $\binom{2K}{N}$ determinantes. De manera que un cálculo variacional con todos estos determinantes es lo que se suele referir en la literatura como CI completo o *full CI*.

No obstante, incluso para sistemas de no muchos átomos, un *full CI* no suele ser una elección muy extendida debido a su altísimo coste computacional o a su total imposibilidad, y se ha de decidir por la selección de algunas de las configuraciones. Para ello, existen diversas estrategias y criterios de los que sólo vamos a comentar brevemente uno, debido a su amplia difusión en los últimos años y sus excelentes cualidades para estudiar gran número de sistemas a un coste no demasiado elevado para los recursos informáticos de los que se dispone actualmente en la mayor parte de los grupos de investigación.

El método MCSCF (*multiconfigurational self-consistent-field*), tomando como modelo la idea variacional de ir modificando los orbitales con objeto de minimizar la energía, construye una función de onda MCSCF truncando la expansión CI y optimiza tanto los orbitales ortonormales de cada configuración, como los coeficientes de éstas en el desarrollo.

La selección de las configuraciones más significativas en la descripción del sistema, no resulta ser una tarea de aparente simplicidad, sino más bien todo lo contrario. El procedimiento más atractivo y por ello más extendido, recibe el nombre de CASSCF (*Complete Active Space Self Consistent Field*). El método se inicia con la clasificación de los orbitales en tres subconjuntos. Un primer grupo estará constituido por orbitales inactivos doblemente ocupados (core), después, un conjunto de orbitales activos con ocupaciones entre 0 y 2, y por último, un grupo de orbitales externos o virtuales, desocupados. Los orbitales activos constituyen la base para la construcción de todas las configuraciones posibles (espacio activo), cuyos coeficientes en la representación de la función de onda multireferencial serán optimizados para minimizar la energía del sistema mediante un procedimiento variacional iterativo (SCF). El espacio activo es generado por todas las combinaciones de los n electrones activos (aquellos que no ocupan el core) en el conjunto de los orbitales activos.

El éxito del cálculo MCSCF radicará en una elección acertada de los orbitales activos, quienes deberán describir bien los efectos de cuasi-degeneración. Si bien, la elección del espacio activo aunque para muchos sistemas resulta fácil en base a criterios físicos, a veces, tal elección no es evidente y pueden extraerse conclusiones desacertadas que nos conduzcan a la repetición de nuevos cálculos con el consiguiente coste computacional.

El impedimento técnico mayor del método es el tamaño enorme de las expansiones IC que se producen incluso para espacios activos no muy grandes. En la práctica, el límite que se recomienda no sobrepasar está en 10–12 orbitales activos, sin embargo, este espacio suele ser suficiente en la mayoría de los sistemas para introducir los efectos más importantes de la correlación electrónica no dinámica. Mediante este modelo no se pretende incorporar la energía de correlación dinámica, sino obtener gran parte de la componente estática y generar una función de onda adecuada como punto de partida para un estudio ulterior de las contribuciones dinámicas a la energía de correlación.

d) Interacción de configuraciones seleccionadas. Método CIPSI.

El método CIPSI (*Configuration Interaction and Perturbation through Selected Iteration*) aplica la teoría de perturbaciones a una función de onda multirreferencial.

La idea central del algoritmo consiste en tratar variacionalmente el conjunto de configuraciones más importantes que describen al estado/s del sistema a estudiar, y considerar otro conjunto de configuraciones menos importantes mediante un procedimiento perturbativo.

Si consideramos la siguiente función de onda de orden cero para un estado m cualquiera

$$|\psi_m^0\rangle = \sum c_m^k |K\rangle, \quad |K\rangle \in S \quad (9)$$

El conjunto S está formado por las configuraciones, previamente seleccionadas, con mayor contribución a los estados estudiados. El tratamiento variacional de este subespacio nos devuelve un conjunto de energías y funciones de onda correspondientes a nuestro sistema.

La corrección perturbativa a la función de onda se realiza considerando las mono y di-excitaciones de las configuraciones incorporadas al conjunto S , y que formarán el llamado espacio perturbacional P .

El espacio de referencia S se construye mediante un procedimiento iterativo. Se escoge un conjunto de configuraciones supuestas las más influyentes en la función de onda, para ello es preciso un conocimiento detallado del sistema molecular, puesto que una elección equivocada en los determinantes de partida, puede conducir a errores que se arrastren a lo largo de todo el procedimiento. Una vez seleccionados se procede al cálculo variacional de dicho espacio, así como a la determinación de las correcciones perturbativas correspondientes a los determinantes generados. De este nuevo conjunto de configuraciones se eligen aquellas cuyas contribuciones a la perturbación sean superiores a un umbral

establecido bien en los coeficientes de la función de onda, o bien, en la energía. Así, este nuevo subconjunto se incorpora al espacio generador S y se inicia con él una nueva iteración en la que para otros nuevos determinantes se va reduciendo el umbral de selección, de manera que de una forma sistemática y consistente vamos logrando a cada iteración una mejora de la descripción de nuestra función de onda de orden cero.

Una importante limitación es que el número de determinantes generados a cada paso crece aproximadamente como el producto $\text{conf} \cdot n_{\text{oc}}^2 \cdot n_{\text{virt}}^2$, donde conf es el número de configuraciones del espacio S y n_{oc} y n_{virt} son el número de orbitales ocupados y virtuales respectivamente. De esta forma un crecimiento tan vertiginoso con el número de orbitales hace que a veces la dimensión de S no sea todo lo grande que se desearía para tener una buena descripción del sistema, y que haya que optar por una reducción de la misma.

Esta metodología ha ido sufriendo algunas modificaciones que le han permitido corregir distintas deficiencias, en particular, Evangelisti y otros autores⁷⁸ propusieron una estrategia, hoy ya muy extendida, que corregía los problemas de convergencia que aparecían originalmente cuando se trataba de incorporar al espacio de referencia los determinantes con mayor contribución a la función de onda de orden cero, mediante un procedimiento perturbativo de tan sólo orden dos. La solución que sugirieron fue incorporar una tercera clase de determinantes M a partir de la clase P , y cuya contribución a la energía de orden cero es tratada variacionalmente, y no introduce nuevos determinantes a la clase P . De esta forma, la energía total para un estado cualquiera m vendrá dada por la expresión

$$E_m = E_m^{\circ}(S+M) + \epsilon^{(2)}(P-M) \quad (10)$$

donde $E_m^{\circ}(S+M)$ es la contribución variacional de los determinantes de las clases S y M , y $\epsilon^{(2)}(P-M)$ la contribución perturbativa al segundo orden de los determinantes que pertenecen a P pero no a M .

7. REFERENCIAS

- (a) Fischer, E.O.; Maasböl, A. *Angew.Chem.* **1964**,76,645.
(b) Fischer, E.O.; Maasböl, A. *Angew.Chem.Int.Ed.Eng.* **1964**,3,580.
(c) Fischer, E.O. *Adv.Org.Chem.* **1976**,14,1.
- Fischer, H. *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie: Deerfiel Beach, FL, **1984**.
- Collman, J.P. y col., N.T.I.S. Bulletin PB-240 177, "*Workshop on Fundamental Research in Homogeneous Catalysis as Related to U.S. Energy Problems*", Stanford University, Stanford, CA, Dic. 4-6, **1974**.
- Barrett, P.H.; Pasternak, M.; Pearson, R.G. *J.Am.Chem.Soc.* **1979**, 101, 222.
- (a) Remick, R.J.; Asunta, T.A.; Skell, P.S. *J.Am.Chem.Soc.*, **1979**, 101, 1320.
(b) Davis, S.C.; Klabunde, K.J. *J.Am.Chem.Soc.*, **1978**, 100, 5973.
- (a) Mayer, J.M.; Nugent, W.A. *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley: New York, **1989**.
(b) Collman, J.P.; Hegedus, L.S.; Norton, J.R.; Finke, R.G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books: Mill Valley, **1987**.
(c) Schubert, U. *Coord.Chem.Rev.* **1984**,55,261.
- (a) Hall, M.B. *In Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*, Veillard, A., Ed.; Reidel: Dordrecht, **1986**,319.
(b) Brooks, B.; Schaefer, H.F. *Int.J.Quantum Chem.* **1978**,14,603.
(c) Hout, R.F.; Pietro, W.J.; Hehre, W.J.
A Pictorial Approach to Molecular Structure and Reactivity, Wiley: New York, **1984**, 149.
- (a) Patai, S. *The Chemistry of Diazonium and Diazo groups*, Parts 1 and 2, Wiley, New York, **1978**.
(b) Kirmse, W. *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, **1971**.
- (a) Brandt, S.; Helquist, P. *J.Am.Chem.Soc.* **1979**,101,6473.
(b) Brookhart, M.; Humphrey, M.B.; Katzer, H.J.; Nelson, G.O.
J.Am.Chem.Soc. **1980**,102,7803.
(c) Brookhart, M.; Tucker, J.R.; Husk, G.R. *J.Am.Chem.Soc.* **1981**,103,979.
(d) Brookhart, M.; Studabaker, W.B.; Husk, G.R. *J.Organometallics* **1985**,4,943.

- (e) Casey, C.P.; Vollendorf, N.W.; Haller, K.J. *J.Am.Chem.Soc.* **1984**,*106*,3754.
(f) Casey, C.P.; Shusterman, A. *J.Organometallics* **1985**,*4*,736.
(g) Casey, C.P.; Miles, W.H.; Tukada, H. *J.Am.Chem.Soc.* **1985**,*107*,2924.
(h) Casey, C.P.; Burkhardt, T.J. *J.Am.Chem.Soc.* **1974**,*96*,7808.
(i) Stevens, A.E.; Beauchamp, J.L. *J.Am.Chem.Soc.* **1978**,*100*,2584.
10. Herrmann, W.A. *Angew.Chem.* **1978**,*90*,855; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1978**,*17*,800.
- 11.(a) Dötz, K.H.; Fischer, E.O. *Chem.Ber.* **1972**,*105*,1356.
(b) Dötz, K.H.; Fischer, E.O. *Chem.Ber.* **1970**,*103*,1273.
(c) Casey, C.P.; Tuinstra, E.H.; Saeman, M.C. *J.Am.Chem.Soc.* **1976**,*98*,608.
(d) Casey, C.P.; Polichnowski, S.W. *J.Am.Chem.Soc.* **1977**,*99*,6097.
- 12.(a) Wulfman, D.S.; Poling, B. *Metal Salt Catalyzed Carbenoids in Reactive Intermediates*, Plenum Press, New York **1980**, vol. 1, 321.
(b) Taniblyn, W.H.; Hoffmann, S.R.; Doyle, M.P. *J.Organomet.Chem.* **1981**,*C 64*,216.
(c) Moser, W.R. *J.Am.Chem.Soc.* **1969**,*91*,1135.
13. Fischer, F.; Tropsch, H. *Brennst.Chem.* **1926**,*7*,97; *Chem.Ber.* **1926**,*59*,830.
14. Herrmann, W.A. *Angew.Chem.* **1982**,*94*,118; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1982**,*21*,117.
15. Muetterties, E.L.; Stein, J. *Chem.Reviews* **1979**,*79*,479.
16. Masters, C. *Adv.Organomet.Chem.* **1979**,*17*,61.
17. Schrock, R.R. *Acc.Chem.Res.* **1979**,*12*,98.
18. Craxford, S.R.; Rideal, E.K. *J.Chem.Soc.* **1939**,1604.
- 19.(a) Biloen, P.; Helle, J.N.; Sachtler, W.M.H. *J.Catal.* **1979**,*58*,95.
(b) Biloen, P. *Recl.Trav.Chim. Pays-Bas* **1980**,*99*,33.
20. Brady III, R.C.; Petit, R. *J.Am.Chem.Soc.* **1980**,*102*,6181; **1981**,*103*,287.
21. Carter, E.A.; Goddard III, W.A. *J.Am.Chem.Soc.* **1987**,*109*,579.
22. Storch, H.H.; Golumbic, N.; Anderson, R.B.
The Fischer-Tropsch and Related Syntheses, Wiley, New York **1951**.

23. Fischer, E.O.; Maasböl, A. *Cher.Ber.* **1967**,100,2445.
24. Zheng, C.; Apeloig, Y.; Hoffmann, R. *J.Am.Chem.Soc.* **1988**,110,749.
- 25.(a) Count, A.D. *Catalysis, The Chemical Society*, London **1977**, vol. 1, p.234.
(b) Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv.Organomet.Chem.* **1980**,18,99.
(c) Pino, P.; Mülhaupt, R. *Angew.Chem.* **1980**,92,869; *Angew.Int.Ed.Engl.* **1980**,857.
(d) Boor, J. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization*, Academic Press, New York **1979**.
- 26.(a) Cossee, P. *Tetrahedron Lett.* **1960**,17,12; *J.Cat.* **1964**,3,80.
(b) Arlman, E.J. *J.Cat.* **1964**,3,89.
- 27.(a) Ivin, K.J.; Rooney, I.I.; Stewart, C.D.; Green, M.L.H.; Mahtab,R.
J.Chem.Soc. Chem.Com. **1978**,604.
(b) Green, M.L.H. *Pure Appl.Chem.* **1978**,50,27.
(c) Colquhoun, H.M.; Holton, I.; Twigg, M.V. *Ann.Rep.Prog.Chem.* **1977**,11,277.
28. Tebbe, F.N.; Parshall, G.W.; Reddy, G.S. *J.Am.Chem.Soc.* **1978**,100,3611.
29. Levisalles, J.; Rose-Munch, F.; Rudler, H.; Daran, J.; Dromzée, Y.; Jeannin, Y.
J.Chem.Soc., Chem. Commun., **1981**,152.
30. Banks, R.L.; Bailey, G.C. *Ind. and Eng.Chem.* **1964**,3,170.
31. Calderón, N.; Chen, H.Y.; Scott, K.W. *Tetrahedron Lett.* **1967**,3327.
- 32.(a) Grubbs, R.H. *Prog.Inorg.Chem.* **1978**,24,1.
(b) Calderón, N.; Lawrence, J.P.; Ofstead, E.A. *Adv.Organomet.Chem.* **1979**,17,449.
(c) Brown, F.J. *Prog.Inorg.Chem.* **1980**,27,103.
33. Herisson, J.L.; Chauvin, Y. *Makromol.Chem.* **1970**,141,161.
- 34.(a) Grubbs, R.H.; Burke, P.L.; Carr, D.D. *J.Am.Chem.Soc.* **1975**,97,3265.
(b) Grubbs, R.H.; Carr, D.D.; Hoppin, C.; Burke, P.L. *J.Am.Chem.Soc.* **1976**,98,3478.
- 35.(a) Katz, T.J.; McGinnis, J. *J.Am.Chem.Soc.* **1975**,97,1592.
(b) Katz, T.J.; McGinnis, J.; Altus, C. *J.Am.Chem.Soc.* **1976**,98,606.
36. (a) Schrock, R.R. *J.Am.Chem.Soc.* **1974**,96,6796.
(b) Schrock, R.R.; Sharp, P.R. *J.Am.Chem.Soc.* **1978**,100,2389.

- 37.(a) Ephritikhine, M.; Green, M.L.H.; MacKenzie, R.E.
J.Chem.Soc., Chem. Commun., **1976**,619.
(b) Ephritikhine, M.; Francis, B.R.; Green, M.L.H.; MacKenzie, R.E.; Smith, M.J.
J.Chem.Soc., Dalton Trans., **1977**,1131.
38. Puddephatt, R.J.; Quyser, M.A.; Tippar, C.F.H. *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, **1976**,626.
39. Foley, P.; Whitesides, G.M. *J.Am.Chem.Soc.*, **1979**,101,2732.
40. Rajaram, J.; Ibers, J.A. *J.Am.Chem.Soc.*, **1978**,100,829.
41. Casey, C.P.; Anderson, R.L. *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, **1975**,895.
42. Rappé, A.K.; Goddard III, W.A. *J.Am.Chem.Soc.* **1982**,104,448.
43. Stevens, A.E.; Beauchamp, J.L. *J.Chem.Am.Soc.* **1979**,101,6449.
44. Tsuji, J.; Hashiguchi, S. *Tetrahedron Lett.* **1980**,21,2955.
45. Parshall, G.W. "*Homogeneous Catalysis*"; Wiley, New York, **1980**,174.
46. Dötz, K.H.; Fischer, E.O. *Chem.Ber.* **1972**,105,1356; 3966.
47. Cundari, T.R.; Gordon, M.S. *J.Am.Chem.Soc.* **1991**,113,5231.
48. Márquez, A.; Fernández Sanz, J. *J.Am.Chem.Soc.* **1992**,114,10019.
- 49.(a) Schrock, R.R. *J.Am.Chem.Soc.* **1975**, 97, 6578.
(b) Guggenberger, L.J.; Schrock, R.R. *J.Am.Chem.Soc.* **1975**,97,6579.
50. Wengrovius, J.H.; Schrock, R.R.; Churchill, M.R.; Missert, J.R.; Youngs, W.J.
J.Am.Chem.Soc. **1980**,102,4515.
51. Schrock, R.R. *J.Am.Chem.Soc.* **1976**, 98, 5399.
52. Pine, S.H.; Zahler, R.; Evans, D.A.; Grubbs, R.H. *J.Am.Chem.Soc.* **1980**,102,3270.
53. Chevrier, B.; Weiss, R.; Lauge, M.; Chottard, J.C.; Mansuy, D.
J.Am.Chem.Soc. **1981**,103,2899.
54. Carter, E.A.; Goddard III, W.A. *J.Am.Chem.Soc.* **1986**,108,4746.
55. Fischer, E.O.; Maasböl, A. *Angew.Chem.* **1964**,76,645;
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **1964**,3,580.
56. Jolly, P.W.; Pettit, R. *J.Am.Chem.Soc.* **1966**,88,5044.

57. Herrmann, W.A. *Kontakte (Darmstadt)*, **1988**,1,3.
58. Kaupp, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J.Comput.Chem.* **1990**,vol.11, n^o9,1029.
59. Clemensen, E. *Chem.Ber.*, **1913**,46,1837; **1914**,47,51,681.
- 60.(a) Brewster, J.H. *J.Am.Chem.Soc.*, **1954**,76,6361.
 (b) Brewster, J.H.; Patterson, J.; Fidler, D.A. *J.Am.Chem.Soc.*, **1954**,76,6368.
 (c) Nakabayashi, T. *J.Am.Chem.Soc.*, **1960**,82,3900.
61. Burdon, J.; Price, R.C. *J.Chem.Soc.* **1986**,12,893.
62. Chang, S.; Hauge, R.H.; Kafafi, Z.H.; Margrave, J.L.; Billups, W.E. *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*, **1987**,1682.
63. Hamilton, T.P.; Schaefer III, H.F. *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*, **1991**,621.
64. Corey, J.Y.; Corey, E.R.; Gaspar, P.P. *Silicon Chemistry*, Horwood: Chichester, **1988**.
65. Speier, J.L. *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic: San Diego, CA, **1990**, vol. 17, p.407.
- 66.(a) Harrod, J.F.; Ziegler, T.; Tschinke, V. *Organometallics*, **1990**,9,897.
 (b) Tilley, T.D.; Woo, H.G. *J.Am.Chem.Soc.* **1989**,111,8043.
67. Friend, C.M.; Swanson, J.R.; Flitsch, F.A. *Mechanism of Reactions of Organometallics with Surfaces*; Plenum: New York, **1989**, 63.
- 68.(a) Straus, D.A.; Tilley, T.D.; Rheingold, A.L.; Geib, S.J. *J.Am.Chem.Soc.* **1987**,109,5872.
 (b) Jützi, P., Möhrke, A. *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* **1990**,29,893;
 (c) Zybilla, C.; Wilkinson, D.L.; Leis, C.; Müller, G. *Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.* **1989**,28,203;
 (d) Zybilla, C.; Müller, G. *Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.* **1987**,26,669.
 (e) Zybilla, C.; Müller, G. *Organometallics* **1988**,7,1368.
- 69.(a) Kang,H.; Jacobson, D.B.; Shin, S.K.; Beauchamp, J.L.; Bowers, M.T. *J.Am.Chem.Soc.* **1986**,108,5668.
 (b) Nakatsuji, H.; Ushio, J.; Yonezawa, T. *J.Organomet.Chem.* **1983**,258,C1.
 (c) Cundari, T.R.; Gordon, M.S. *J.Phys.Chem.* **1992**,96,631.
70. Neumann, W.P. *Chem.Rev.* **1991**,91,311.
71. Neumann, W.P. *The Organic Chemistry of Tin*, J.Wiley: London, **1970**.

72. Holt, M.S.; Wilson, W.L.; Nelson, J.H. *Chem.Rev.* **1989**,89,11.
73. Handy, N.C.; Gaw, J.G.; Simandiras, E.D. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **1987**, 2 83,1577.
74. Se puede encontrar una buena revisión de la teoría UMP y de sus aplicaciones en Hehre, W.J.; Radom, L.; Schleyer, P.v.R.; Pople, J.A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, (Wiley, New York, **1986**).
75. Knowles, P.J.; Handy, N.C. *J.Chem.Phys.* **1988**, 88, 6991.
76. Pople, J.A.; Nesbet, R.K. *J.Chem.Phys.* **1954**, 22, 571.
77. Amos, T.; Hall, G.G. *Proc.R.Soc.London Ser.* **1961**, A 263,483.
78. Evangelisti, S.; Daudey, J.P.; Malrieu, J.P. *Chem.Phys.* **1973**,58,5745.

CAPÍTULO II

DETALLES COMPUTACIONALES

1. BASES Y PSEUDOPOTENCIALES

Los electrones más internos de los átomos pesados han sido descritos haciendo uso de la aproximación de los pseudopotenciales (ECP), de manera que para el átomo de zinc se ha considerado un core de 10 electrones, mientras que para el estaño se han tomado 46 electrones que se han descrito mediante los pseudopotenciales desarrollados por Stevens.¹

Las bases atómicas usadas para los electrones de valencia han sido de calidad doble- ζ en todos los casos. Para los átomos de zinc y de estaño se han empleado las bases propuestas por Stevens y que responden a los esquemas de contracción $(8s8p6d)/[4s4p3d]$ y $(5s,5p)/[2s,2p]$, respectivamente. Para el átomo de carbono se ha usado una base DZ a la que se ha añadido un juego de orbitales d de polarización con un exponente de 0.75 resultando el esquema $(10s5p1d)/[3s2p]$. En el caso del átomo de hidrógeno, se ha incluido un juego de orbitales p de polarización con un exponente de 1 a la base propuesta por Dunning² con lo que resulta un esquema $(4s1p)/[2s1p]$.

En el capítulo IV se han realizado cálculos CIPSI para el $ZnCH_2$ en los que todos los electrones han sido descritos mediante bases DZ de Dunning con las mismas funciones de polarización que antes.

2. MÉTODOS DE CÁLCULO

Las geometrías moleculares de todos los sistemas que se estudian en el capítulo III han sido optimizadas a niveles HF, MP2 y MC empleando métodos que hacen uso del gradiente analítico de la energía. Para los sistemas de capa cerrada, singletes, el nivel HF se refiere a un cálculo RHF, mientras que para sistemas con multiplicidad de spin mayor de 1, dicho nivel corresponderá a cálculos UHF, así como con MP2, nos referiremos a UMP2. Por otra parte, los cálculos designados como MC emplean el método MC-CASSCF ("*multiconfigurational complete active space self consistent field*"), seleccionándose un espacio activo que incluye los orbitales p_{σ} y p_{π} del metileno o estannileno, y los 4 orbitales de la capa 4sp del zinc, es decir, 4 electrones en 6 orbitales.

Los puntos estacionarios obtenidos, han sido caracterizados calculando la matriz de constantes de fuerza en coordenadas internas de simetría y examinando el signo de los valores propios de dicha matriz. Todos los cálculos se llevaron a cabo haciendo uso de los programas Gaussian-92³ y HONDO versión 8.4⁴.

Los diagramas de correlación de orbitales se han construido sólo a partir de las funciones de onda Hartree-Fock, ya que la consideración de la correlación electrónica mediante métodos perturbativos proporciona una información muy similar en estos casos, pues la superficie de energía Hartree-Fock en la región próxima a la geometría de equilibrio del sistema, es muy similar a la superficie energética real. No obstante, se han analizado algunas propiedades moleculares a distintos niveles de cálculo con objeto de confirmar algunas tendencias bien determinadas de las que se hablará en el próximo capítulo.

Finalmente, en la parte dedicada al tratamiento teórico de la reacción fotoquímica por la que un carbeno puede transformarse en un carbino, se tiene en cuenta la correlación dinámica haciendo uso de la metodología CIPSI⁵. Así, se determinaron las energías de los estados más bajos en cada simetría para el carbeno de zinc. Para ello, se consideraron espacios de referencia entre 359 y 456 configuraciones según el estado, con los que se generaron perturbacionalmente espacios de alrededor de 15000 configuraciones de spin que se diagonalizaron, obteniéndose así, energías que se mejoraron posteriormente mediante técnicas de extrapolación (MR-CISD)⁶ y corrección de Davidson (MR-CISD + Q)⁷.

También se realizaron cálculos MC-CASSCF "all electron" en los que el espacio activo seleccionado fue el mismo que empleamos en los cálculos MC con pseudopotenciales, es decir, 4 electrones en 6 orbitales.

REFERENCIAS

1. W.J.Stevens, H.Basch y M.Krauss, *J.Chem.Phys.* **1984**, *81*, 6026.
2. (a) Dunning, T.H.; Hay, R.H. *Modern Theoretical Chemistry*.
Vol. 2, ed. H.F. Schaefer III, (Plenum Press, New York, 1976) p. 1.
(b) Huzinaga, S. *J.Chem.Phys.* **1965**,*42*,1293.
3. **Gaussian 92**, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Head-Gordon, M.; Gill, P.M.W.; Wong, M.W.; Foresman, J.B.; Johnson, B.G.; Schlegel, H.B.; Robb, M.A.; Replogle, E.S.; Gomperts, R.; Andres, J.L.; Raghavachari, K.; Binkley, J.S.; Gonzalez, C.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Defrees, D.J.; Baker, J.; Stewart, J.J.P.; Pople, J.A. *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*, **1992**.
4. **HONDO 8.4**, Dupuis, M.; Chin, S.; Márquez, A. "*CHEM-Station and HONDO*", in "*Relativistic And Electron Correlation Effects in Molecules And Clusters*", G.L. Malli Editor, NATO ASI Series, Plenum Press, New York, **1992**.
5. (a) Huron, B.; Malrieu, J.P.; Rancurel, P.J. *J.Chem.Phys.* **1973**,*58*,5745.
(b) Evangelisti, S.; Daudey, J.P.; Malrieu, J.P. *J.Chem. Phys.* **1975**,*75*,91.
6. Buenker, R.J.; Peyerimhoff, S. *Chem.Phys.* **1975**,*8*,56; *Theoret.Chim.* **1975**,*Acta 39*,217.
7. (a) Davidson, E.R. *The world of quantum chemistry*, eds. R.Daudel y B.Pullman (Reidel, Dordrecht, 1974).
(b) Langhoff, S.R.; Davidson, E.R. *Inter.J.Quantum Chem.* **1974**,*8*,61.

CAPÍTULO III

ANÁLISIS ESTRUCTURAL

1. FRAGMENTOS MOLECULARES

Antes de considerar los sistemas moleculares objeto de este estudio, resulta muy ilustrativo considerar por separado los fragmentos que los constituyen.

a) *Átomo de zinc*

El estado fundamental del átomo de zinc presenta una configuración de capa cerrada $3d^{10}4s^2$, y por tanto, su estado electrónico es 1S . Esta característica, común con el cadmio y el mercurio, le impide presentar valencias múltiples y formar compuestos en los que su capa d esté incompleta a diferencia del resto de los metales de transición, por lo que en base a estos dos criterios hay autores que consideran el grupo 12 como metales de no transición. Otra diferencia que los separa es que presentan un mayor carácter electropositivo que les capacita para ser buenos donadores de carga electrónica a través de un enlace σ , para lograr así configuración de capa cerrada. Esto último hace, por ejemplo, que los iones Zn^{2+} y Cd^{2+} se asemejen en muchos sentidos al Mg^{2+} , formando numerosas sales isomorfas a las de este ión. Cálculos de las constantes de fuerza a nivel MC llevados a cabo por Kaupp y col.¹, muestran que los compuestos organomagnésicos poseen enlaces Mg-C más débiles que los análogos Zn-C, pero un mayor carácter iónico. Por otra parte, los inferiores valores de las constantes de fuerza relacionadas con los movimientos de *bending* para los compuestos de magnesio, reflejan una mayor tendencia a la polimerización y a alcanzar altos números de coordinación que en el caso del zinc.

No obstante, se parecen a los elementos de transición en la facilidad con que forman complejos, particularmente con el amoníaco, las aminas y los iones haluro y cianuro. También pueden formar compuestos organometálicos como los que vamos a estudiar, mediante enlaces σ exclusivamente, por lo que los modelos de enlace de Schrock y de Fischer descritos anteriormente, no se ajustarán bien a este tipo de sistemas.

Las energías calculadas a nivel HF y considerando la corrección perturbativa de segundo orden (MP2/UMP2) de los estados fundamentales del átomo neutro e iónico, así como el primer potencial de ionización se presentan en la tabla 1.1.

Tabla 1.1.

ÁTOMO	ESTADO	Energía Total / a.u.			
		HF	MC ^(a)	MP2	EXP.
Zn	¹ S	-224.950404	-224.981255	-225.403802	-
Zn ⁺	² S	-224.666049	-224.665597	-225.084172	-
Zn ⁺⁺	¹ S	-224.049331	-224.049331	-224.449326	-
P.I.	(eV)	7.7	8.7	8.6	9.4

A partir de los resultados de la tabla anterior, el primer potencial de ionización del zinc se sitúa en 7.7 eV a nivel Hartree–Fock, valor claramente inferior al predicho por el teorema de Koopman (8.0 eV) como al experimental (9.4 eV). Cuando lo determinamos a partir de la función de onda correlacionada obtenemos valores (8.6 eV) más acordes con los experimentales.

^(a) Los cálculos MC corresponden a un CASSCF de los electrones del nivel 5s repartidos entre los orbitales s y p, lo que equivale a un espacio activo de 1 ó 2 electrones en 4 orbitales moleculares.

Para el caso del Zn⁺⁺ al eliminar los 2 electrones activos la energía resultante es la equivalente al cálculo RHF.

Obsérvese que para los cálculos MC de la capa abierta del Zn⁺ se obtiene una energía superior que para el correspondiente HF, ya que éste último se refiere a un UHF que incluye una correlación dinámica de la energía superior a la obtenida por un CASSCF con un espacio activo tan reducido.

b) Carbenos, carbinos, estannilenos y estanninos

Los enlaces internos de los fragmentos carbénicos o estannilénicos que se unen al zinc, pueden describirse considerando que el átomo de carbono o de estaño formará un orbital híbrido sp^2 , mediante el que se unirá a través de un enlace σ con cada uno de los hidrógenos, reservando uno de los lóbulos para una pareja de electrones en el caso de los sistemas singletes (1A_1), o un único electrón para los tripletes (3B_1), en los que el electrón restante será alojado en el orbital p_π vacante perpendicular al plano molecular.

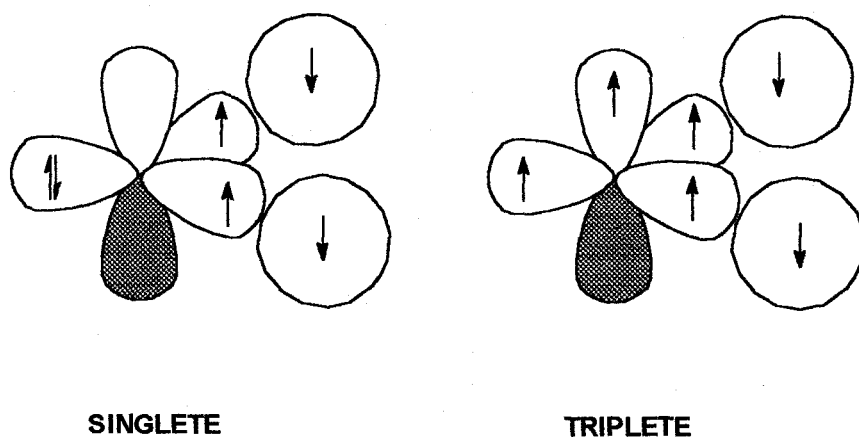


Figura 1.1.

Las estructuras optimizadas y sus correspondientes energías a distintos niveles de cálculo se muestran en la tabla 3.2. Allí se destaca como característica principal, el hecho ya conocido desde hace algunos años, de la diferencia de estabilidad entre los dos estados según el metaloide considerado. Así, es sabido que el estado 3B_1 corresponde al estado fundamental del metileno, mientras que para los homólogos del resto del grupo la situación se invierte siendo éste el estado excitado y el singlete 1A_1 el fundamental. Esta inversión en la estabilidad relativa de los estados 1A_1 y 3B_1 ha sido relacionada por Trinquier y colaboradores² con la pérdida de planaridad en compuestos en los que se sustituyen metilenos por análogos con otros elementos del grupo 14.

Tabla 1.2. Optimización de geometrías:

Tablas con distancias M'-H (en angstroms), ángulos H-M'-H (en grados), energías totales (en a.u.) de los estados 1A_1 y 3B_1 correspondientes a los fragmentos M'H₂ y sus diferencias energéticas (en kcal/mol).

CH ₂	3B_1			1A_1			Δ_{S-T}
	d(C-H)	α (HCH)	E. total	d(C-H)	α (HCH)	E. total	
HF	1.0731	131.8	-38.933052	1.0978	104.1	-38.885469	-29.9
MP2	1.0789	132.5	-39.024976	1.1073	102.5	-38.994577	-19.1
MC	1.0733	129.5	-38.928121	1.1012	103.1	-38.905886	-13.9
exp. ³	1.07	134	-	1.11	102	-	-9.1

SnH ₂	3B_1			1A_1			Δ_{S-T}
	d(Sn-H)	α (HSnH)	E. total	d(Sn-H)	α (HSnH)	E. total	
HF	1.6955	118.3	-4.371461	1.7587	91.6	-4.392147	13.0
MP2	1.6960	118.3	-4.413479	1.7630	91.1	-4.443056	18.6
MC	1.6981	118.7	-4.370861	1.7625	95.7	-4.401643	19.3
SDCI ⁴	1.732	117.3	-	1.771	91.3	-	24.3
LSD ⁵	1.72	119.5	-	1.77	88.0	-	23.5
SOCl ⁶	1.719	119.5	-	1.78	91.6	-	22.5

Para el caso del estannileno no se han encontrado datos experimentales, pero nuestros resultados pueden ser comparados con cálculos realizados por otros autores. Así por ejemplo, la máxima diferencia energética entre singlete y triplete fue obtenida por Selmani haciendo uso del método LCGTO-LSD-VWN en el que se emplearon potenciales modelo para el estaño limitando el cálculo a los cuatro electrones de valencia de éste. Por otra parte, Balasubramanian obtuvo igualmente valores muy similares realizando un CAS-SCF seguido de un CI de segundo orden.

Para el carbeno, el triplete resulta ser el estado más estable, mientras que para el estannileno el singlete es el estado fundamental, siendo los ΔE_{S-T} de 13.9 y de -19.3 kcal/mol respectivamente, para un nivel de cálculo MC. Otros cálculos similares para estos fragmentos muestran valores muy semejantes.

Fijándonos en las diferencias geométricas entre las especies 1A_1 y 3B_1 , puede observarse que en el caso de los singletes, el ángulo α es menor debido al mayor requerimiento espacial del par de electrones solitario. Con los tripletes, el ángulo α se aproxima más a los 120° esperados para los orbitales híbridos sp^2 , debido a que uno de los electrones de no enlace, se ubicará en el orbital p_x perpendicular al plano molecular, reduciéndose así las repulsiones con los pares electrónicos de enlace.

Si consideramos el tamaño del elemento del grupo 14 (tabla 1.3) tendremos que cuanto más pequeño sea, mayores serán las repulsiones interelectrónicas, pues más cerca se encontrarán los pares electrónicos entre sí. Así, teniendo en cuenta los radios covalentes de los átomos de carbono y de estaño, en el estado 1A_1 dicha repulsión debe ser menor en el estannileno que en el metileno.

Este efecto se ve acrecentado por el hecho de que al ser la electronegatividad del carbono mayor que la del estaño y de la del hidrógeno, los pares electrónicos están más concentrados en el metileno, produciéndose una repulsión adicional. Por todo ello, el resultado final es que el ángulo HM'H se hace mayor en los carbenos que en los estannilenos.

Tabla 1.3.

Átomo	<i>H</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Ge</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>
Electronegatividad Pauling	2.1	2.5	1.8	1.8	1.8	1.8
Radio covalente (Angstroms)	0.32	0.77	1.11	1.32	1.41	1.47

Un segundo factor que ha de tenerse en consideración, es la diferencia de energía existente entre los orbitales s y p del carbono y del estaño. Esta diferencia energética en el estaño es mayor que en el carbono, por lo que la promoción de un electrón s hacia un orbital p está menos favorecida por la tendencia a alcanzar la máxima multiplicidad de spin en el caso del estannileno que en el caso del metileno.

Así, pues, atendiendo a estos factores, tenemos que para el carbeno debido a que presenta una mayor electronegatividad en el metaloide que en los hidrógenos, y un volumen atómico inferior al del resto de los elementos de su grupo, la carga electrónica estará polarizada hacia el carbono como se muestra en las poblaciones Mülliken de la tabla 1.4 y, debido a la menor diferencia de energía entre los niveles s y p, la estructura más estable será la del estado triplete, mientras que en el estanileno, donde se invierten las electronegatividades y aumenta el radio atómico del estaño junto a la diferencia s-p, se favorece el estado singlete.

Tabla 1.4. Poblaciones Mülliken.

RHF/UHF	M'	H
CH ₂ ¹ A ₁	-0.22	0.11
CH ₂ ³ B ₁	-0.28	0.14
SnH ₂ ¹ A ₁	0.54	-0.27
SnH ₂ ³ B ₁	0.32	-0.16

También se han estudiado las especies iónicas de estos fragmentos, tanto para observar sus geometrías y energías de equilibrio, como para calcular los potenciales de ionización y poder predecir en los sistemas iónicos que veremos más adelante los fragmentos a partir de los que se originan (límites de disociación).

Tabla 1.5

C	$\text{CH}_2^+ \quad {}^2\text{A}_1$			$\text{CH}_2^{++} \quad {}^1\Sigma^+$			Potenciales ionización / eV	
	d(C-H)	$\alpha(\text{HCH})$	E. total	d(C-H)	$\alpha(\text{HCH})$	E. total	CH_2	CH_2^+
HF	1.0841	138.8	-38.575802	1.1603	180.0	-37.809333	9.72	20.86
MP2	1.0917	138.8	-38.575726	1.1686	180.0	-37.809257	9.72	20.86
MC ^(b)	1.0843	136.9	-38.573395	1.1603	180.0	-37.809333	9.65	22.57

Tabla 1.6.

Sn	$\text{SnH}_2^+ \quad {}^2\text{A}_1$			$\text{SnH}_2^{++} \quad {}^1\text{A}_1$			Potenciales ionización / eV	
	d(SnH)	$\alpha(\text{HSnH})$	E. total	d(SnH)	$\alpha(\text{HSnH})$	E. total	SnH_2	SnH_2^+
HF	1.6933	119.7	-4.109828	1.6749	174.0	-3.572988	7.12	14.61
MP2	1.6920	119.8	-4.150591	1.6733	180.0	-3.611423	7.15	14.67
MC	1.6868	120.1	-4.109064	1.6749	174.0	-3.572988	7.12	14.59

^(b) CASSCF de $1 e^-$ para los dobles y ninguno para los singletes en dos orbitales $sp\sigma$ y $sp\pi$ del metaloide. Las energías obtenidas son superiores a los valores HF en los dobles ya que el espacio activo elegido introduce menos correlación que el propio UHF. En los singletes el cálculo MC es equivalente a un RHF.

También presentamos en esta sección, las geometrías optimizadas de los fragmentos diatómicos que componen los correspondientes carbinos y estanninos, en sus estados fundamentales para distintas multiplicidades (tablas 1.7 y 1.8) y el espectro electrónico con los estados más bajos en energía (tabla 1.9).

Tabla 1.7

	ZnH $^2\Sigma^+$		CH $^2\Pi$		SnH $^2\Pi$	
	d / Å	E / a.u.	d / Å	E / a.u.	d / Å	E / a.u.
HF	1.6179	-225.47843	1.1101	-38.15971	1.7684	-3.76298
MP2	1.5699	-225.93480	1.1206	-38.35408	1.7761	-3.85446
MC^(c)	1.5010	-225.47200	1.0794	-38.28507	1.7092	-3.82880

Tabla 1.8

	CH $^4\Sigma^-$		SnH $^4\Sigma^-$	
	d / Å	E / a.u.	d / Å	E / a.u.
HF	1.0736	-38.28598	1.7122	-3.780417
MP2	1.0838	-38.34528	1.6967	-3.801666
MC	1.0743	-38.28425	1.6941	-3.77946

^(c) Para el caso del HZn se realizó un CASSCF de 1 electrón en 3 orbitales (sp_z , p_x y p_y del Zn) mientras que para HC y HSn se eligió un espacio activo de 4 electrones en 4 orbitales (σ_{MH} , σ_{MH}^* , y p_x , p_y del M').

Tabla 1.9

Sistema	d (M-H) / Å	Estado	E total / a.u.	ΔE / cm ⁻¹
HZn	1.5010	X ² Σ ⁺	-225.47200	0
		A ² Π	-225.36455	23600
CH	1.0794	X ² Π	-38.28507	0
		A ² Δ	-38.17132	25000
		B ² Σ ⁺	-38.14271	31245
		a ⁴ Σ ⁻	-38.266457	4085
		b ⁴ Σ ⁻	-37.92632	78735
		c ⁴ Δ	-37.82876	100150
SnH	1.7092	X ² Π	-3.82880	0
		A ² Δ	-3.70860	26380
		B ² Σ ⁺	-3.69521	29320
		a ⁴ Σ ⁻	-3.77061	12770
		b ⁴ Σ ⁻	-3.56650	57570
		c ⁴ Δ	-3.46326	80225

2. ZnCH₂

El carbeno de zinc, ZnCH₂, resulta de la interacción de un átomo de zinc en su estado fundamental ¹S con un ligando CH₂. Ahora bien, puesto que, como ya hemos visto, el grupo metileno CH₂ puede estar en forma triplete ³B₁ (más estable) o singlete ¹A₁, obtendremos dos estados: un triplete y un singlete, y cabe esperar que el primero sea el de menor energía.

La optimización de geometría de estas especies, conduce a una estructura plana de simetría C_{2v}, para el caso del triplete, estado electrónico ³B₁ (de acuerdo con la práctica general, hacemos coincidir el plano molecular con el plano YZ para esta simetría), y una estructura distorsionada de simetría C_s, para el caso del singlete, estado ¹A' (figura 2.1.). Los parámetros geométricos se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Geometrías optimizadas a distintos niveles. Distancias en Å, ángulos en grados y energías totales en a.u.

Estado	Coordenada Interna	SCF Schaefer ^a	CISD Schaefer	HF	MC	MP2
¹ A'	d(ZnC)	2.147	1.974	2.1382	2.0291	1.8871
	d(CH)	1.098	1.107	1.0954	1.0899	1.1073
	α(HCH)	104.9	104.9	105.4	108.2	106.9
	α(ZnCH)	103.3	103.7	103.3	112.3	103.6
	diedro	103.3	103.7	108.0	124.6	109.2
	E total	-	-	-263.84680	-263.91879	-264.45772
³ B ₁	d(ZnC)	1.988	1.961	2.0064	2.0353	1.9487
	d(CH)	1.085	1.091	1.08210	1.0800	1.0876
	α(HCH)	111.8	112.5	113.3	114.2	113.6
	E total	-	-	-263.90549	-263.92787	-264.47646

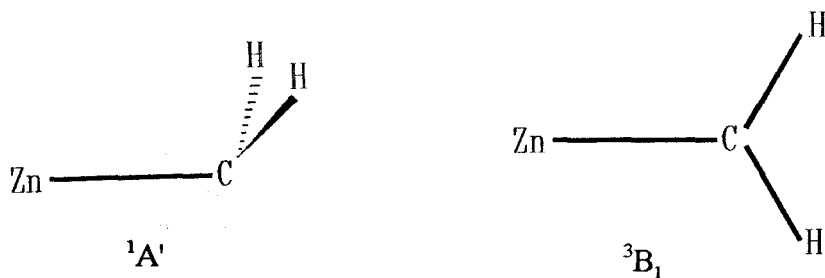


Figura 2.1.

Puede verse que la distancia zinc-carbono varía entre 1.88 y 2.13 Å dependiendo de la especie y del nivel de cálculo utilizado. Estos valores están de acuerdo con los observados experimentalmente en compuestos con enlaces Zn-C como el dimetil zinc, en los que las distancias experimentales para dicho enlace oscilan entre 1.93 y 1.96 Å¹⁰.

Otros cálculos análogos sobre dialquilos de zinc considerando todos los electrones, revelan que el uso general de pseudopotenciales provoca una sobreestimación de las distancias zinc-carbono¹. El mismo efecto es observado cuando se reduce el tamaño de las bases¹¹.

Como se ha adelantado anteriormente, el estado triplete es más estable (11.8 kcal/mol a nivel MP2). Si comparamos los parámetros estructurales para los dos sistemas, obtenidos a un mismo nivel de cálculo, por ejemplo MP2, se observa que son muy similares entre sí, con la excepción del ángulo HCH cuyo valor aparece claramente disminuido en el estado ¹A'. Más adelante se dará una interpretación para este resultado.

Para cada compuesto se observa que los parámetros geométricos obtenidos son similares con la excepción de las distancias C-H y Zn-C que experimentan un cambio de acuerdo con la tendencia bien establecida¹². Así, la distancia C-H aumenta como consecuencia de la disminución de densidad electrónica entre estos átomos. Por su parte, el enlace Zn-C se refuerza, ya que al tratarse de un enlace débil, el efecto de la correlación electrónica se traduce en un aumento de la densidad electrónica entre ellos. Los resultados obtenidos a nivel MC, presentan desviaciones menores en ambos sentidos, como corresponde a correlar específicamente los 4 electrones principales responsables del enlace.

Resulta notorio, no obstante, el aumento que se produce en el ángulo diedro de la especie $^1A'$, que pase de $108-109^\circ$ a 124.6° . Este hecho se debe a que la correlación específica de los 4 electrones considerados provoca una relajación de las interacciones entre la nube electrónica del zinc y el par solitario del carbono, de acuerdo al modelo de enlace que veremos posteriormente.

Con objeto de establecer un modelo de enlace, consideraremos a continuación, la estructura electrónica de las dos especies.

La configuración electrónica del triplete 3B_1 es $[\text{core}]1a_1^2 2a_1^2 1b_1^2 1b_2^2 3a_1^2 4a_1^2 1a_2^2 5a_1^2 2b_1^2 2b_2^2 6a_1^2 3b_2^2 7a_1^2 3b_1^1 8a_1^1$ donde [core] representa los electrones $1s^2 2s^2 2p^2$ del zinc que han sido reemplazados por un pseudopotencial. El diagrama de orbitales moleculares correspondiente se presenta en la figura 2.2. Los orbitales moleculares $4a_1$ y $3b_2$ corresponden a las combinaciones $\sigma_{\text{CH}} + \sigma_{\text{CH}}$ y $\sigma_{\text{CH}} - \sigma_{\text{CH}}$, en las que no participa el centro metálico y poseen una energía muy similar a la que presentaban como fragmentos aislados. La interacción entre el átomo de zinc y el metileno en su estado fundamental (3B_1) podría ser vista formalmente como un enlace σ formado por solapamiento de un sp_z del CH_2 (orbital molecular $3a_1$) y el orbital $4s$ del zinc, siendo pequeña o nula la participación del orbital p_x ($1b_1$) perpendicular al plano molecular.

Como se ve en el diagrama de orbitales, dicha mezcla da lugar a los orbitales $7a_1$ y $8a_1$ del complejo, mientras que el orbital $3b_1$ corresponde prácticamente al orbital $1b_1$ puro del fragmento. Esta interacción corresponde formalmente a un enlace de 3 electrones y 2 centros. Los mapas de densidad electrónica de estos orbitales moleculares se han dibujado en la figura 2.3.

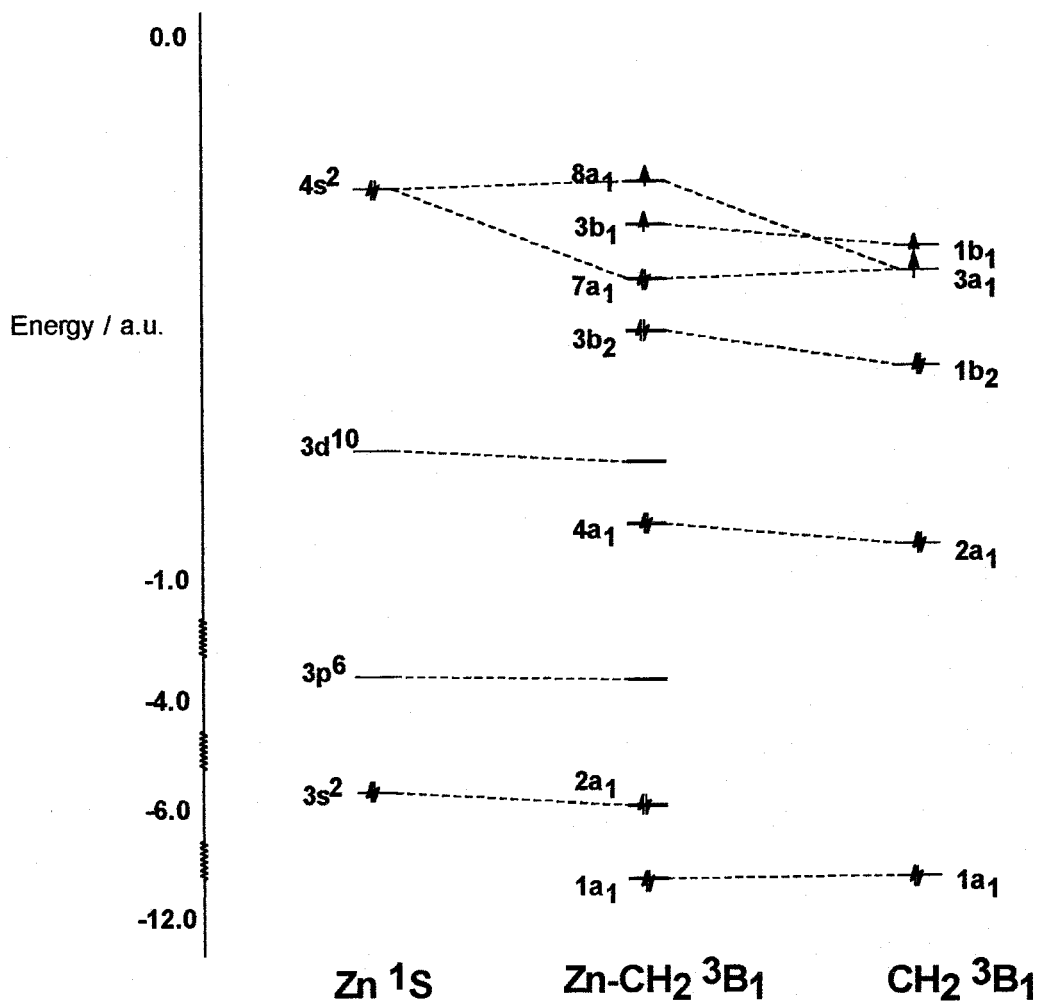
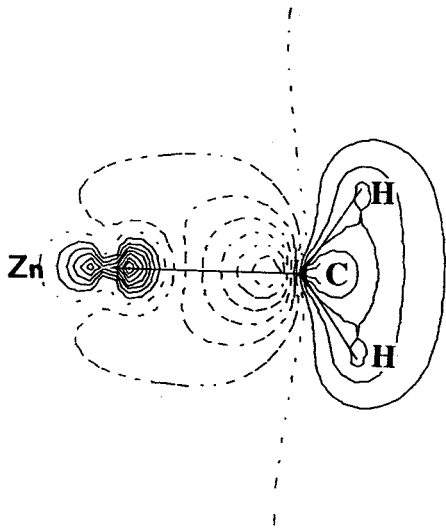
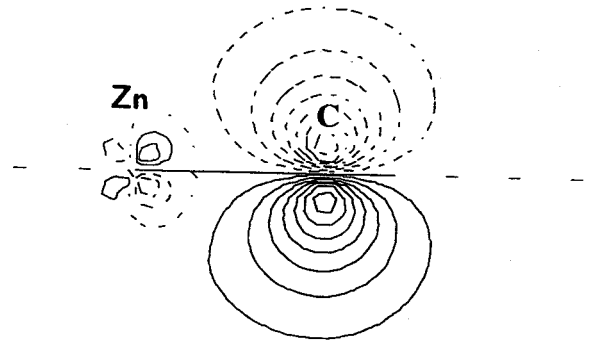


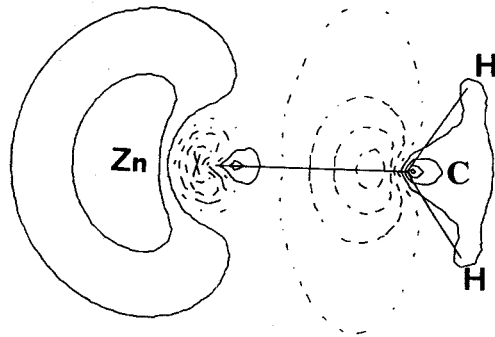
Figura 2.2



O.M. $7a_1$ $\sigma_{\text{Zn-C}}$ plano YZ



O.M. $3b_1$ π_{C} plano XZ



O.M. $8a_1$ sp_2 (C) plano YZ

Figura 2.3

El orbital $7a_1$ (formado fundamentalmente por sp_z de carbono) representaría la situación enlazante mientras que el orbital molecular $8a_1$, con participación mayoritaria de los orbitales atómicos $4s$ y $4p_z$ del zinc, correspondería a una de antienlace con un plano nodal claramente determinado. Por fin, el orbital molecular $3b_1$ corresponde prácticamente al p_x del CH_2 puro como ya se ha señalado.

Según este esquema, el enlace se establece mediante una única interacción de tipo σ entre el orbital sp_z del metileno y el orbital $4s$ del zinc, que incorpora algo de $4p_z$ a fin de mejorar la direccionalidad.

No obstante resulta interesante observar que el orbital molecular $8a_1$ presenta un carácter más difuso y está formado prácticamente de forma exclusiva por la combinación $4s+4p_z$ del zinc, lo cual, en términos localizados, indica que el electrón de no enlace está ocupando la región por encima del átomo de zinc como bien muestra un valor de 0.99 (nivel MC) para la población neta de spin en dicho átomo. Estas ideas sugieren que en la formación del enlace zinc-carbono, el átomo de zinc abre su capa promocionando un electrón del nivel $4s$ al $4p_z$ formándose un híbrido de tipo sp_z , de manera que en realidad la disociación, o lo que es lo mismo, el límite de disociación del $ZnCH_2$ 3B_1 no sería el estado 1S del zinc sino el 1P . Estas proposiciones se pueden comprender mejor a partir de un nuevo diagrama de correlación (figura 2.5.) y del esquema de la figura 2.4.

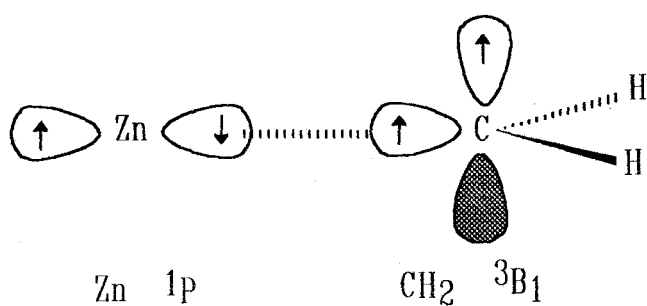


Figura 2.4.

La interacción entre Zn (1S) y CH₂ (3B_1) da una curva repulsiva que cruza la que proviene de la interacción entre Zn (1P) y CH₂ (3B_1). Puesto que en simetría C_{2v}, tanto el primer estado como el que proviene de la componente z del término 1P del zinc, son A₁, el cruzamiento es evitado tal y como se ve en la figura 2.6.

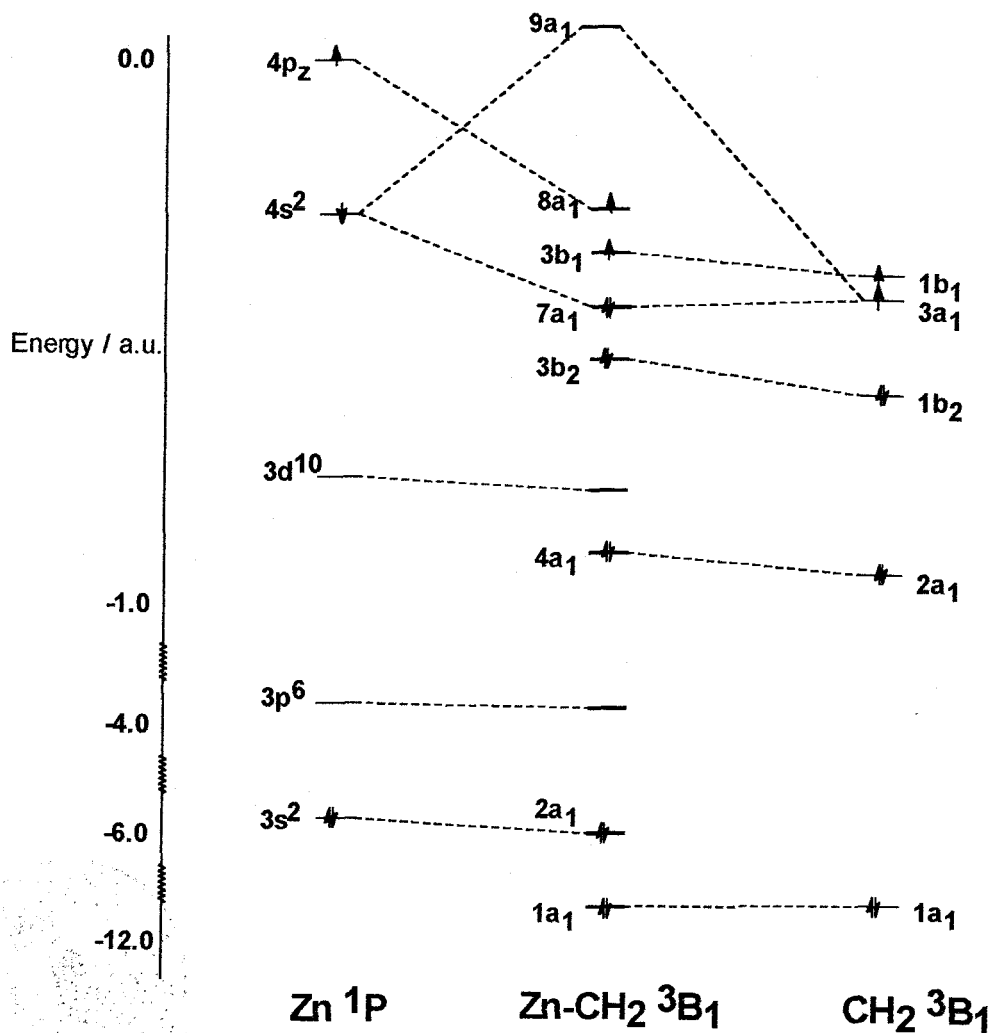


Figura 2.5.

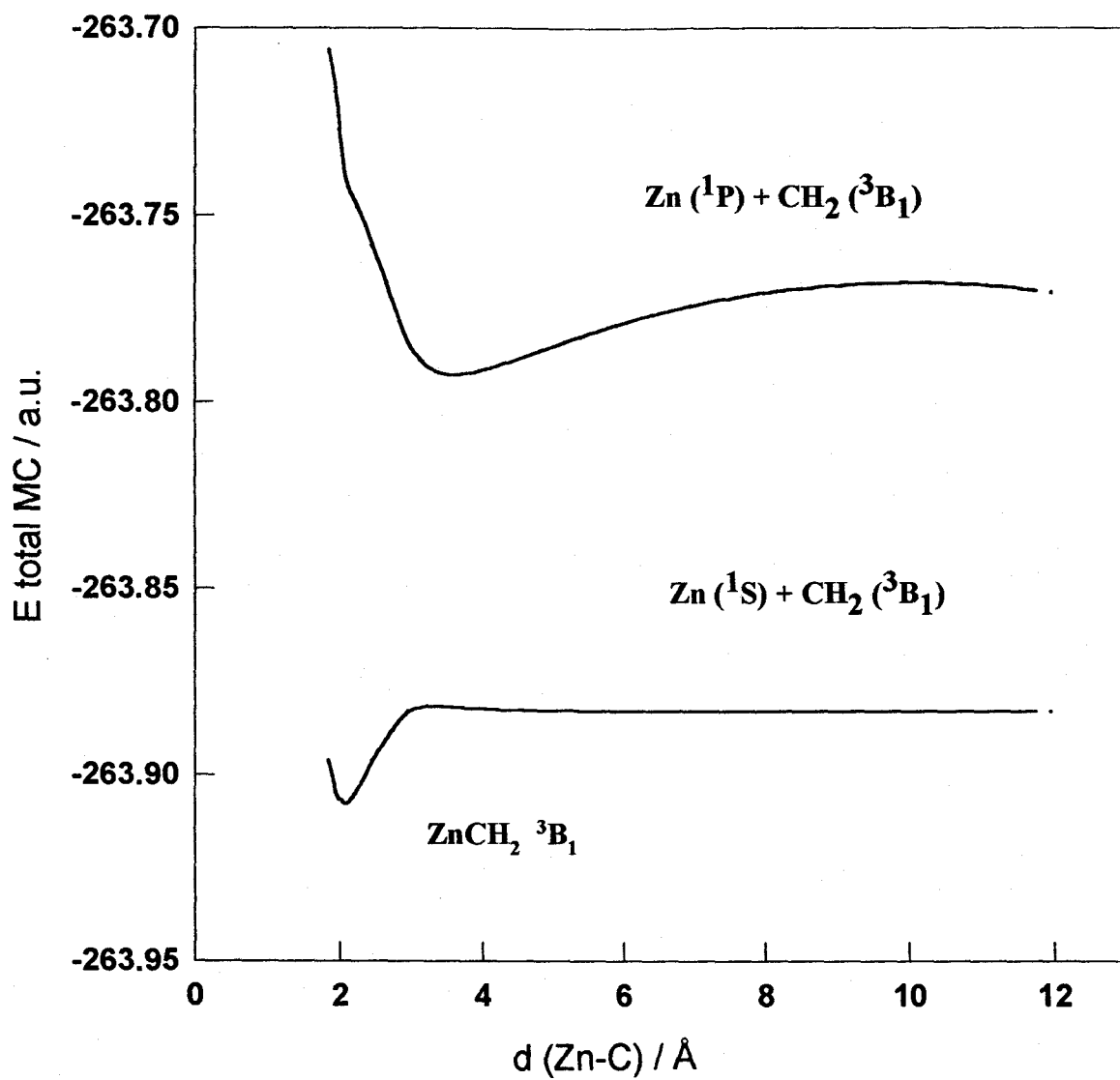


Figura 2.6



Si consideramos ahora la configuración electrónica del carbeno de zinc en su primer estado electrónico excitado, el singlete $^1A'$: $[\text{core}] 1(a')^2 2(a')^2 3(a')^2 1(a'')^2 4(a')^2 5(a')^2 2(a'')^2 6(a')^2 7(a')^2 3(a'')^2 8(a')^2 4(a'')^2 9(a')^2 10(a')^2$, el diagrama de correlación que se obtiene se presenta en la figura 2.7.

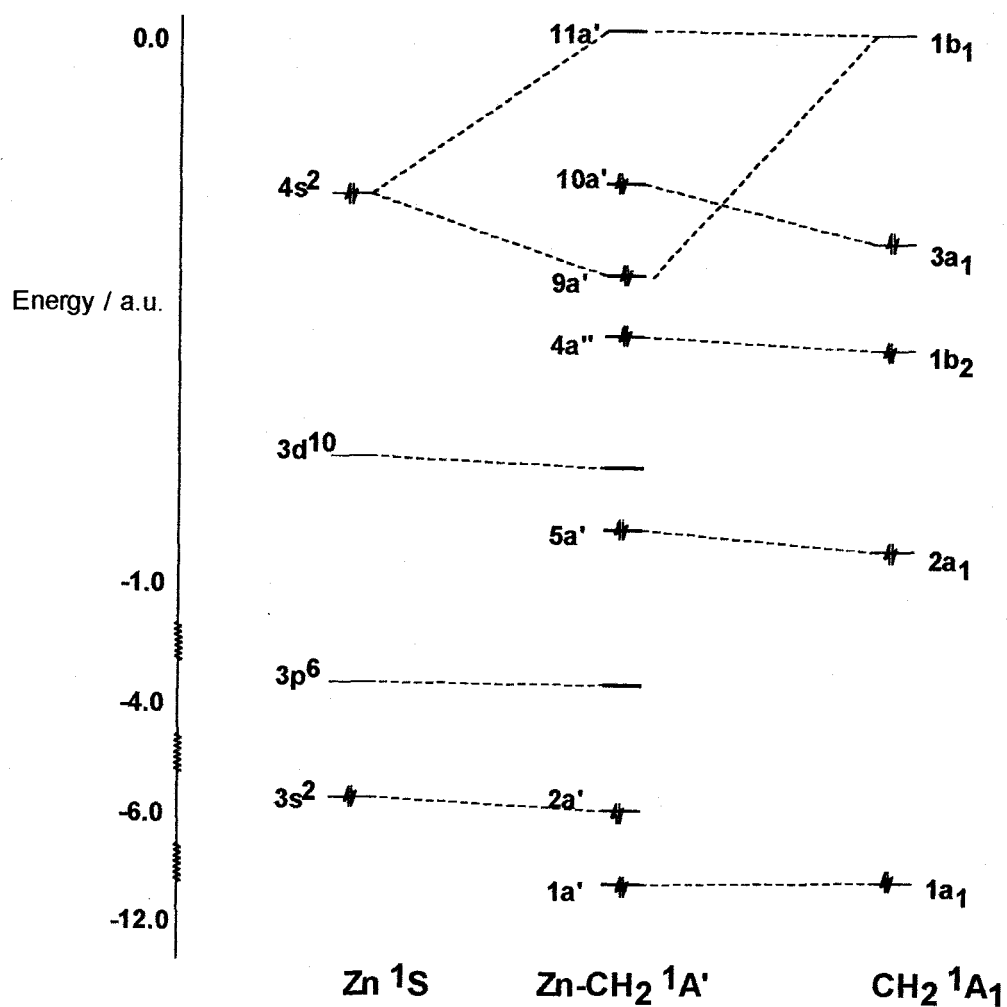


Figura 2.7.

Los orbitales $5a'$ y $4a''$ tienen naturaleza no enlazante respecto a la interacción zinc-carbono y se corresponden con las combinaciones $\sigma_{\text{CH}}+\sigma_{\text{CH}'}$ y $\sigma_{\text{CH}}-\sigma_{\text{CH}'}$ respectivamente. El orbital $9a'$ resulta de una mezcla entre el orbital atómico $4s^2$ del zinc (con cierta participación de sus orbitales p vacíos) y el orbital p ($1b_1$) del metileno. Por su parte, el orbital $10a'$ corresponde prácticamente al sp_o puro del CH_2 . En la figura 2.9 de la página siguiente en la que se representan las densidades electrónicas, puede observarse claramente como se produce el solapamiento del orbital $4s^2$ del zinc con el orbital p vacante del carbeno, para formar el orbital molecular $9a'$, mientras que el orbital $10a'$ muestra una acumulación electrónica hacia fuera del vértice de la pirámide.

En principio podría considerarse una interacción del metileno con el átomo de zinc en que los pares de electrones sp_o y $4s$ estuvieran enfrentados. Esta interacción, formalmente a 4 electrones y 2 centros, sería claramente desfavorable (cálculos a nivel MP2 indican una barrera de inversión geométrica a través de la forma plana de 92.3 kcal/mol), por lo que como hemos visto, se produce una distorsión en el metileno que se puede imaginar como una piramidalización de la forma que se muestra en la figura 2.8.

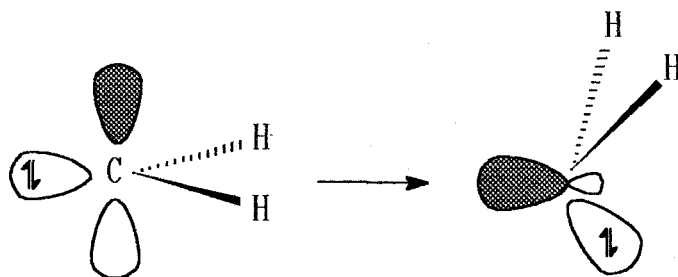
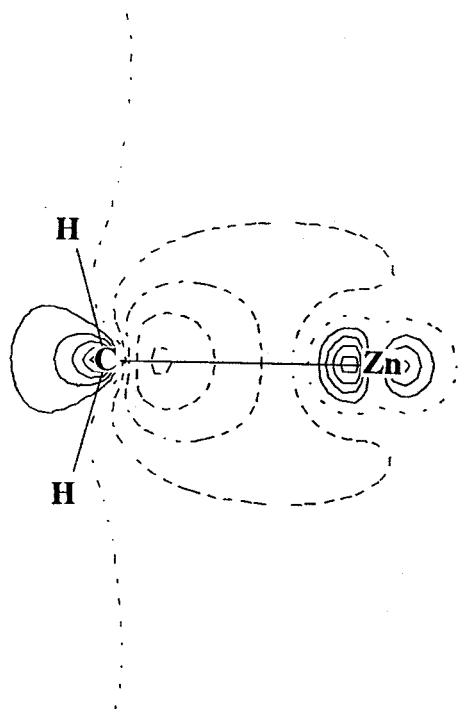
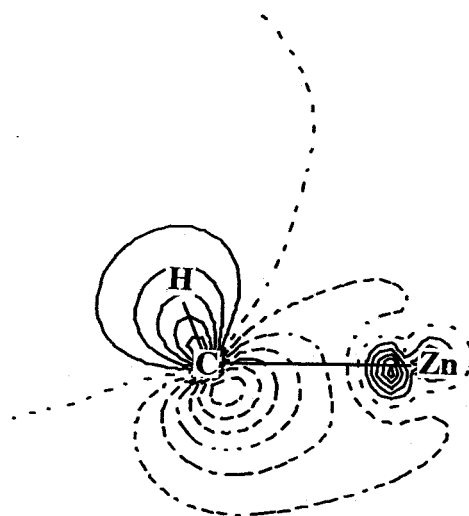


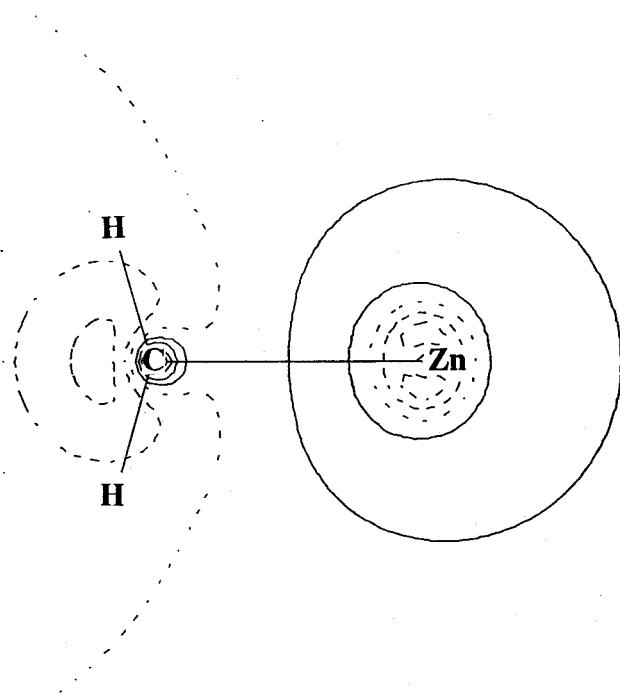
Figura 2.8. Piramidalización del metileno en el estado electrónico 1A_1 .



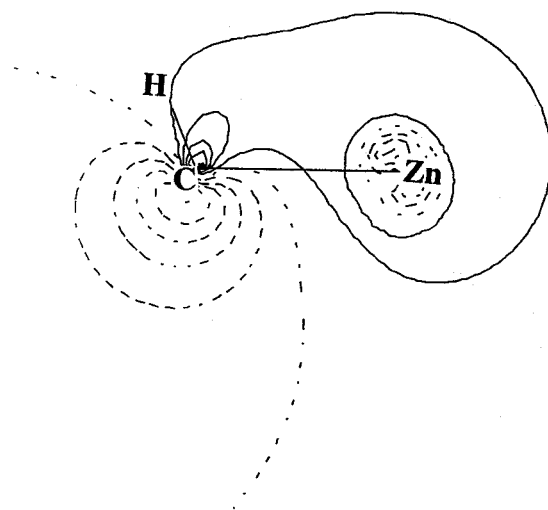
O.M. 9a' σ_{Zn-C} plano YZ



O.M. 9a' σ_{Zn-C} plano XZ



O.M. 10a' par solitario plano YZ



O.M. 10a' par solitario plano XZ

Figura 2.8.

Esta rehibridación de sp^2 a sp^3 en el carbono, permite que el zinc pueda donar el par de electrones al orbital p vacío del metileno, mientras que el par de electrones del orbital sp_σ se transforma en un par de no enlace (figura 2.9).

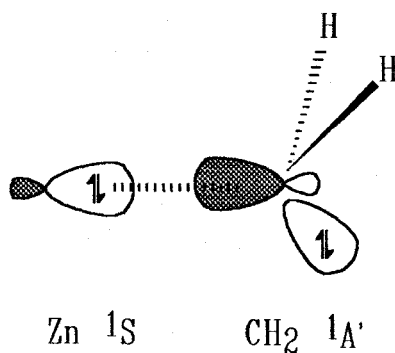


Figura 2.9

Obviamente, el complejo así formado disocia directamente a los fragmentos $Zn\ (^1S)$ y $CH_2\ (^1A_1)$ como se muestra en la curva de disociación de la figura 2.10

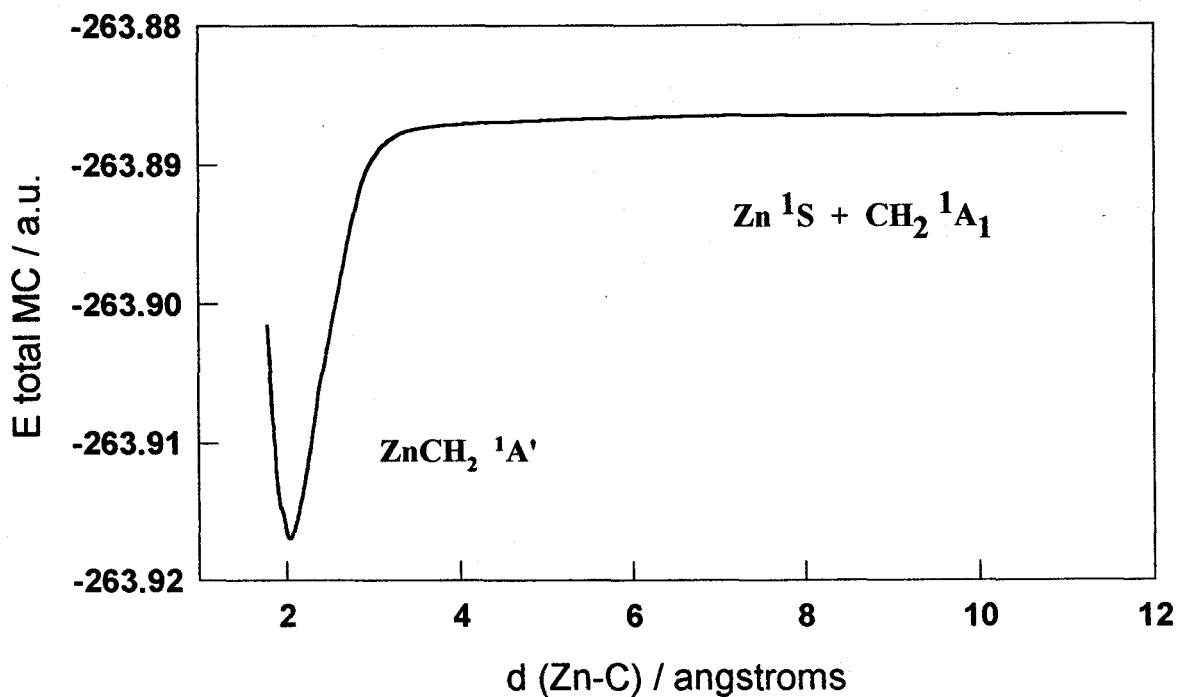


Figura 2.10

Como hemos visto, el mecanismo de enlace entre el átomo de zinc y el metileno resulta ser esencialmente diferente según el carbeno de zinc esté en su forma triplete o singlete. En el primer caso, hay formación de un complejo plano con participación de una configuración excitada del átomo de zinc (estado 1P) que conduce a un apareamiento de electrones con el electrón del orbital sp_σ del metileno. Sin embargo, debido al cruzamiento evitado, la disociación produce $Zn (^1S)$ y $CH_2 (^3B_1)$. En el caso del singlete se produce una distorsión del carbeno que da lugar a una rehibridación de su par sp_σ , que se transforma en un par de no enlace, mientras que hay una donación por parte del zinc al orbital p vacío del CH_2 . La disociación produce $Zn (^1S)$ y $CH_2 (^1A_1)$.

Resulta de interés ahora evaluar qué mecanismo es más eficiente, es decir, en qué caso se forma un enlace más fuerte.

Las distancias calculadas Zn-C próximas a los 2 Å indican la presencia de enlaces simples para las dos especies si se las compara con datos experimentales en los que se establece una relación general entre órdenes de enlace y distancias internucleares para sistemas con uniones metal de transición-carbono algo semejantes a nuestro caso¹³.

Tipo de enlace	Distancia (Angstroms)
Simple	2.2
Doble	1.6
Triple	1.0

La presencia de enlaces simples es apoyada también por los valores próximos a 1 en los órdenes de enlace que se muestran en la tabla 2.2. Puede observarse como el enlace C-H es igual para las dos especies, mientras que la interacción Zn-C se debilita algo en el caso del 3B_1 .

Tabla 2.2. Órdenes de enlace.

Enlace	3B_1		$^1A'$	
	HF	MC	HF	MC
Zn-C	0.84	0.74	0.96	0.98
C-H	0.95	0.96	0.95	0.96

Las energías de disociación del enlace zinc-carbono muestran un valor máximo de 37.2 kcal/mol a nivel MP2 en el caso del $^1A'$ y 28.8 kcal/mol para la especie 3B_1 . No se han encontrado valores experimentales para estos sistemas, pero se pueden comparar con las correspondientes al Zn-CH₃ y al CH₃-Zn-CH₃ que valen 19.4 y 70.6 kcal/mol, respectivamente¹⁴.

La mayor electronegatividad del carbono respecto del hidrógeno y del zinc, hace que sea el primero el que porte una mayor carga negativa tal y como indican las poblaciones de Mulliken de la siguiente tabla.

Tabla 2.3. Poblaciones Mülliken.

Átomo	3B_1			$^1A'$		
	HF	MC	MP2	RHF	MC	MP2
Zn	0.35	0.30	0.30	0.27	0.33	0.38
C	-0.59	-0.54	-0.56	-0.52	-0.55	-0.60
H	0.12	0.12	0.13	0.13	0.11	0.11

La incorporación de la correlación electrónica permite una acentuación de la tendencia general del sistema en cuanto a la polarización de la carga, de manera que puede observarse cómo aumenta la donación electrónica desde el metal al mejorar el nivel de cálculo.

Los valores para las poblaciones tan similares en los dos estados vuelven a indicar que los enlaces implicados son parecidos, resultando quizá un enlace Zn-C más fuerte en el singlete, ya que en el triplete es necesario gastar parte de la energía de enlace en promocionar un electrón desde el nivel s hasta el p del zinc.

ANALISIS VIBRACIONAL

El carbeno de zinc en estado 3B_1 , así como otros sistemas deuterados y con carbono-13, han sido obtenidos en matriz aislada y caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojos con transformadas de Fourier (f.t.i.r.) por Chang y col.¹⁵, mientras que el singlete aún no ha sido aislado.

Clasificando las frecuencias de vibración de acuerdo con el criterio establecido por Mulliken¹⁶ podemos construir las siguientes tablas, en las que se especifican los valores para dichas frecuencias IR en cm^{-1} y sus correspondientes intensidades en km/mol , así como sus asignaciones con las vibraciones moleculares. Las tablas 2.4 y 2.5 presentan los resultados obtenidos a distintos niveles para el triplete y singlete, respectivamente, mientras que la tabla 2.6 muestra los valores experimentales y los calculados a nivel UMP2 para distintas especies sustituidas del carbeno de zinc 3B_1 .

Tabla 2.4. Estado X^3B_1 .

		HF (Schaeffer)		HF		MC		MP2		exp.	
simetría		Frec.	Int.	Frec.	Int.	Frec.	Int.	Frec.	Int.	Frec.	Descripción
a_1	ω_1	3227	42	3257	61	3282	45	3198	23	2956	C-H sim.
	ω_2	1475	5	1440	31	1452	35	1404	9	1341	CH ₂ scissor
	ω_3	621	84	620	79	637	83	637	82	525	Zn-C stretch
b_1	ω_4	562	42	507	21	478	17	548	30	514	CH ₂ wag
b_2	ω_5	3315	20	3349	22	3379	19	3313	9	3047	C-H asim.
	ω_6	569	6	567	4	561	17	570	3	544	CH ₂ rock

Tabla 2.5. Estado $^1A'$.

		HF		MC		MP2		
Simetría		Frec.	Int.	Frec.	Int.	Frec.	Int.	Descripción
a'	ω_1	3165	48	3194	66	3011	33	C-H sim.
	ω_2	1488	9	1496	5	1382	18	CH ₂ scissor
	ω_3	749	694	669	187	777	209	CH ₂ wag
	ω_4	275	35	472	2	546	7	Zn-C stretch
a''	ω_5	3242	27	3270	36	3116	31	C-H asim.
	ω_6	667	57	650	17	704	33	CH ₂ rock

Tabla 2.6. Estado 3B_1 .

		Zn ¹³ CH ₂		ZnCHD		ZnCD ₂		
Sim.		exp.	mp2	exp.	mp2	exp.	mp2	Descrip.
a_1	ω_1	2953	3193	2220	2384	2166	2316	C-H sim.
	ω_2	1332	1398	-	1245	1010	1045	CH ₂ scissor
	ω_3	497	533	511	548	472	515	Zn-C stretch
b_1	ω_4	3035	3300	3003	3260	-	2461	C-H asim.
	ω_5	541	567	445	468	412	430	CH ₂ rock
b_2	ω_6	516	632	470	573	419	499	CH ₂ wag

Los valores calculados se aproximan bastante bien a los obtenidos experimentalmente por Chang para el caso de los tripletes. Estas frecuencias son muy similares a las obtenidas experimentalmente para el etileno, en el que las tensiones simétrica y antisimétrica valen 3102 y 3026 cm^{-1} respectivamente, y la frecuencia *scissor* toma un valor de 1342 cm^{-1} ¹⁷.

Se dispone de valores experimentales correspondientes al sistema H-Zn-CH₃ para el que Billups y col.¹⁸ dan una tensión Zn-C de 447.1 cm^{-1} , dos frecuencias de vibración del grupo CH₃ con valores 1069.5 y 689.1 cm^{-1} , que presumiblemente podríamos asignar a los movimientos de *scissor* y de *rock*, respectivamente, y por último, una tensión H-Zn de 1845.8 cm^{-1} . No obstante, nuestros valores para la vibración de *stretch* Zn-C (525 y 546 cm^{-1} para el triplete y el singlete, respectivamente), son más acordes a los 511 cm^{-1} obtenidos por Butler¹⁹ de forma experimental para el dimetil-zinc.

En cuanto a las constantes de fuerza asociadas a estas vibraciones (tabla 2.7), podemos destacar el hecho ya mencionado de la similitud entre los enlaces Zn-C para los dos estados, resultando ser ligeramente más débil en el caso del triplete.

Tabla 2.7. Constantes de fuerza en mdy \ddot{A} .

	3B_1			$^1A'$			Descripción
	HF	MC	MP2	HF	MC	MP2	
f_{11}	1.75	1.56	2.04	0.53	1.52	2.10	Zn-C stretch
f_{22}	6.02	6.12	5.80	5.63	5.75	-	C-H sim.
f_{33}	0.50	0.50	0.47	1.28	0.87	-	CH ₂ scissor
f_{44}	0.12	0.13	0.19	0.72	0.36	-	CH ₂ wag
f_{55}	5.98	6.08	5.85	5.65	5.73	-	C-H asim.
f_{66}	0.19	0.18	0.13	0.30	0.27	-	CH ₂ rock

Atendiendo a los espectros IR experimentales obtenidos por Chang y col.²⁰ para otras especies M-CH₂ siendo M un metal de la primera serie de transición (tabla 2.7.) y CH₂ en su estado fundamental 3B_1 , cálculos teóricos de Sangler y col.²¹, Rappe y Goddard²², Brooks y Schaeffer²³ indican que el enlace σ metal-carbono es bastante covalente presentando una pequeña carga parcial negativa sobre el carbono metilénico, mientras que la interacción de tipo π es bastante débil debido al pequeño solapamiento entre el orbital d metálico y el orbital p del carbono metilénico. Por tanto, el doble enlace sugerido para estas especies es dominado principalmente por la interacción σ que aporta un fuerte carácter covalente.

Tabla 2.7.

Modo vibracional	CrCH ₂	MnCH ₂	FeCH ₂	CoCH ₂	NiCH ₂	CuCH ₂	ZnCH ₂
C-H sim.	2907.4	2864.3	2941.6	2918.0	2917.1	2960.7	2956.1
CH ₂ scissor	-	-	-	1327.0	1328.5	1344.9	1341.5
M-C stretch	567.0	521.9	623.9	655.4	696.2	614.0	513.7
C-H asim	2966.7	-	3011.5	2979.7	2973.2	3034.7	3047.2
CH ₂ rock	450.3	-	452.0	587.5	586.7	-	543.8
CH ₂ wag	687.7	-	700.3	757.4	791.9	526.0	524.8

Cabe destacar que la tensión M-C varía regularmente de metal a metal con la energía de promoción atómica $3d^n 4s^2 \rightarrow 3d^{n+1} 4s^1$, o $4s^2 \rightarrow 4s^1 4p^1$. Así, por ejemplo el enlace más fuerte sería el correspondiente al NiCH₂, ya que en éste es donde dicha energía se hace menor debido a la configuración electrónica del níquel ($3d^8 4s^2$) donde la capa d está casi llena. Por otra parte, la interacción más débil se da en el carbeno de zinc, pues como ya hemos tenido ocasión de comentar, al estar la capa d completa es necesaria la excitación de un electrón 4s al orbital 4p con un mayor aporte energético. La tensión M-C resultante es muy parecida a la del MnCH₂, pues la configuración de capa d semillena en el manganeso ($d^5 s^2$) obliga a excitar igualmente al electrón hasta la capa 4p. Cálculos de la energía de disociación del enlace Ni-C indican un valor de 65 kcal/mol, de las que ~12 kcal/mol corresponderían a la interacción de tipo π .

3. ZnSnH₂

La sustitución del átomo de carbono en los carbenos anteriores por un átomo de estaño, o lo que es lo mismo, la interacción entre el zinc en su estado fundamental ¹S con el SnH₂ en sus dos estados ¹A₁ y ³B₁, conduce a dos especies muy similares. La optimización de geometría de éstas, nos lleva de la misma forma a una estructura plana de simetría C_{2v} para la especie ³B₁ y a una estructura distorsionada de estado electrónico ¹A'. Los parámetros de estas geometrías son presentados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Geometrías optimizadas a distintos niveles. Distancias en Å, ángulos en grados y energías totales en a.u.

Estado	Coordenada Interna	HF	MC	MP2
¹ A'	d(ZnSn)	3.0617	3.1074	2.7747
	d(SnH)	1.7607	1.7618	1.7721
	α(HSnH)	92.1	92.0	90.9
	α(ZnSnH)	84.5	84.1	79.5
	diedro	84.3	83.9	79.1
E total		-229.34682	-229.38559	-229.85934
³ B ₁	d(ZnSn)	2.6733	2.7518	2.6141
	d(SnH)	1.7004	1.7013	1.6978
	α(HSnH)	109.7	110.7	111.0
	E total		-229.33946	-229.35615

Hasta el momento no ha sido caracterizado experimentalmente ninguno de estos estannilenos, sin embargo, la distancia zinc–estaño varía entre 2.61 y 2.77 Å a nivel MP2 lo que muestra buena similitud con valores experimentales para enlaces simples molibdeno–estaño, si se tiene en cuenta que el volumen del zinc es ligeramente inferior al del molibdeno²⁴.

En el caso del singlete se observa que el tamaño mayor del estaño frente al zinc evita las repulsiones que aparecían en el análogo carbénico, permitiendo de esta forma que sea el par de electrones solitario del estaño, el factor que gobierne la geometría del sistema, provocando con su alejamiento para evitar las repulsiones interelectrónicas, un acercamiento del plano que contiene a los átomos de H y al Sn hacia el enlace Zn-Sn. Este efecto puede ser también facilitado por la mayor electronegatividad de los hidrógenos respecto del estaño que los lleva a buscar más densidad electrónica en las cercanías del enlace Zn-Sn.

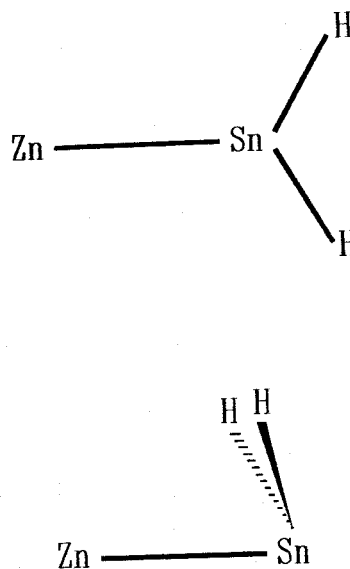


Figura 3.1. Geometrías optimizadas a nivel MP2 para ZnSnH_2 en los estados $^3\text{B}_1$ (arriba) y $^1\text{A}'$ (abajo).

En cuanto al ángulo HSnH , se hace inferior al correspondiente en el carbeno, debido a que los orbitales p del estaño son más difusos y en consecuencia, el híbrido sp^2 presenta un mayor carácter s que p²⁵. Este efecto, de acuerdo a la regla de Bent, es similar al que se observa en las amidas en las que dicho ángulo va decreciendo conforme el átomo central del grupo 14 es más pesado²⁶.

Como ocurría en los carbenos, la estabilidad relativa de los dos estados del complejo, viene marcada por el ligando y no por el átomo metálico como se acostumbra a observar en otros compuestos. Por tanto, ahora, debido a que el estado $^1\text{A}'_1$ del SnH_2 está a 18.6 kcal/mol (a nivel MP2) por debajo del correspondiente $^3\text{B}_1$, tenemos también que el estado fundamental del complejo ZnSnH_2 es el estado $^1\text{A}'$ (16.1 kcal/mol más estable que el estado $^3\text{B}_1$, a nivel MP2).

La barrera de inversión geométrica se sitúa en 80 kcal/mol (considerando la energía de correlación perturbativa de segundo orden), valor algo inferior al que se obtenía para los carbenos análogos.

De nuevo, y con objeto de establecer los modelos de enlace de estos compuestos se estudian en primer lugar los diagramas de correlación de orbitales.

La función de onda que describe el estado electrónico 3B_1 es [core] $1a_1 1b_2 1b_1 2a_1 3a_1 1a_2 4a_1 2b_1 2b_2 5a_1 3b_2 6a_1 7a_1 3b_1$, en la que todos los orbitales moleculares están doblemente ocupados, excepto el $7a_1$ y el $3b_1$ en los que se alojan los dos electrones desapareados. El diagrama de correlación puede verse en la figura 3.2.

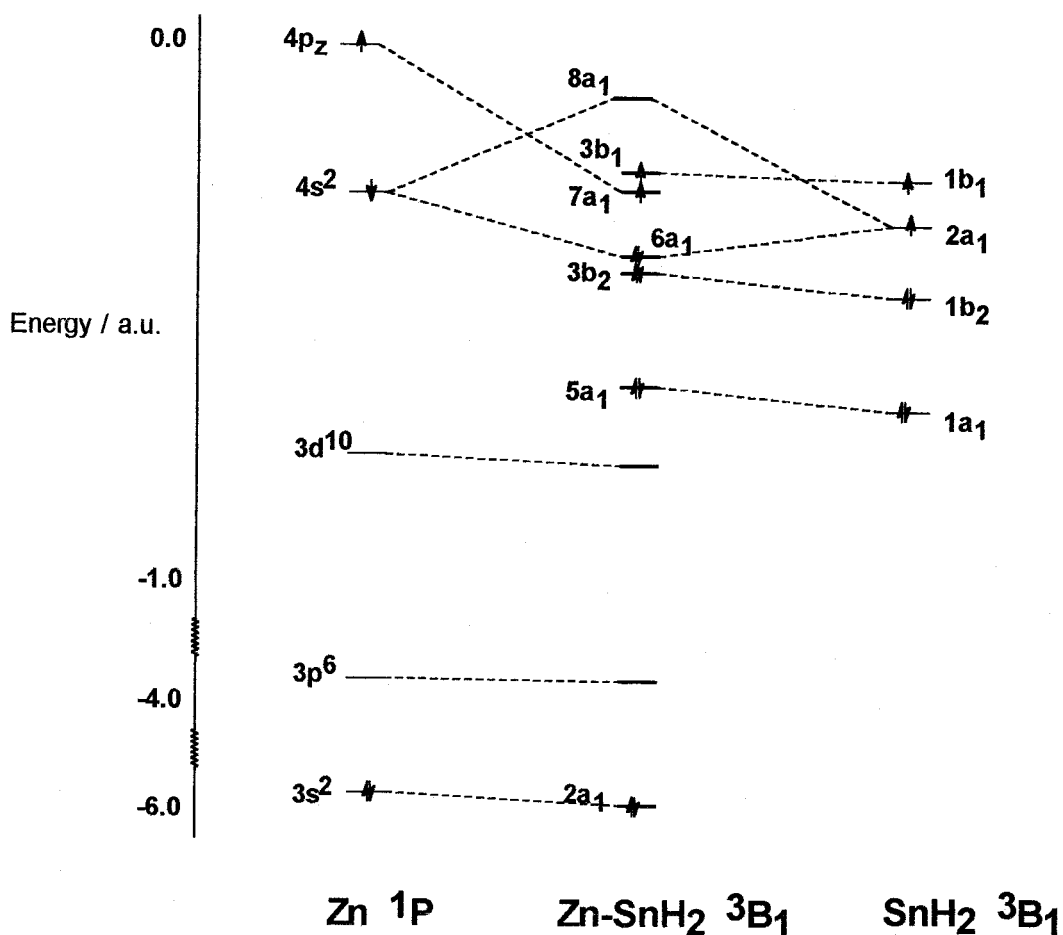


Figura 3.2

Las combinaciones simétrica y antisimétrica de los enlaces σ_{SnH} y σ_{SnH} están representadas en los orbitales moleculares $5a_1$ y $3b_2$ respectivamente.

Los orbitales $6a_1$ y $7a_1$ podrían ser vistos inicialmente como orbitales moleculares de enlace y de antienlace, respectivamente, sin embargo la situación es similar a la del carbeno análogo, y la población neta de spin indica también un electrón desapareado sobre el átomo de zinc. Así, un estudio más detallado sugiere la excitación de un electrón s del zinc hasta el orbital $4p_z$ donde queda confinado y da lugar al orbital molecular $7a_1$ como muestra el correspondiente mapa de densidad electrónica (figura 3.4). El orbital $6a_1$ corresponde a la interacción directa del electrón 4s del zinc con el situado en el híbrido sp_2 del estannileno ($2a_1$) como se puede ver en la figura 3.3.

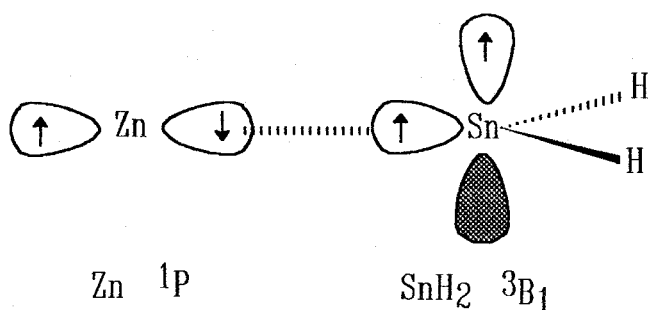
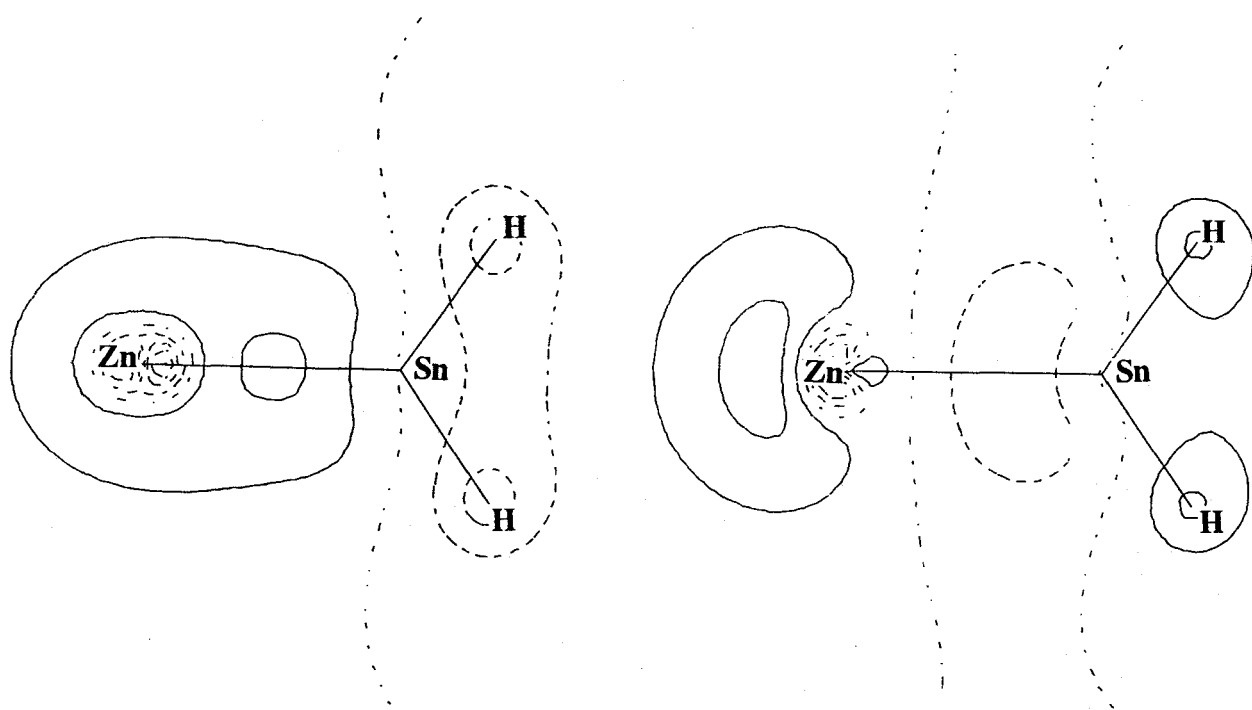


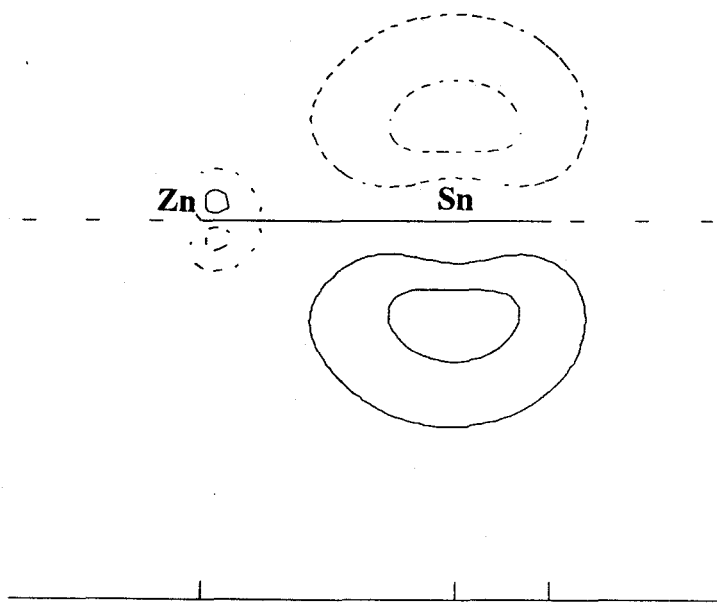
Figura 3.3

Por otra parte, el orbital p_y de la capa de valencia del estaño, forma por sí solo el orbital molecular $3b_1$ que es el HOMO del sistema, situándose por encima del orbital $7a_1$ a diferencia del sistema carbénico. Aunque esta inversión de orbitales moleculares no influye en el estado electrónico del sistema, pues ambos son 3B_1 , sí afectará decisivamente a las propiedades espectroscópicas.



O.M. $6a_1$ σ_{Zn-Sn} plano YZ

O.M. $7a_1$ sp_z (Zn) plano YZ



O.M. $3b_1$ π_{Sn} plano XZ

Figura 3.4

Por otra parte, la configuración electrónica para el estado fundamental del ZnSnH_2 (el singlete $^1A'$) es $[\text{core}] 1a'2a'1a''3a'4a'2a''5a'6a'3a''7a'4a''8a'9a'$ donde todos los orbitales están doblemente ocupados. El diagrama de correlación, muy similar al del carbeno análogo, se presenta en la figura 3.5.

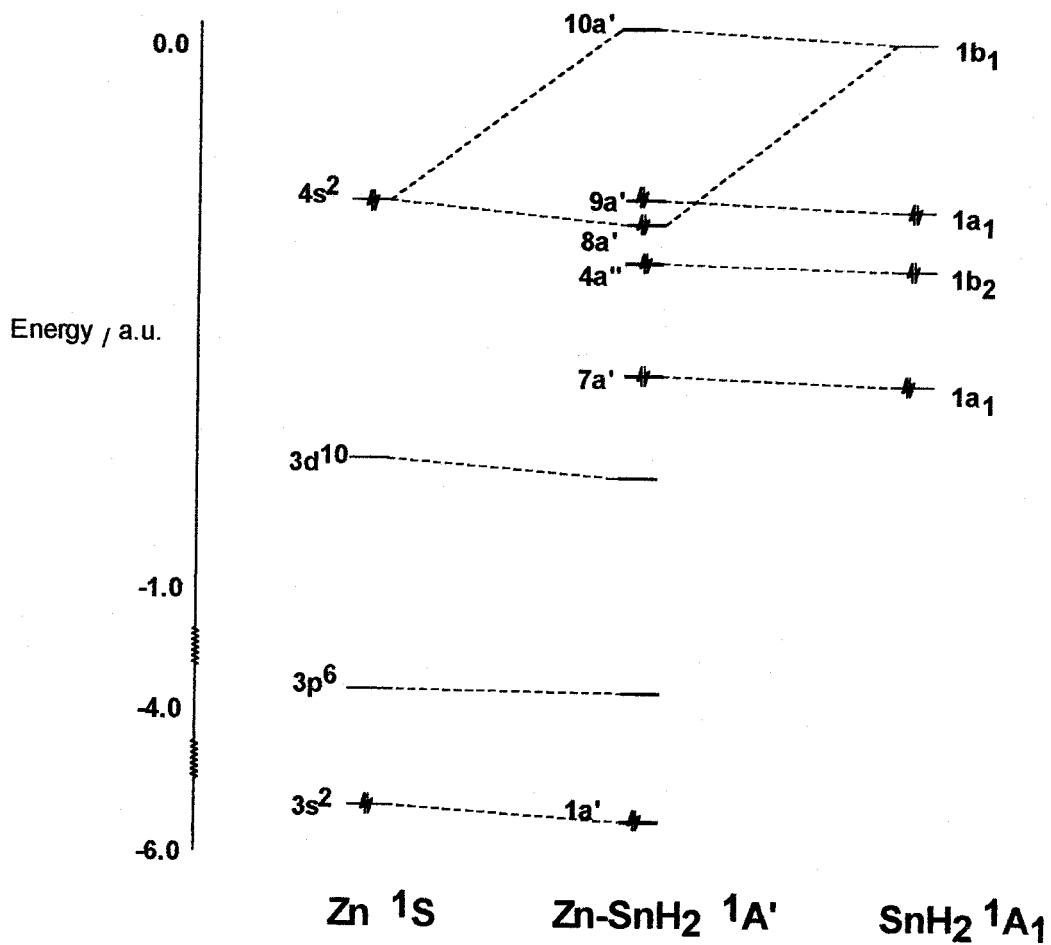


Figura 3.5

Los orbitales moleculares $7a'$ y $4a''$ corresponden a las combinaciones simétricas y antisimétricas de los enlaces Sn–H respectivamente.

El orbital $8a'$ se atribuye al enlace $\sigma_{\text{Zn-Sn}}$, formado por la donación electrónica desde el orbital atómico $4s^2$ del zinc al orbital p vacante del estaño, que debido a la distorsión de la molécula, el solapamiento no es muy efectivo como puede verse en el correspondiente mapa de densidad electrónica (figura 3.7.) y también se esquematiza en la figura 3.6. Esto determinará que la interacción Zn–Sn sea más débil que para el caso del carbeno análogo como tendremos ocasión de comprobar más adelante.

El orbital $9a'$ de tipo π , aloja un par de electrones de no enlace correspondiente al átomo de estaño ocupando una gran región espacial.

Por tanto, la unión entre el zinc y el estaño se establece mediante un enlace similar al que presentaba el análogo carbénico: una donación electrónica de tipo σ desde el centro metálico hasta el átomo de estaño.

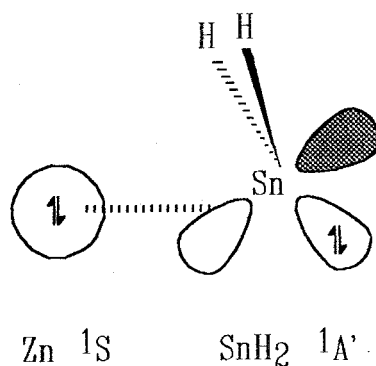


Figura 3.6

De la disociación de las dos especies resultan los fragmentos Zn (1S) y SnH₂ (1A_1) directamente para el complejo singlete (figura 3.8), mientras que para el triplete nos volvemos a enfrentar a un cruce evitado de estados, en el que tenemos como productos de la disociación Zn (1S) y SnH₂ (3B_1) y Zn (2P) más SnH₂ (3B_1) (figura 3.9).

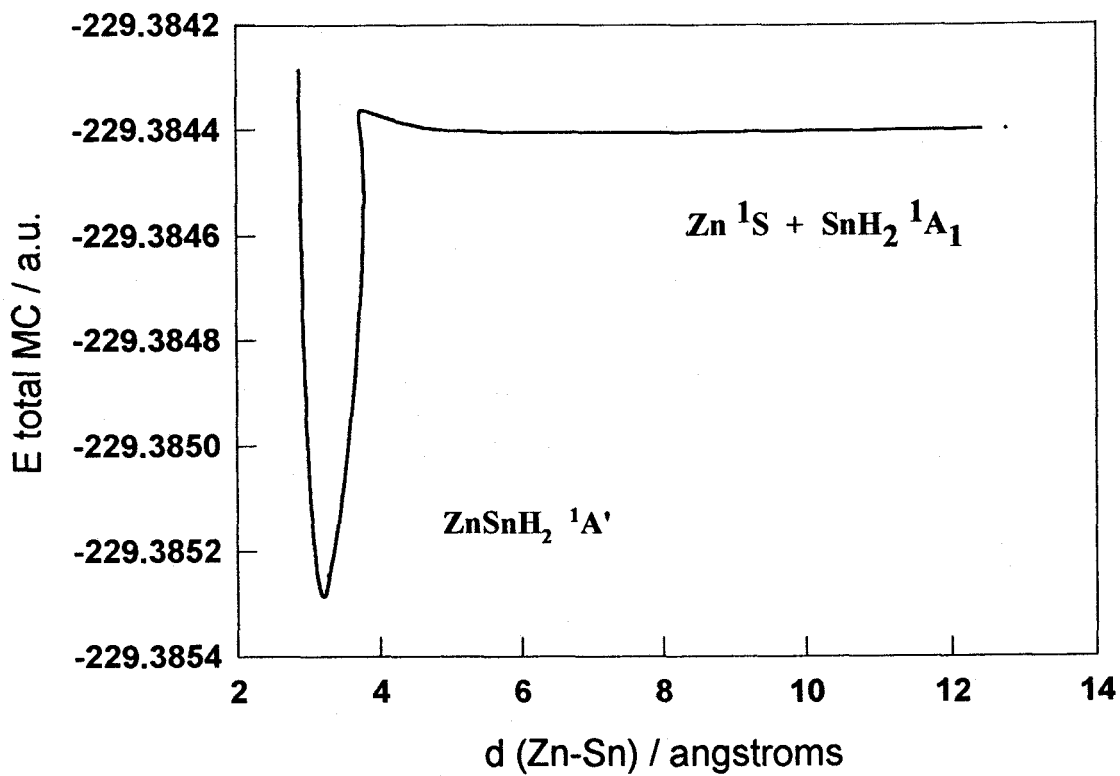


Figura 3.8

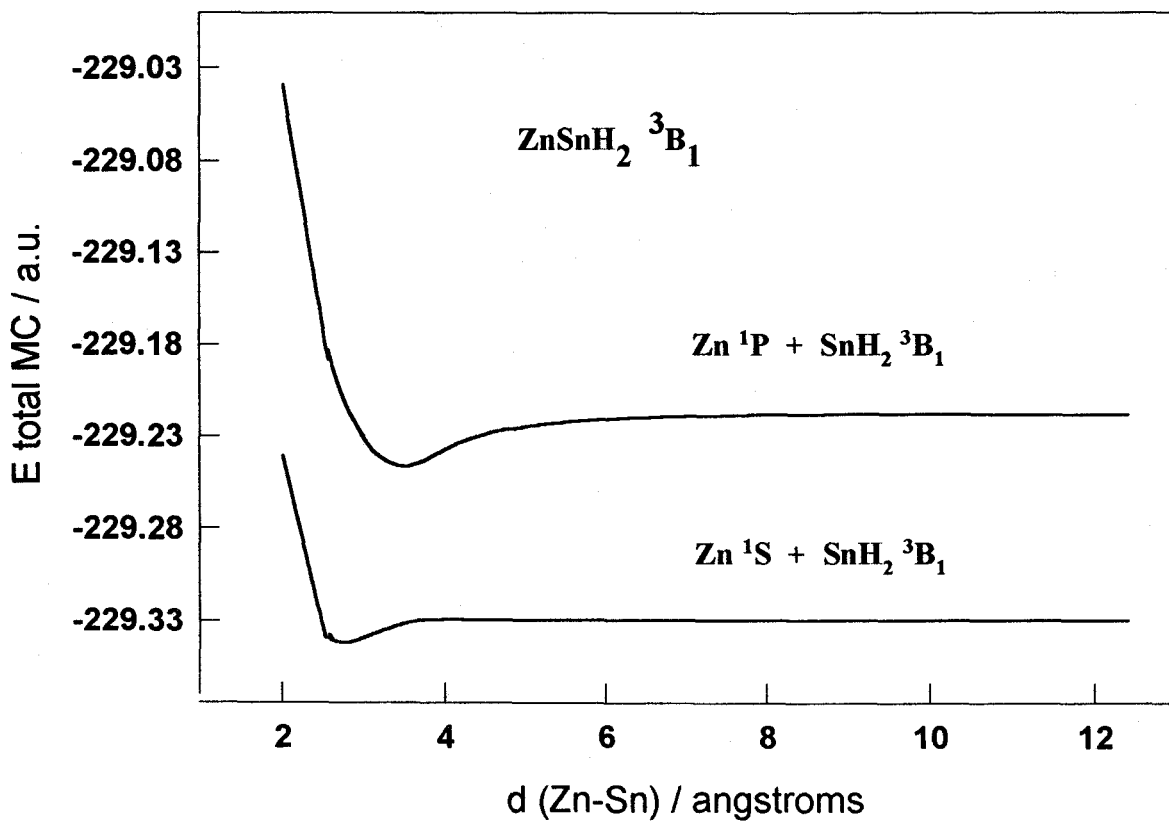
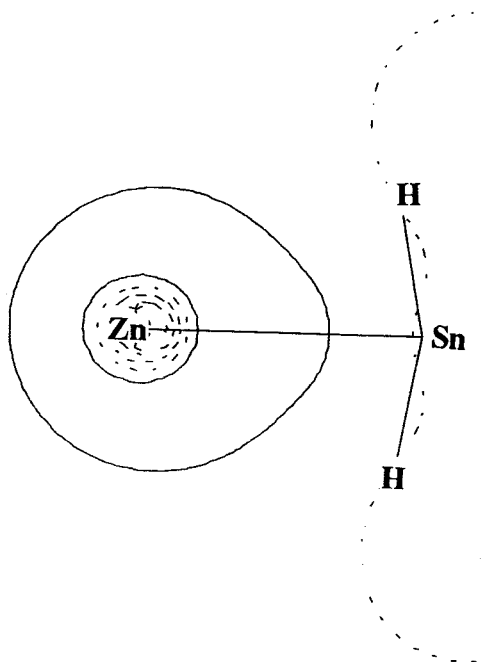
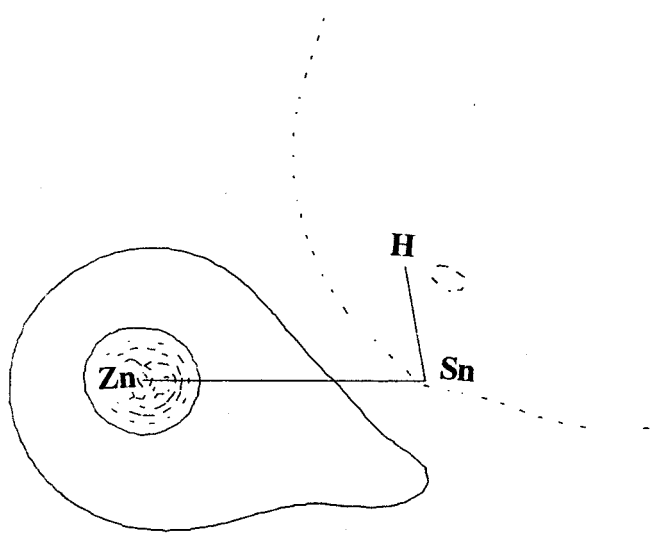


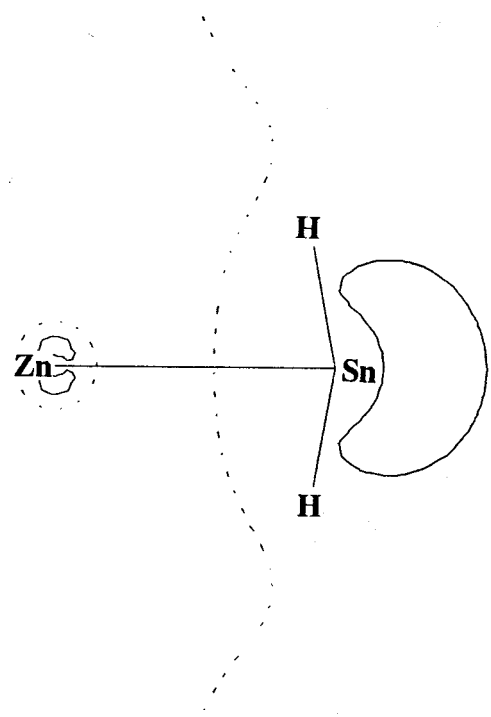
Figura 3.9



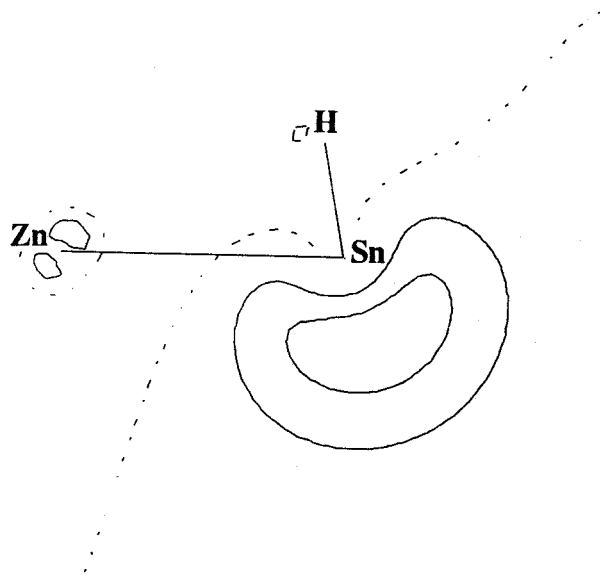
O.M. 8a' σ_{Zn-Sn} plano YZ



O.M. 8a' σ_{Zn-Sn} plano XZ



O.M. 9a' par solitario plano YZ



O.M. 9a' par solitario plano XZ

Figura 3.7

Si comparamos las distancias de los enlaces Zn–Sn calculadas a nivel MP2 (2.61 y 2.77 Å para el triplete y el singlete respectivamente) con otras distancias experimentales para compuestos con enlaces simples metal de transición–estaño en los que los volúmenes de los átomos metálicos son comparables con el zinc, se observa que son muy similares. Así, por ejemplo, las distancias Pd–Sn oscilan entre 2.56 y 2.71 Å²⁷ y en el caso de Nb–Sn entre 2.76 y 2.82 Å²⁸.

Los órdenes de enlace calculados presentados en la tabla 3.2 indican la presencia de una interacción Zn–Sn más débil para el caso del singlete que del triplete, resultando en ambos casos valores inferiores a 1. También las energías de disociación MP2 con valores de 7.8 y 10.3 kcal/mol para singlete y triplete respectivamente, dan prueba de estos hechos.

Tabla 3.2. Órdenes de enlace.

Enlace	³ B ₁		¹ A'	
	HF	MC	HF	MC
Zn–Sn	0.82	0.57	0.27	0.21
Sn–H	0.91	0.89	0.86	0.86

La tabla 3.3 muestra un análisis de poblaciones de Mülliken que refleja una donación electrónica desde el zinc prácticamente nula, según cabía esperar de la debilidad de estas interacciones, y también, una inversión en las electronegatividades de manera que es ahora el hidrógeno el que acapara parte de la carga negativa del estaño.

Tabla 3.3. Poblaciones Mülliken.

Átomo	3B_1			$^1A'$		
	HF	MC	MP2	HF	MC	MP2
Zn	0.10	0.04	0.01	0.04	0.02	0.01
Sn	0.28	0.33	0.34	0.55	0.56	0.52
H	-0.18	-0.18	-0.17	-0.29	-0.29	-0.27

ANALISIS VIBRACIONAL

Por el momento, no se han aislado ni caracterizado ninguno de los estannilenos de zinc considerados, así que los resultados que se presentan en las tablas siguientes no pueden ser contrastadas experimentalmente.

Tabla 3.4. Frecuencias de vibración IR (cm⁻¹) e intensidades (km/mol) para ZnSnH₂

		HF		MC		MP2		
Simetría		Frec.	Int.	Frec.	Int.	Frec.	Int.	Descripción
³B₁								
a₁	ω_1	1960	331	1950	294	1909	276	Sn-H sim.
	ω_2	766	342	760	324	751	289	SnH ₂ scissor
	ω_3	176	7	139	1	183	6	stretch Zn-Sn
b₁	ω_4	74	3	143	1	84	6	SnH ₂ wag
b₂	ω_5	1960	352	1959	377	1931	310	Sn-H asim.
	ω_6	244	21	204	13	252	19	SnH ₂ rock
¹A'								
a'	ω_1	1786	501	1785	522	1702	470	Sn-H sim.
	ω_2	880	153	886	153	809	138	SnH ₂ scissor
	ω_3	299	34	298	35	262	60	SnH ₂ wag
	ω_4	68	4	55	4	111	0.05	stretch Zn-Sn
a''	ω_5	1768	591	1768	607	1698	517	Sn-H asim.
	ω_6	298	7	298	4	275	7	SnH ₂ rock

No obstante, podemos comparar las frecuencias de vibración para los enlaces Zn–Sn que nos interesan con las obtenidas experimentalmente para otros compuestos que incorporan enlaces simples Zn–Sn a sus estructuras, y cuyos valores oscilan entre 195 y 211 cm^{-1} ²⁹, lo que concuerda muy bien con nuestros resultados, especialmente para el caso del triplete en el que el enlace es más fuerte y nuestra frecuencia a nivel MP2 llega a valer 183 cm^{-1} .

Tabla 3.5. Constantes de fuerza en $\text{mdyn}/\text{Å}$.

	${}^3\text{B}_1$			${}^1\text{A}'$			Descripción
	HF	MC	MP2	HF	MC	MP2	
f_{11}	0.77	0.49	0.84	0.12	0.08	0.32	Zn–Sn stretch
f_{22}	2.27	2.24	2.15	1.88	1.88	–	Sn–H sim.
f_{33}	0.38	0.37	–0.06	2.67	2.70	–	SnH ₂ scissor
f_{44}	0.01	0.02	0.01	1.73	1.77	–	SnH ₂ wag
f_{55}	2.25	2.25	2.19	1.84	1.84	–	Sn–H asim.
f_{66}	0.10	0.07	0.10	0.16	0.16	–	SnH ₂ rock

También los valores de las constantes de fuerza indican un enlace más fuerte para el triplete, 0.84 $\text{mdyn}/\text{Å}$ para éste y 0.32 $\text{mdyn}/\text{Å}$ para el singlete a nivel MP2.

4. ZnCH_2^+ y ZnSnH_2^+

Comenzamos en esta sección el estudio de las especies iónicas. Cuando arrancamos un electrón de uno de los carbenos o estannilenos vistos anteriormente, obtenemos el correspondiente complejo ionizado, siendo su estado fundamental un $^2A'$ para ambos casos.

Con objeto de estudiar estos sistemas de acuerdo a nuestro análisis de los fragmentos constitutivos, debemos recordar como detallamos en la primera sección de este capítulo, que los primeros potenciales de ionización de éstos siguen la secuencia: $\text{CH}_2 > \text{Zn} > \text{SnH}_2$, luego, podemos entender el complejo ZnCH_2^+ formado por Zn^+ (2S) y CH_2 en su estado fundamental 3B_1 , mientras que el sistema ZnSnH_2^+ estaría constituido por Zn (1S) y SnH_2^+ (2A_1).

La optimización de geometría de estos compuestos nos conduce a dos estructuras distorsionadas de simetría C_s (figura 4.1), similares a las que veíamos para los estados singletes y cuyas distancias y ángulos de enlace se presentan en la tabla 4.1.

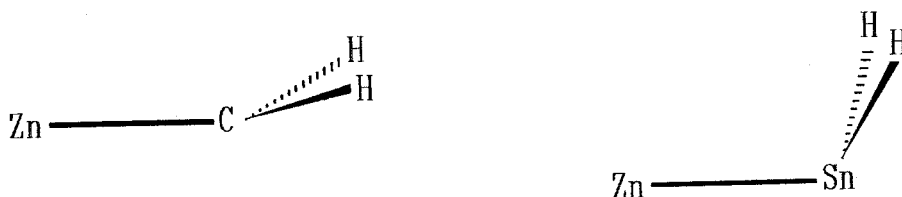


Figura 4.1

Tabla 4.1. Geometrías optimizadas a distintos niveles de $ZnM'H_2^+$. Distancias en Å, ángulos en grados y energías totales en a.u.

M'	Coordenada Interna	HF	MC	MP2
C	d(ZnC)	2.0085	1.9885	1.8666
	d(CH)	1.0742	1.0746	1.0833
	α(HCH)	126.1	122.0	120.0
	diedro	180.0	160.7	174.0
	E total	-263.64204	-263.67287	-264.20167
Sn	d(ZnSn)	2.7801	2.7826	2.6910
	d(SnH)	1.6932	1.6874	1.6871
	α(HSnH)	111.4	115.9	118.3
	α(ZnSnH)	110.5	103.5	100.4
	diedro	123.2	112.5	107.8
	E total	-229.10931	-229.13406	-229.60135

Las distancias de enlace $Zn-M'$ ^(d) son muy similares a los valores indicados para los complejos neutros, aunque el ligero acortamiento de ahora parece sugerir un fortalecimiento de los enlaces. Como ya señalamos en otra sección anterior, la introducción de una mayor correlación electrónica para todo el sistema (y por tanto esto no es válido necesariamente para correlaciones parciales como nuestro cálculo MC), provoca alargamientos en los enlaces más localizados ($M'-H$), mientras que los menos polarizados los acorta. Cabe destacar la casi planaridad en el carbeno (siendo total en el cálculo UHF), mientras que en el estannileno la distorsión sigue siendo significativa. Más

^(d) En lo sucesivo nos referiremos con M' al elemento del grupo 14.

adelante, cuando propongamos los modelos de enlace se dará una explicación para estos hechos.

El ángulo $\alpha(\text{HCH})$ y las distancias C–H, con valores a nivel UMP2 de 120.0° y 1.08 \AA , también muestran una mayor similitud con el metileno $^3\text{B}_1$ (132.5° y 1.08 \AA , valores UMP2) y la participación de hibridación sp^2 en el carbono.

Para comprender bien el tipo de enlace Zn–M' implicado en cada sistema se presentan los diagramas de correlación de orbitales en las próximas figuras.

En el carbeno (figura 4.3) las combinaciones simétrica y antisimétrica de los enlaces C–H corresponden a los orbitales $5\text{a}'$ y $4\text{a}''$ respectivamente. Estos orbitales, al igual que todos los sistemas ya vistos anteriormente, no poseen participación del zinc y se encuentran a una energía inferior a la de los mismos orbitales en el fragmento CH_2 por separado.

El orbital molecular $9\text{a}'$, producto de la mezcla del orbital 4s del zinc y del híbrido sp^2 del metileno, ambos con un único electrón, presenta naturaleza enlazante de tipo σ como se ve en el mapa de densidad electrónica correspondiente (figura 4.4), y el orbital de antienlace relacionado se corresponde con el orbital molecular $11\text{a}'$.

El orbital $10\text{a}'$ procede del orbital p_x del carbono donde se aloja un único electrón de no enlace como también es corroborado por un valor de 1 sobre el carbono para la población neta de spin.

Así, pues, el sistema presenta un enlace covalente en el que ambos fragmentos participarían aproximadamente al 50%, quedando un único electrón de no enlace sobre el carbono metilénico (figura 4.2.).

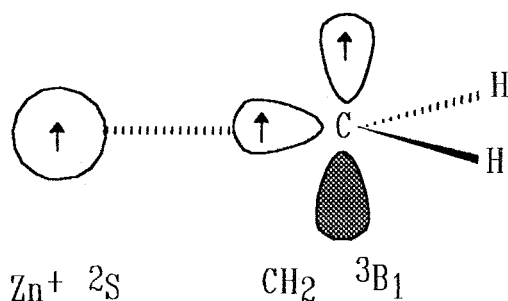


Figura 4.2

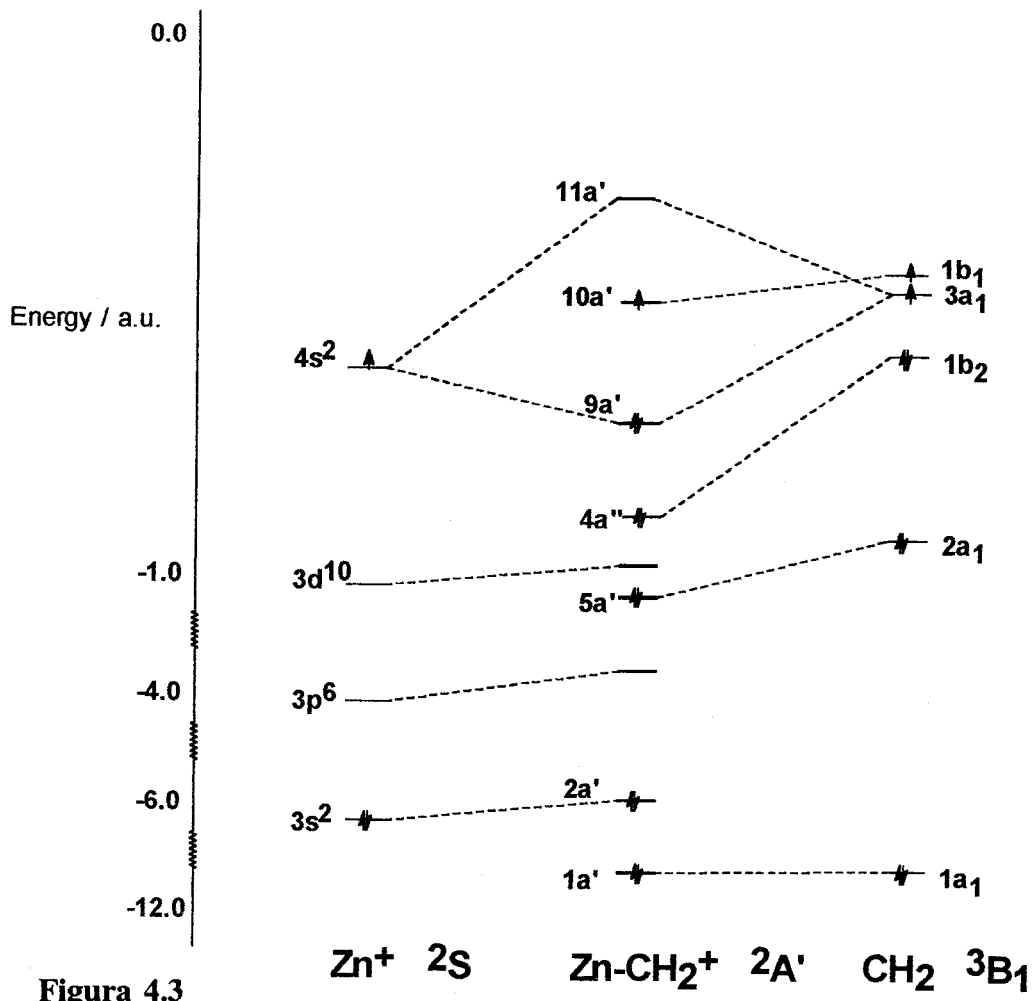


Figura 4.3

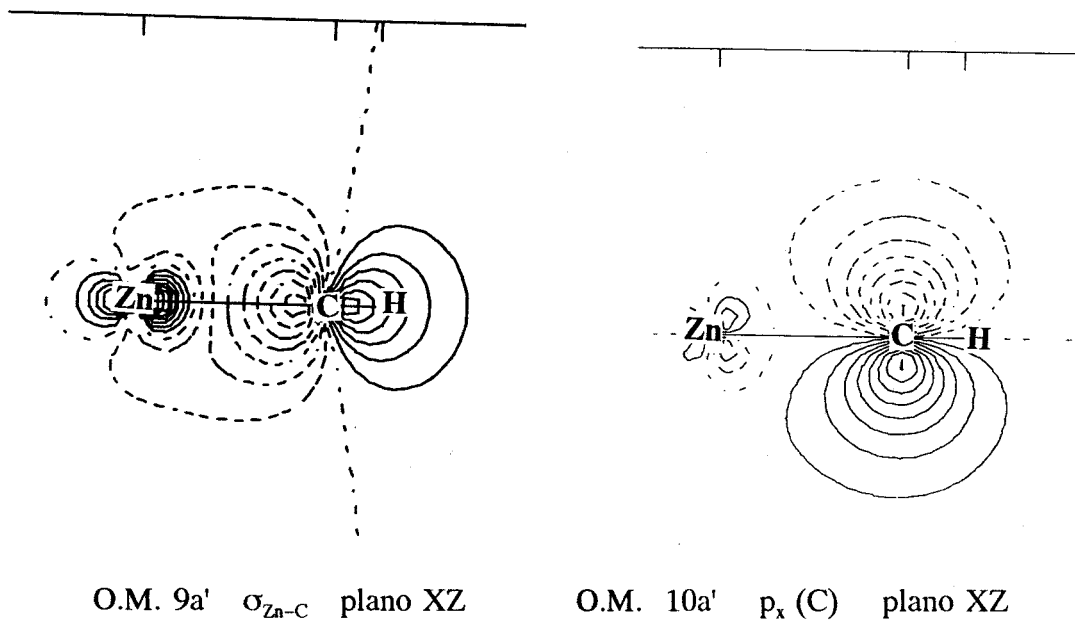


Figura 4.4

Para el sistema ZnSnH_2^+ en el diagrama de correlación de la figura 4.6 proponemos una donación electrónica desde el orbital doblemente ocupado $4s$ del zinc al orbital p_y (o.m. $1b_1$) vacío del estannileno para originar el orbital molecular de enlace $8a'$ mediante una interacción de tipo σ algo distorsionada geoméricamente según se muestra en la figura 4.5.

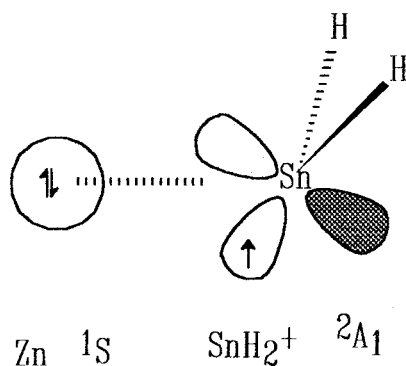


Figura 4.5

El resto de orbitales moleculares que aparecen son similares a los del carbeno anterior. Así, las combinaciones simétrica y antisimétrica de los enlaces Sn-H dan lugar a los orbitales $7a'$ y $4a''$ respectivamente. El orbital $10a'$ corresponde a la combinación antienlazante relacionada con el $8a'$. Y por último, el orbital sp_2 del estaño con un electrón de no enlace en el fragmento, pasa a ser el orbital molecular $9a'$ alojando el mismo electrón de no enlace como se observa en el correspondiente mapa de densidad electrónica (figura 4.7) y confiriendo así al complejo la multiplicidad de doblete.

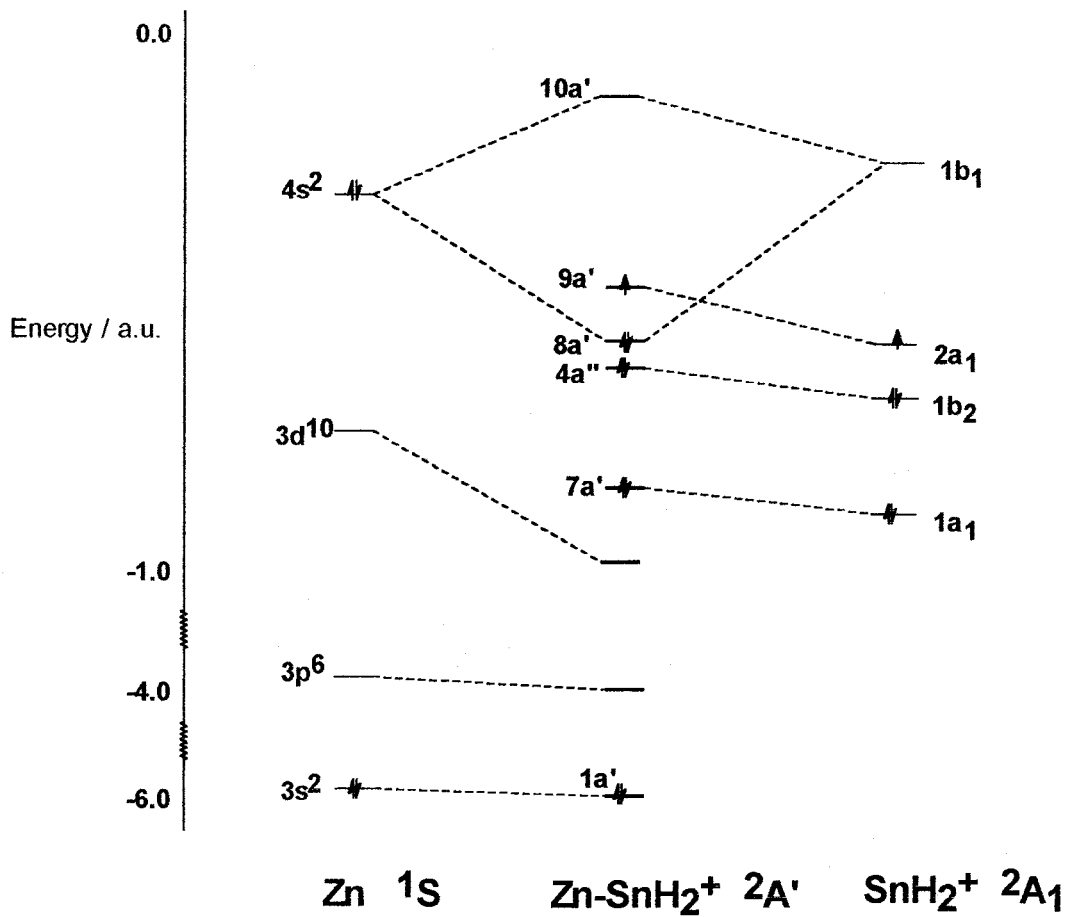


Figura 4.6

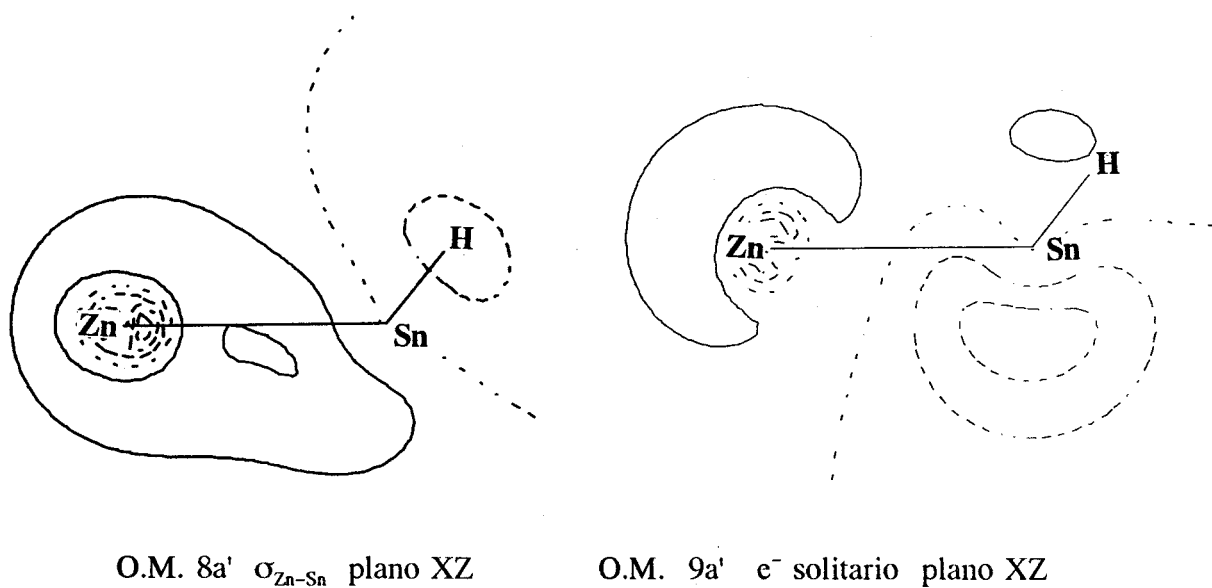


Figura 4.7

En cuanto a los ángulos diedros a los que nos referimos anteriormente, hay que tener en cuenta que al haber eliminado uno de los electrones del par de no enlace que teníamos en los singletes, se reducen las repulsiones que causaban la distorsión estructural. Así, para ambos compuestos dicho ángulo se hace mayor, especialmente en el caso del carbeno que alcanza casi la planaridad, debido al hecho ya conocido del mayor impedimento estérico entre los hidrógenos y el átomo de zinc.

Por tanto, a la vista de estos resultados podemos hablar de la formación de un enlace covalente simple en el que los electrones proceden de los dos fragmentos en el caso del carbeno, o bien de tipo dativo porque los dos son aportados por el zinc para el caso del estannileno.

La disociación de los dos complejos conduce directamente a los fragmentos señalados en el diagrama de correlación, tal y como se puede ver en las curvas de disociación UMP2 de las figuras 4.8 y 4.9. Las energías asociadas al enlace Zn-M' a este nivel de cálculo toman valores de 58.1 y 29.5 kcal/mol para el carbeno y el estannileno respectivamente. Estos valores son inferiores a los obtenidos experimentalmente para ZnCH_3^+ que llegan a alcanzar 70.6 kcal/mol ¹⁴.

A la vista del modelo propuesto para estos enlaces observamos que son similares a los que teníamos para los complejos neutros en el estado 3B_1 , sin embargo, las energías de disociación son muy superiores en los dobletes. Esto es debido a que en el caso de los tripletes parte de la energía de enlace se invertía en promocionar un electrón 4s del zinc hasta el orbital 4p reduciendo así la energía de enlace.

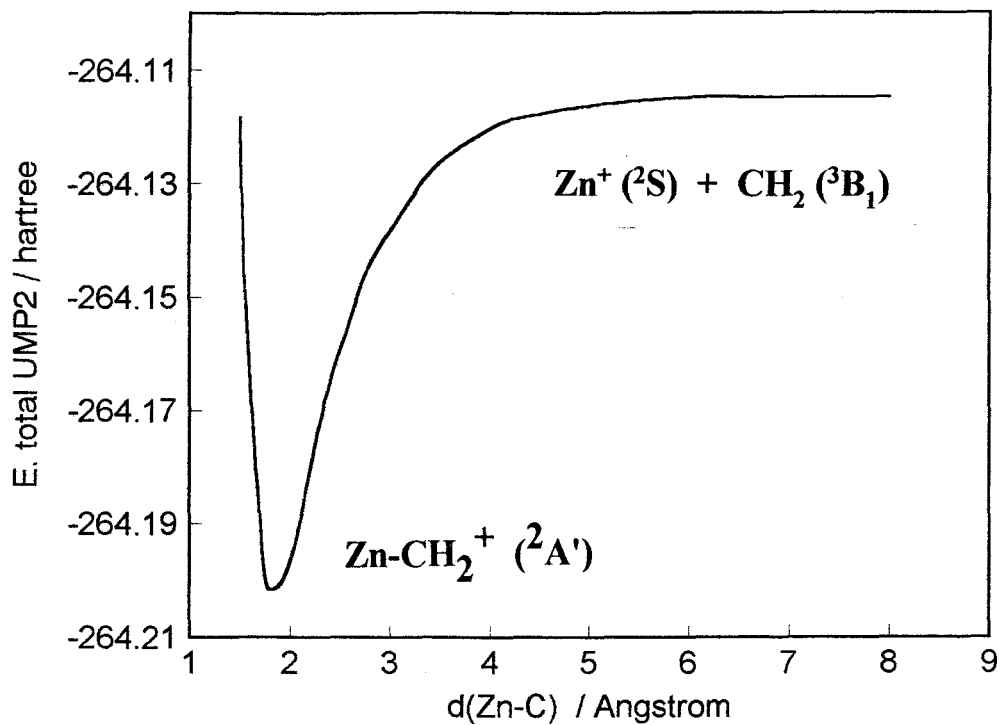


Figura 4.8

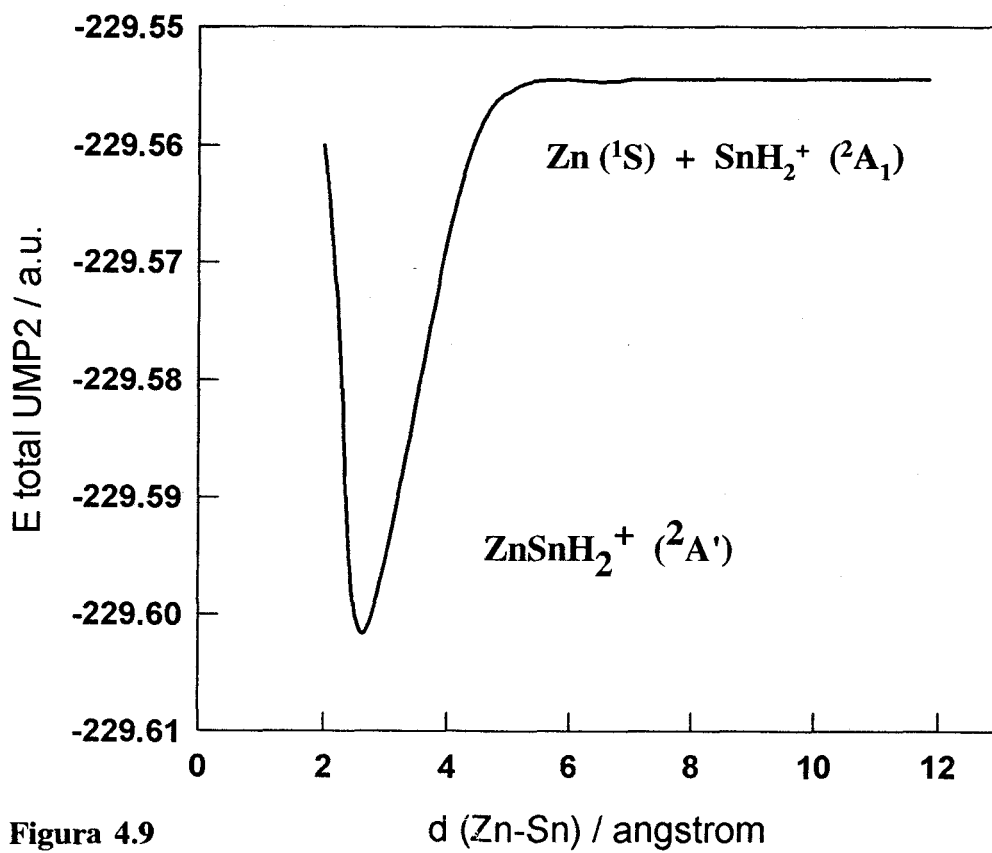


Figura 4.9

Las poblaciones Mülliken de la tabla 4.2 reflejan bien cómo en el carbeno es el átomo de zinc el que porta la carga positiva y el carbono acapara la densidad electrónica, mientras que en el estannileno el estaño es el elemento más electropositivo.

Tabla 4.2. Poblaciones Mülliken.

Átomo	ZnCH ₂ ⁺			ZnSnH ₂ ⁺		
	HF	MC	MP2	HF	MC	MP2
Zn	0.96	0.86	1.01	0.43	0.37	0.32
M'	-0.39	-0.37	-0.44	0.84	0.88	0.90
H	0.22	0.21	0.22	-0.13	-0.12	-0.11

La presencia de enlace simple Zn-M' en estos compuestos es confirmada por los órdenes de enlace calculados que se presentan en la tabla 4.3, y que muestran un enlace Zn-C casi dos veces más fuerte que el Zn-Sn como veíamos también para las energías de disociación.

Tabla 4.3. Órdenes de enlace.

Enlace	ZnCH ₂ ⁺		ZnSnH ₂ ⁺	
	HF	MC	HF	MC
Zn-M'	0.87	0.91	0.59	0.51
M'-H	0.92	0.93	0.92	0.88

ANALISIS VIBRACIONAL

En las tablas siguientes se presentan los valores de frecuencias, intensidades y constantes de fuerza del espectro IR para nuestros complejos iónicos. No han sido caracterizados experimentalmente ninguno de ellos.

Tabla 4.4. Frecuencias de vibración IR (cm^{-1}) e intensidades (km/mol) para $\text{ZnM}'\text{H}_2^+$

		HF		MC		MP2		
Simetría		Frecuencia	Intensidad	Frecuencia	Intensidad	Frecuencia	Intensidad	Descripción
a				a		a		
ZnCH₂⁺								
a'	ω_1	358	195	542	20	721	17	stretch Zn-C
	ω_2	3326	6	3335	4	3234	54	C-H sim.
	ω_3	1273	573	1350	177	1470	140	CH ₂ scissor
	ω_4	372	94	437	85	96	110	CH ₂ wag
a''	ω_5	3500	43	3491	29	3386	39	C-H asim.
	ω_6	687	49	714	49	745	57	CH ₂ rock
ZnSnH₂⁺								
a'	ω_1	127	21	147	7	162	8	stretch Zn-Sn
	ω_2	1986	35	2008	30	1936	31	Sn-H sim.
	ω_3	743	99	721	112	705	129	SnH ₂ scissor
	ω_4	290	75	430	21	441	116	SnH ₂ wag
a''	ω_5	2012	163	2033	138	1984	115	Sn-H asim.
	ω_6	313	1	366	1	386	0.2	SnH ₂ rock

Tabla 4.5. Constantes de fuerza en mdyn/Å.

	ZnCH_2^+			ZnSnH_2^+			Descripción
	HF	MC	MP2	HF	MC	MP2	
f_{11}	1.09	1.74	3.60	0.49	0.55	0.76	Zn-M' stretch
f_{22}	6.36	6.37	-	2.33	2.38	-	M'-H sim.
f_{33}	0.40	0.46	-	0.58	0.68	-	M'H ₂ scissor
f_{44}	0.03	0.07	-	0.32	0.43	-	M'H ₂ wag
f_{55}	6.42	6.42	-	2.38	2.42	-	M'-H asim.
f_{66}	0.28	0.30	-	0.16	0.22	-	M'H ₂ rock

Las constantes de fuerza asociadas a la tensión Zn-M' nos vuelven a indicar la presencia de un enlace más fuerte para el caso del carbeno.

5. ZnCH_2^{++} y ZnSnH_2^{++}

Estos complejos doblemente cargados pueden ser entendidos a partir de las especies anteriores, si consideramos la eliminación del electrón desapareado de no enlace situado en el HOMO del sistema. En ambos casos el sistema resultante será un singlete. Desde el punto de vista de los fragmentos constituyentes y teniendo en cuenta los potenciales de ionización, cabría esperar que estas especies fueran el producto de la interacción de un átomo de zinc cargado positivamente y un fragmento $\text{M}'\text{H}_2^+$, pero la naturaleza repulsiva de esta interacción hace pensar que el complejo será causado mediante otro mecanismo a partir de otros fragmentos como tendremos ocasión de ver más adelante.

La optimización de geometría del estado de más baja energía de estos sistemas nos conduce a dos mínimos en la superficie de energía potencial cuyos parámetros geométricos y las energías totales se presentan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Geometrías optimizadas a distintos niveles de $\text{ZnM}'\text{H}_2^{++}$. Distancias en Å, ángulos en grados y energías totales en a.u.

M'	Coordenada Interna	HF	MC	MP2
C	d(ZnC)	2.0763	2.0993	2.0443
	d(CH)	1.0867	1.0867	1.0975
	$\alpha(\text{HCH})$	114.9	115.2	115.8
	E total	-263.13326	-263.16307	-263.65848
Sn	d(ZnSn)	2.7140	2.7534	2.6854
	d(SnH)	1.6700	1.6693	1.6687
	$\alpha(\text{HSnH})$	128.9	130.8	131.8
	E total	-228.66969	-228.68970	-229.14945

Las estructuras resultan ser planas como cabría esperar, pues no hay electrones de no enlace, ni otras razones aparentes que pudieran justificar una distorsión de las moléculas.

Los ángulos HM'H, próximos a los 120° muestran la presencia de un híbrido sp^2 en el elemento del grupo 14. Por otra parte, aparece un alargamiento significativo de la distancia zinc-carbono, que pasa en un mismo nivel de cálculo MP2 de 1.87 \AA en el ZnCH_2^+ a 2.04 \AA en el ZnCH_2^{++} , y que parece indicar un fuerte debilitamiento del enlace. Mientras que en el caso del estannileno esta distancia se acorta ligeramente.

En un primer intento de modelizar el enlace Zn-C se podría proponer el diagrama de correlación de la figura 5.2 en el que se destaca un único orbital molecular ($7a_1$) al que contribuyen los dos fragmentos, y que podría definirse, a la vista del mapa de densidad electrónica (figura 5.4), como un orbital enlazante de tipo σ causado por la compartición de un par electrónico proveniente del orbital $4s$ del zinc y del híbrido sp^2 del carbono. Sin embargo, como revela un estudio más detallado del proceso de disociación, el enfrentamiento de los dos fragmentos con carga positiva conduciría a una curva repulsiva, mientras que el complejo se forma en realidad por una donación electrónica de tipo σ desde el orbital sp^2 , doblemente ocupado del metileno 1A_1 , al orbital $4s$ vacío del zinc ($\text{Zn}^{++} \text{ } ^1S$). Por tanto, la interacción puede esquematizarse según la figura 5.1 y el correspondiente diagrama de correlación se presenta en la figura 5.3.

El resto de los orbitales moleculares resultantes son ya conocidos de los sistemas anteriores y no vamos a insistir sobre ellos una vez más.

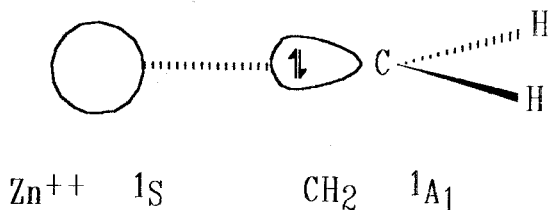


Figura 5.1

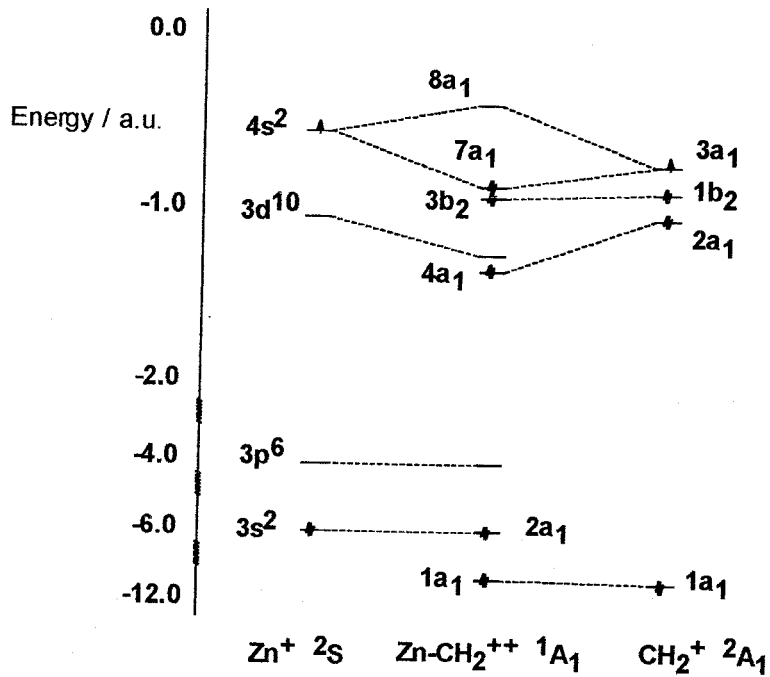


Figura 5.2

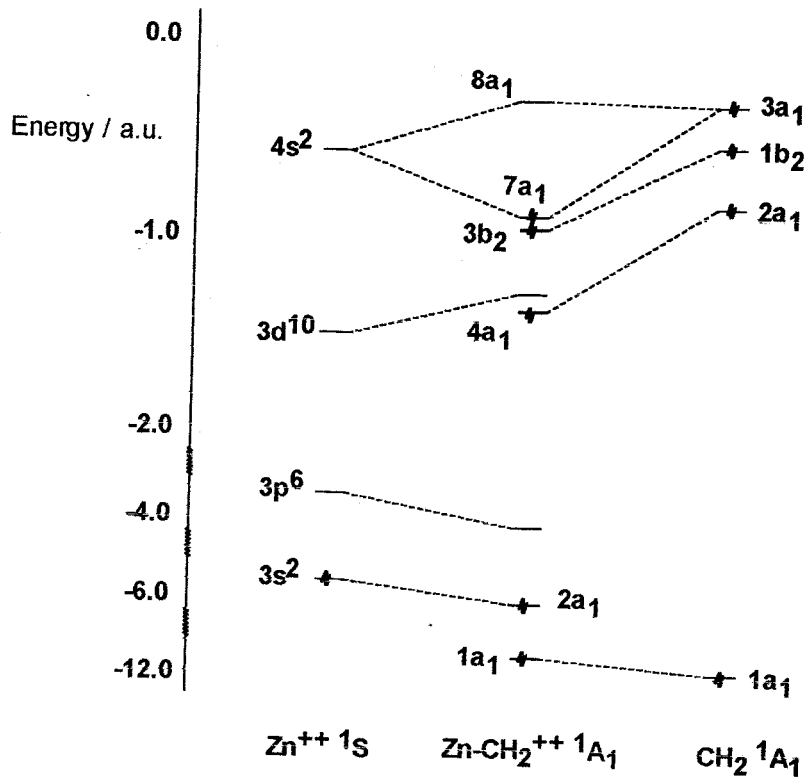
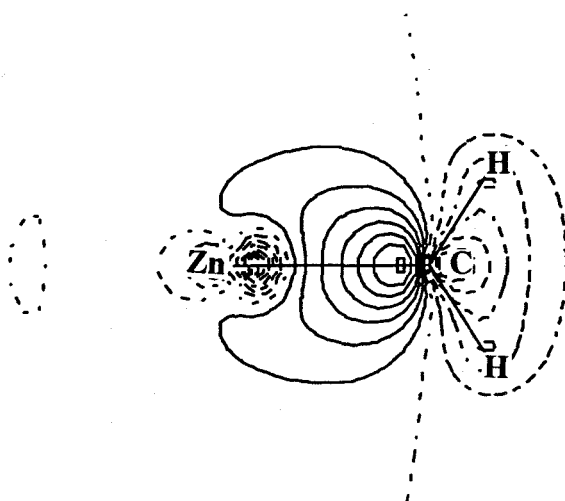


Figura 5.3



O.M. $7a_1$ σ_{Zn-C} plano YZ

Figura 5.4

En el caso del estannileno el enlace tampoco se origina mediante una compartición de electrones provenientes de los dos fragmentos como cabría suponer, sino que en realidad el sistema se produce por interacción de un átomo de zinc en estado $1S$ y un fragmento estannilénico doblemente cargado ($SnH_2^{++} 1A_1$). Así, tendríamos un enlace covalente dativo (figura 5.5) cuyo diagrama de correlación (figura 5.6) corresponde exactamente al mismo que teníamos para el sistema $ZnSnH_2^+$ habiendo eliminado el electrón de no enlace ubicado en el HOMO. Este enlace como muestra el mapa de densidad electrónica (figura 5.7) para el orbital $7a_1$ es más difuso que el correspondiente al carbeno análogo.

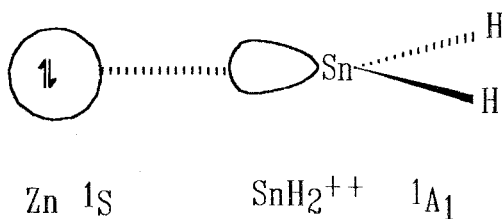


Figura 5.5

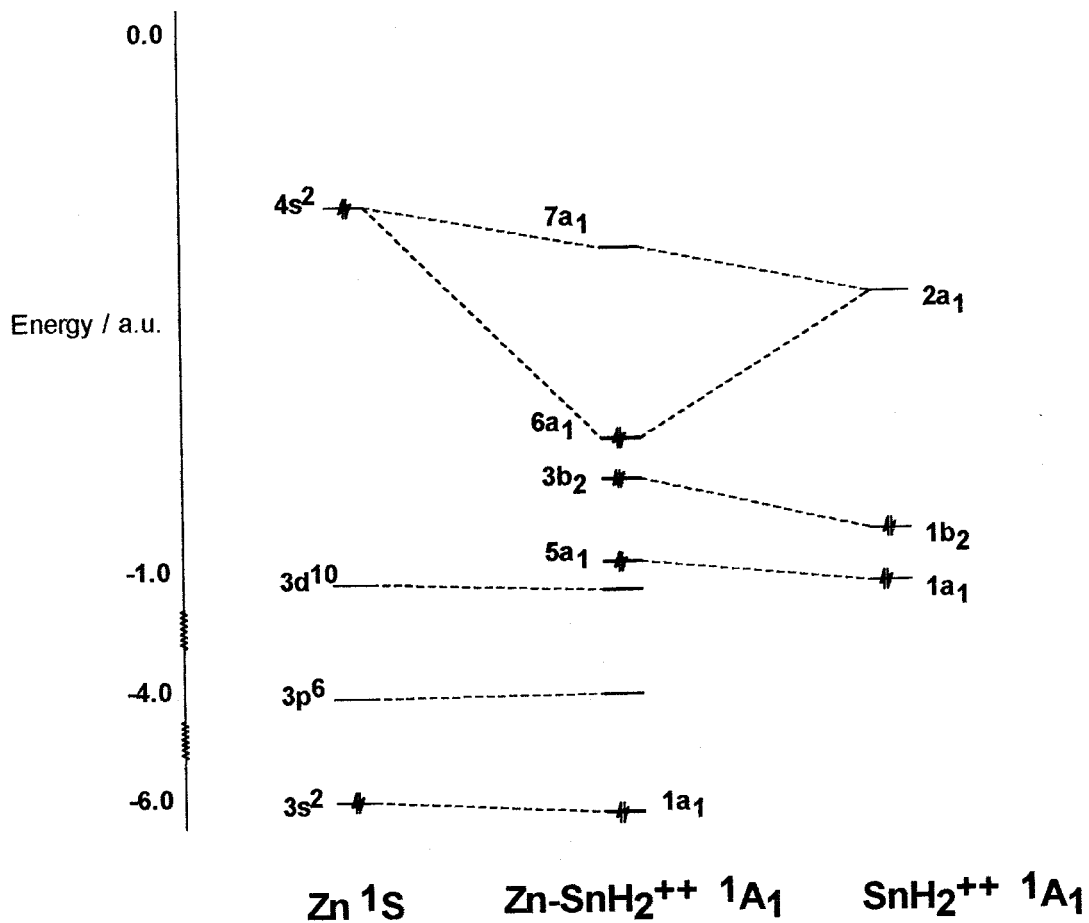


Figura 5.6

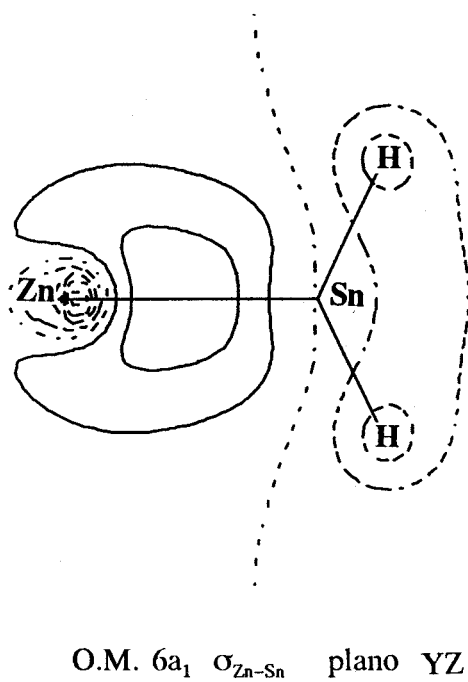


Figura 5.7

Las curvas de disociación para los dos sistemas se muestran en las figuras 5.8 y 5.9, en las que puede observarse los distintos cruces de estados electrónicos implicados. En el carbeno (figura 5.8) aparecen dos curvas, una repulsiva proveniente de la interacción de dos fragmentos con carga positiva, y otra que conduce a la estructura electrónica en la que se enfrentan Zn^{++} en estado 1S , y el fragmento CH_2 1A_1 , que se evitan debido a que son de la misma simetría. La energía de disociación calculada a nivel MP2 es de -46.2 kcal/mol.

Por otra parte, en el caso del estannileno (figura 5.9), el cruzamiento evitado procede como veíamos de las curvas resultantes del enfrentamiento de los dos fragmentos cargados positivamente, y la que resulta de la interacción del metal en estado 1S , y el fragmento SnH_2^{++} 1A_1 . La energía de disociación MP2 correspondiente toma un valor de -53.5 kcal/mol.

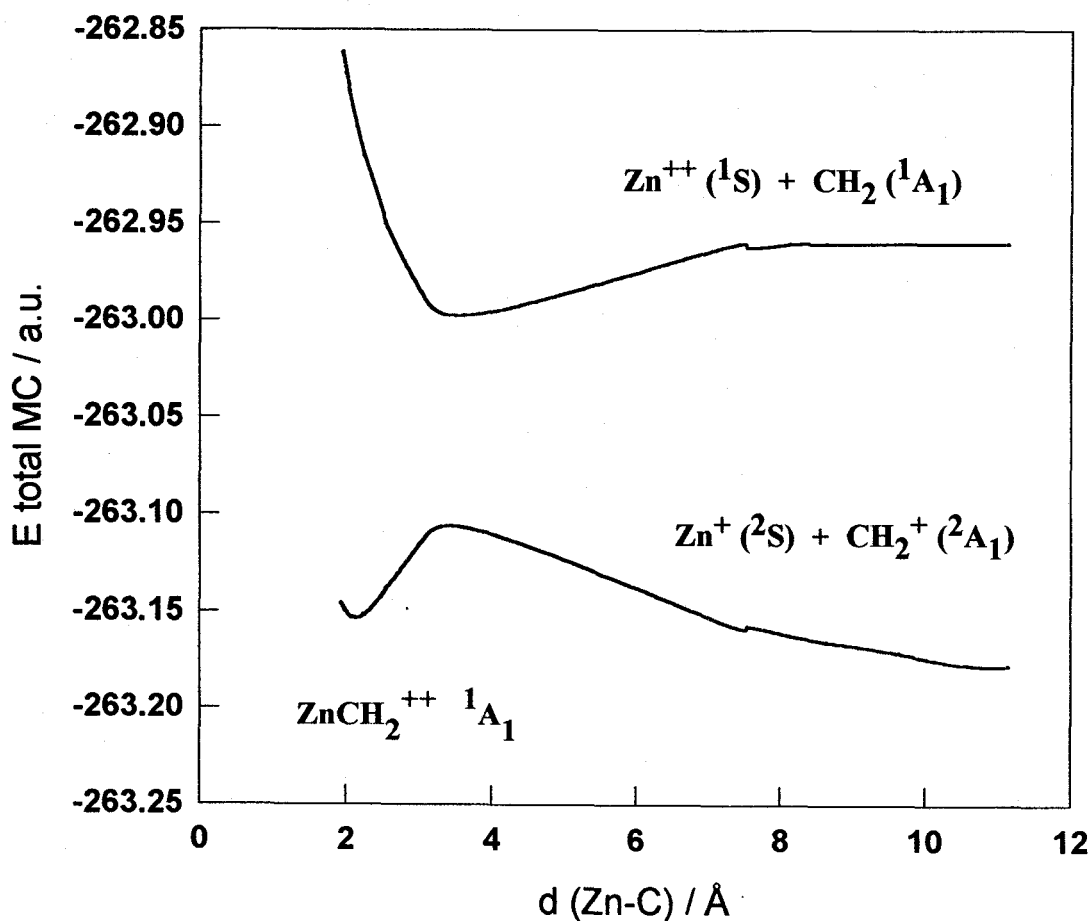


Figura 5.8

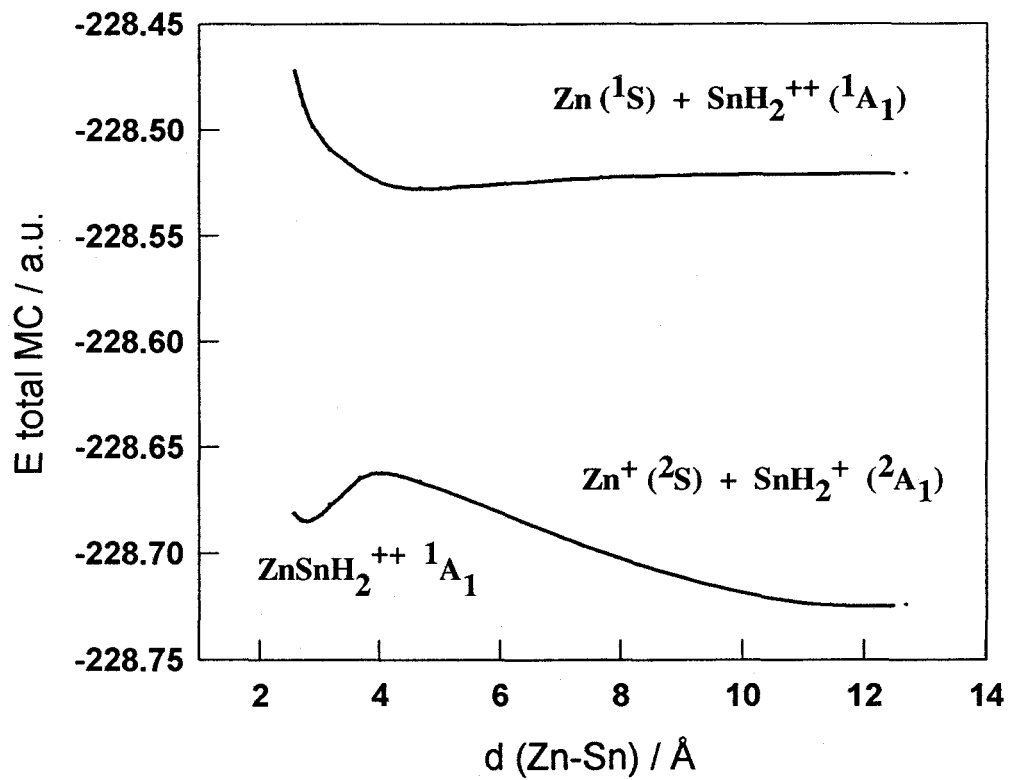


Figura 5.9

Los órdenes de enlace de la tabla 5.2 muestran valores muy similares para los dos sistemas indicando la presencia de enlaces simples en todas las uniones, destacándose el aumento de orden que experimenta el estannileno en el enlace Zn-Sn, pasando de 0.51 en el ZnSnH_2^+ a 0.82 en el ZnSnH_2^{++} a nivel MC.

Tabla 5.2. Órdenes de enlace.

Enlace	ZnCH_2^{++}		ZnSnH_2^{++}	
	HF	MC	HF	MC
Zn-M'	0.81	0.76	0.91	0.82
M'-H	0.89	0.90	0.93	0.93

Las poblaciones de Mülliken de la tabla 5.3 indican que en el carbeno, la densidad electrónica del enlace Zn-C está desplazada hacia el átomo de carbono como cabría esperar de su mayor electronegatividad, mientras que en el estannileno es el zinc el centro que acapara más densidad electrónica.

Tabla 5.3. Poblaciones Mülliken.

Átomo	ZnCH_2^{++}			ZnSnH_2^{++}		
	HF	MC	MP2	HF	MC	MP2
Zn	1.42	1.41	1.37	0.86	0.82	0.78
M'	-0.02	0.00	-0.01	1.13	1.15	1.17
H	0.30	0.30	0.31	0.01	0.02	0.02

ANÁLISIS VIBRACIONAL

Los compuestos ahora considerados tampoco han sido caracterizados hasta el momento, por lo que estudios experimentales en este sentido será de interés a fin de contrastar los resultados que presentamos en las siguientes tablas.

Tabla 5.4. Frecuencias de vibración IR (cm^{-1}) e intensidades (km/mol) para $\text{ZnM}'\text{H}_2^{++}$

		HF		MC		MP2		
Simetría		Frecuencia	Intensidad	Frecuencia	Intensidad	Frecuencia	Intensidad	Descripción
ZnCH_2^{++}								
a_1	ω_1	509	2	475	6	505	6	stretch Zn-C
	ω_2	3258	72	3260	70	3138	276	C-H sim.
	ω_3	1490	0.3	1490	4	1427	3	CH_2 scissor
b_1	ω_4	1091	64	1073	59	1070	59	CH_2 wag
b_2	ω_5	3382	114	3384	107	3274	127	C-H asim.
	ω_6	722	43	712	38	728	33	CH_2 rock
ZnSnH_2^{++}								
a_1	ω_1	193	0.03	170	0.5	190	1	stretch Zn-Sn
	ω_2	2052	6	2048	9	1987	266	Sn-H sim.
	ω_3	697	289	692	319	684	266	SnH_2 scissor
b_1	ω_4	562	12	557	12	555	10	SnH_2 wag
b_2	ω_5	2079	2	2080	4	2035	6	Sn-H asim.
	ω_6	379	1	371	1	384	1	SnH_2 rock

Las tensiones simétricas y asimétricas de los enlaces C–H y la tensión *scissor* siguen manteniendo valores similares a los del etileno.

Tabla 5.5. Constantes de fuerza en mdy \AA .

	ZnCH_2^{++}			ZnSnH_2^{++}			Descripción
	HF	MC	MP2	HF	MC	MP2	
f_{11}	1.76	1.53	1.73	0.94	0.73	0.91	Zn–M' stretch
f_{22}	6.02	6.03	5.59	2.49	2.48	2.34	M'–H sim.
f_{33}	0.53	0.53	0.49	0.30	0.29	0.29	M'H ₂ scissor
f_{44}	0.38	0.36	0.36	0.19	0.17	0.16	M'H ₂ wag
f_{55}	6.07	6.07	5.68	2.53	2.53	2.42	M'–H asim.
f_{66}	0.31	0.30	0.32	0.23	0.22	0.24	M'H ₂ rock

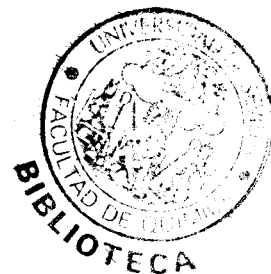
La constante de fuerza correspondiente a la tensión zinc–carbono, confirma un debilitamiento del enlace en un 15% respecto del ZnCH_2 $^3\text{B}_1$, a la vez que indica un carácter más fuerte que el relativo al análogo de estaño.

Por su parte, el estannileno fortalece su enlace Zn–Sn frente a las especies neutras y con una carga positiva debido a que la eliminación de electrones de no enlace evita la distorsión estructural, y conduce a un enlace más direccional, y por tanto, más efectivo.

6. REFERENCIAS

1. Kaupp, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J.Comp.Chem.* **1990**,11,1029.
2. Trinquier, G. *J.Am.Chem.Soc.* **1990**,112,2130.
3. (a) McKellar, A.R.W.; Bunker, P.R.; Sears, T.J.; Evenson, K.M.; Saykally, R.J.; Langhoff, S.R. *J.Chem.Phys.* **1983**,79,5251.
(b) Bunker, P.R.; Jensen, P.J. *Chem.Phys.* **1983**,79,1224.
(c) Herzberg, G.; Johns, J.W.C. *Proc.R. Soc. A* **1966**,295,107.
4. Márquez, A.; González, G.G.; Fernández Sanz, J. *Chem.Phys.* **1989**,138,99.
5. Selmani, A.; Salahub, D.R. *J.Chem.Phys.* **1988**,89,1529.
6. Balasubramaniam, K. *Chem.Phys.Lett.* **1986**,127,585.
7. Salahub, D.R. *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, Part II, Advances in Chemical Physics, Vol.69; Wiley-Interscience, Chichester, **1987**,447-520.
8. (a) Meadows, J.J.; Schaefer III, H.F. *J.Am.Chem.Soc.* **1976**,98,4383.
(b) Harding, L.B.; Goddard III, W.A. *Chem.Phys.Lett.* **1978**,55,217.
(c) Shih, S.; Peyerimhoff, S.D.; Buenker, R.J.; Feric, M. *Chem.Phys.Lett.* **1978**,55,206.
(d) Rice, J.E.; Handy, N.C. *Chem.Phys.Lett.* **1984**,107,365.
(e) Shavitt, I. *Tetrahedron* **1985**, 41, 1531.
(f) Bunker, P.R.; Jensen, P.; Kraemer, W.P.; Beardsworth, R. *J.Chem.Phys.* **1986**, 85, 3724.
(g) Schaefer III, H.F., *Science* **1986**, 231, 1100.
(h) Gordon, M.S. *Chem.Phys.Lett.* **1985**, 114, 348.
(i) Balasubramanian, K.; McLean, A.D. *J.Chem.Phys.* **1986**,85,5117.
(j) Phillips, R.A.; Buenker, R.J.; Beardsworth, R.; Bunker, P.R.; Jensen, P.; Kraemer, W.P. *Chem.Phys.Lett.* **1985**,118, 60.
9. Hamilton, T.P.; Schaefer III, H.F. *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, **1991**,621.
10. Almenningen, A.; Helgaker, T.U.; Haaland, A.; Samdal, S. *Acta Chem.Scand., Ser. A*, **1982**,36,159.
11. Barandiaran, Z.; Sejo, L.; Huzinaga, S.; Klobukowski, M. *Int.J.Quant.Chem.* **1986**,29,1047.
12. Hehre, W.J.; Radom, L.; Schleyer, P.v.R.; Pople, J.A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, **1986**.
13. Armentrout, P.B.; Sunderlin, L.S.; Fisher, E.R. *Inorg.Chem.* **1989**,28,4437.

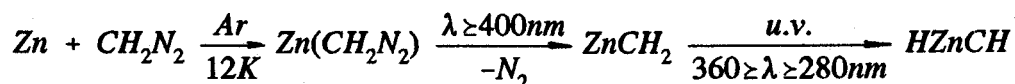
14. Georgiadis, R.; Armentrout, P.B. *J.Am.Chem.Soc.* **1986**,*108*,2119.
15. Chang, S.; Hauge, R.H.; Kafafi, Z.H.; Margrave, J.L.; Billups, W.E. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, **1987**,1682.
16. Mülliken, R.S. *J.Chem.Phys.*, **1955**, 23,1955.
17. (a) Arnett, R.L.; Crawford, B.L. *J.Chem.Phys.* **1950**,*18*,118.
(b) Stoicheff, B.P. *J.Chem.Phys.* **1953**,*21*,755.
18. Billups, W.E.; Konarski, M.M.; Hauge, R.H.; Margrave, J.L. *J.Am.Chem.Soc.* **1980**,*102*,7393.
19. Butler, I.S.; Newbury, M.L. *Spectrochim. Acta A* 33 **1977**,699.
20. (a) Chang, S.C.; Kafafi, Z.H.; Hauge, R.H.; Billups, W.E.; Margrave, J.L. *J.Am.Chem.Soc.*, **1985**,*107*,1447.
(b) Chang, S.C.; Kafafi, Z.H.; Hauge, R.H.; Billups, W.E.; Margrave, J.L. *J.Am.Chem.Soc.*, **1987**,*109*,4508.
(c) Chang, S.C.; Hauge, R.H.; Billups, W.E.; Kafafi, Z.H.; Margrave, J.L. *Inorg.Chem.* **1988**,*27*,205.
(d) Chang, S.; Hauge, R.H.; Kafafi, Z.H.; Billups, W.E.; Margrave, J.L. *J.Am.Chem.Soc.*, **1988**,*110*,7975.
21. Spangler, D.; Wendoloski, J.J.; Dupis, M.; Chen, M.M.L.; Schaefer III, H.F. *J.Am.Chem.Soc.* **1981**,*103*,3985.
22. Rappe, A.K.; Goddard III, W.A. *J.Am.Chem.Soc.* **1977**,*99*,3966.
23. Brooks, B.R.; Schaefer III, H.F. *Mol.Phys.* **1977**,*34*,193.
24. Holt, M.S.; Wilson, W.L.; Nelson, J.H. *Chem.Rev.* **1989**, 89,11.
25. Márquez, A.; Fernández Sanz, J. *J.Am.Chem.Soc.* **1992**, *114*, 2903.
26. Fjeldberg, T.; Haaland, A.; Schilling, B.E.R.; Volden, H.V.; Lappert, M.F.; Thorne, A.J. *J.Organ.Chem.* **1985**,*280*,C43.
27. Brooks, E.H.; Cross, R.J. *J.Organomet.Chem.Rev.* **1970**,*6A*,227.
28. Skripkin, Y.V.; Volkov, O.G.; Pasynskii, A.A.; Antsyshkina, A.S.; Dikareva, L.M.; Ostrikoval, V.N.; Porai-Koshits, M.A.; Davydova, S.L.; Sakharov, S.G. *J.Organomet.Chem.* **1984**,*263*,345.
- 29.(a) Des Tombe, F.J.A.; Van der Kerk, G.J.M.; Creemers, H.M.J.C.; Carey, N.D.A.; Noltes, J.G. *J.Organomet.Chem.* **1972**,*44*,247.
(b) Habeeb, J.J.; Osman, A.; Tuck, D.G. *Inorg.Chim.Acta* **1979**,*35*,105.



CAPÍTULO IV

FOTOTRANSPOSICIÓN CARBENO-CARBINO DE ZINC

En este último capítulo de la memoria vamos a presentar un estudio encaminado a esclarecer el mecanismo de la transposición fotoquímica del $ZnCH_2$. Como ya se ha comentado, este compuesto experimenta una transposición 1,2 de hidrógeno cuando, estando atrapado en la matriz sólida de Ar, es irradiado con luz UV de longitud de onda comprendida en el rango 280–400 nm ($25000 - 35000 \text{ cm}^{-1}$) de acuerdo con el esquema¹:



En cualquier estudio de una reacción química, la primera etapa consiste en analizar la estructura electrónica y molecular de reactivos y productos. En el capítulo anterior se ha presentado ya la estructura del carbeno, por lo que, a este respecto, sólo nos queda el análisis del carbino de zinc. De esta forma, este capítulo se organiza de la siguiente forma. Primero, se discutirán las propiedades del estado fundamental del carbino de zinc, y por coherencia con el desarrollo general de la memoria, se incluirá también las del estannino de zinc. A continuación, se examinará el espectro electrónico del carbeno, con objeto de investigar cuáles son los estados excitados, que por su posición energética pueden dar lugar a la reacción fotoquímica. Por fin, se analizará la reacción propiamente dicha.

1. ESTRUCTURA DEL CARBINO Y ESTANNINO DE ZINC

En la tabla 1, se presentan las geometrías de equilibrio del carbino obtenidas mediante técnicas similares a las utilizadas anteriormente. El estado fundamental corresponde a una geometría lineal, estado electrónico $^3\Sigma^-$. Puede verse como la distancia de enlace C-Zn, en torno a 1.8–1.9 Å está próxima a la obtenida en el carbino. La distancia H-Zn, 1.50–1.54 Å concuerda bien con las distancias típicas metal-hidrógeno recogidas en la bibliografía. Los efectos de la correlación electrónica siguen las tendencias señaladas anteriormente, es decir, acortamiento de los enlaces débiles, y elongación de los fuertes, lo cual en principio se puede relacionar con aumento y disminución, respectivamente, de las fuerzas de estos enlaces.

Tabla 1. Geometrías optimizadas. Distancias en Å.

COORDENADAS INTERNAS	UMP2	UHF	DZP CISD Schaefer ²
d(ZnC)	1.8633	1.9163	1.883
d(CH)	1.0794	1.0761	1.083
d(ZnH)	1.5010	1.5474	1.521

El estado fundamental del fragmento HZn es $^2\Sigma^+$, mientras que el del CH es $^2\Pi$. La combinación de estos estados conduce a un singlete $^1\Pi$ y un triplete $^3\Pi$, por lo que cabe ya anticipar, que el estado fundamental del carbino no correla directamente con los estados fundamentales de sus fragmentos constitutivos. La correlación es directa, sin embargo, hacia el primer estado excitado del CH, $^4\Sigma^-$, como se muestra en la figura 1, donde se han representado las curvas de disociación del carbino en sus fragmentos. Puede verse el cruce del estado $^3\Sigma^-$ con los estados $^1\Pi$ y $^3\Pi$ que son los que dan lugar a la disociación en los fragmentos más estables. Con estas premisas, se puede pasar a interpretar el diagrama de OM (figura 2). El orbital de enlace se forma por apareamiento de un electrón $\sigma(sp)$ del HZn con un electrón $\sigma(sp)$ del CH. El par de electrones desapareados π del CH permanecen en orbitales π del carbino, dando lugar al triplete $^3\Sigma^-$. El análisis de la función de onda indica

que estos orbitales π corresponden a los orbitales p_x y p_y prácticamente puros del carbono, lo cual es corroborado por la población neta de spin sobre el carbono. Queda patente, por lo tanto, que, formalmente, se trata de un enlace simple Zn-C (figura 3), en desacuerdo a las sugerencias de Schaefer² y Kafafi³, en el sentido de que este enlace podía ser doble o triple, por lo que se puede decir que la denominación de este compuesto como carbino es, cuanto menos, desafortunada. Esta observación no es puramente formal, puesto que ya hemos mencionado que la distancia de enlace Zn-C corresponde bien con un enlace simple. Así mismo, el índice de enlace Zn-C, 0.89 es similar al calculado para el enlace CH en la misma especie, 0.85 (tabla 2).

Por otra parte, la energía UMP2 necesaria para romper dicho enlace Zn-C, se sitúa en 99.0 kcal/mol. Este valor es mayor que las 58.1 kcal/mol obtenidas para el ZnCH_2^+ , $^2A'$, debido a que ahora el enlace Zn-C se forma por interacción del electrón p_σ del metileno con el electrón del orbital híbrido sp del zinc, dando lugar a un enlace más direccional y efectivo que el formado en el doblete a partir del electrón 4s del zinc. No obstante, esta energía no es superior a las correspondientes a otros enlaces sencillos metal-carbono.

Tabla 2. Órdenes de enlace para HZnCH.

Enlace	ROHF	MC
Zn-C	0.88	0.89
H-Zn	0.96	0.91
C-H	0.92	0.86

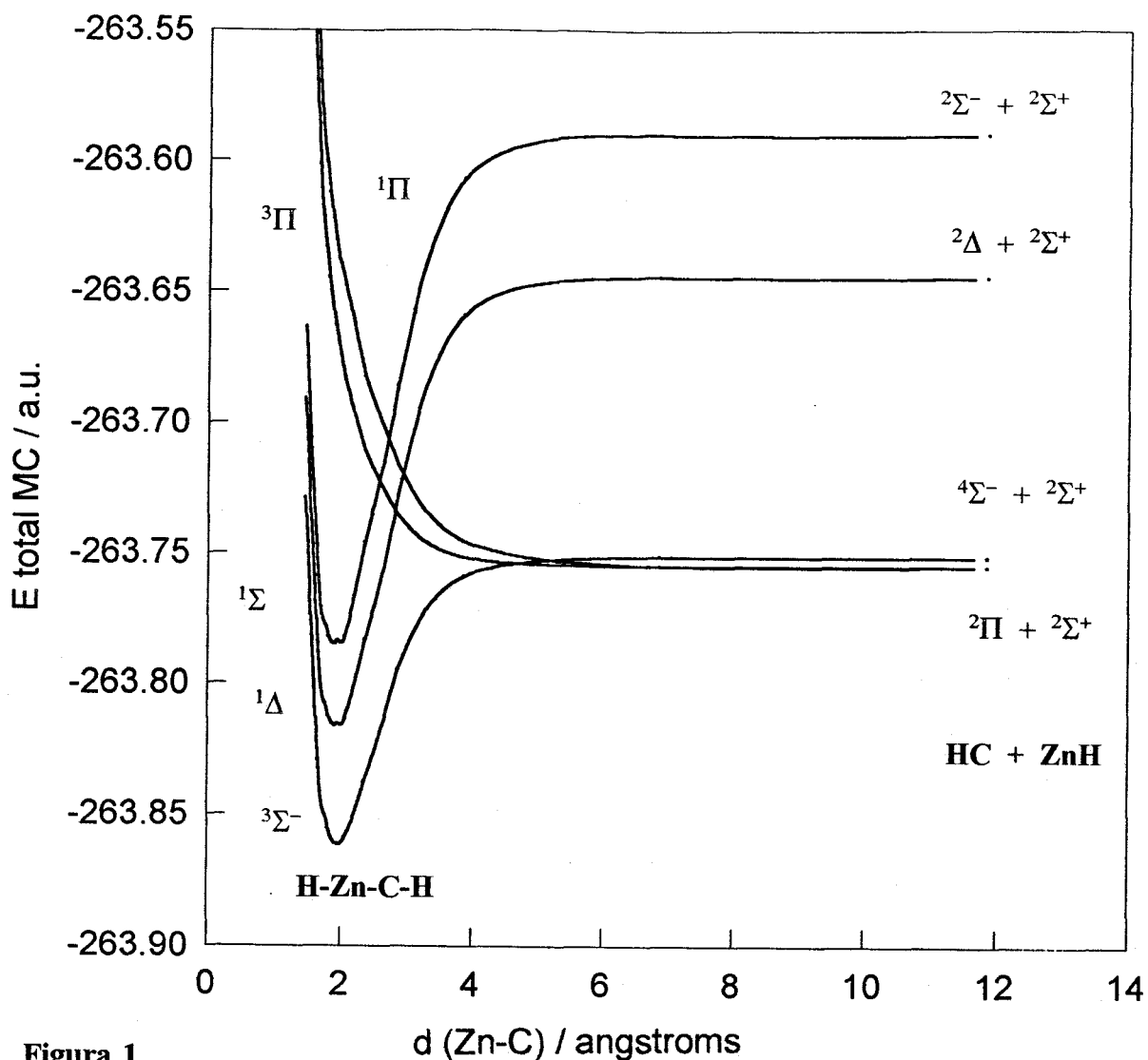


Figura 1

Las poblaciones Mülliken de la tabla 3 presentan al átomo de carbono como el centro más electronegativo del sistema, además del hidrógeno unido al metal que polariza parte de la carga de éste.

Tabla 3. Poblaciones Mülliken para HZnCH.

Enlace	ROHF	MC	UMP2
H	-0.14	-0.12	-0.10
Zn	0.54	0.48	0.42
C	-0.54	-0.47	-0.46
H	0.15	0.11	0.15

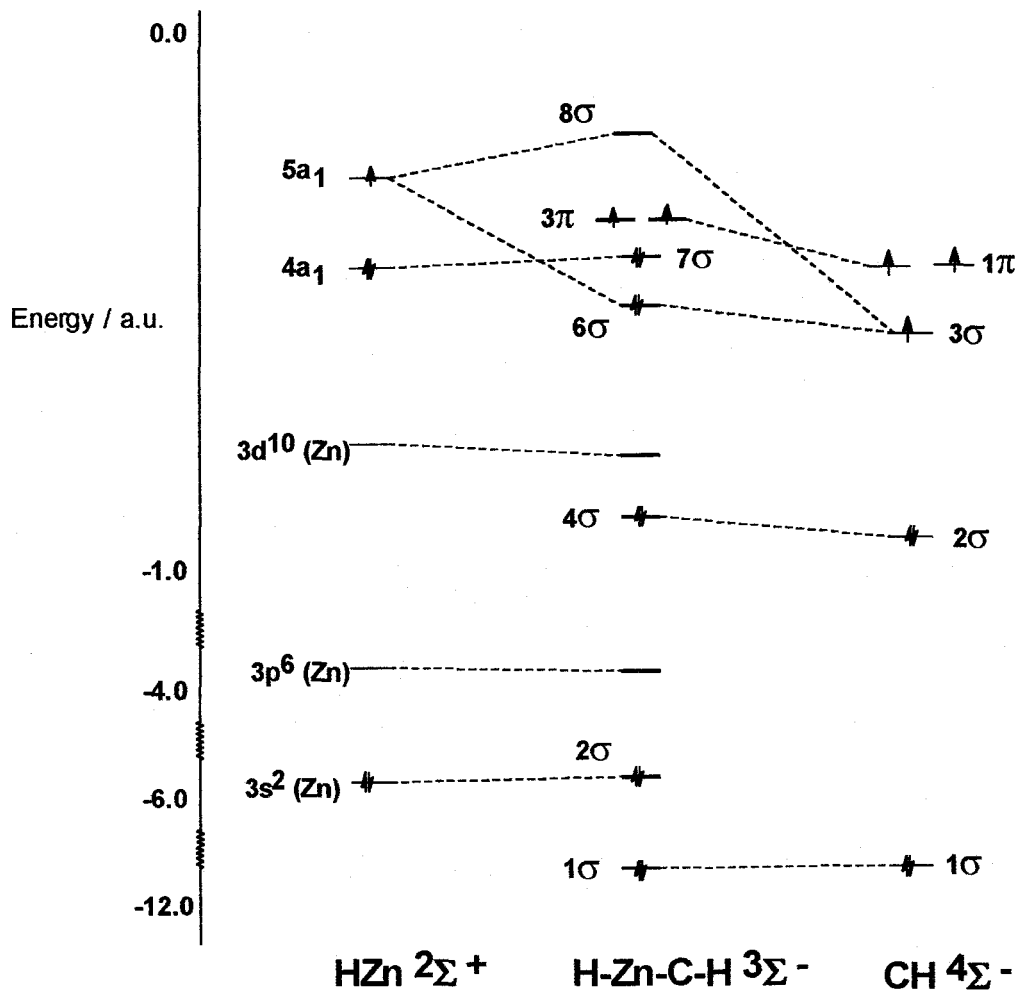


Figura 2

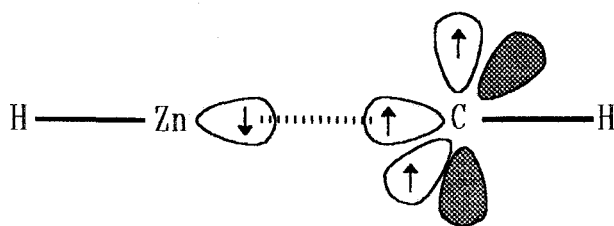
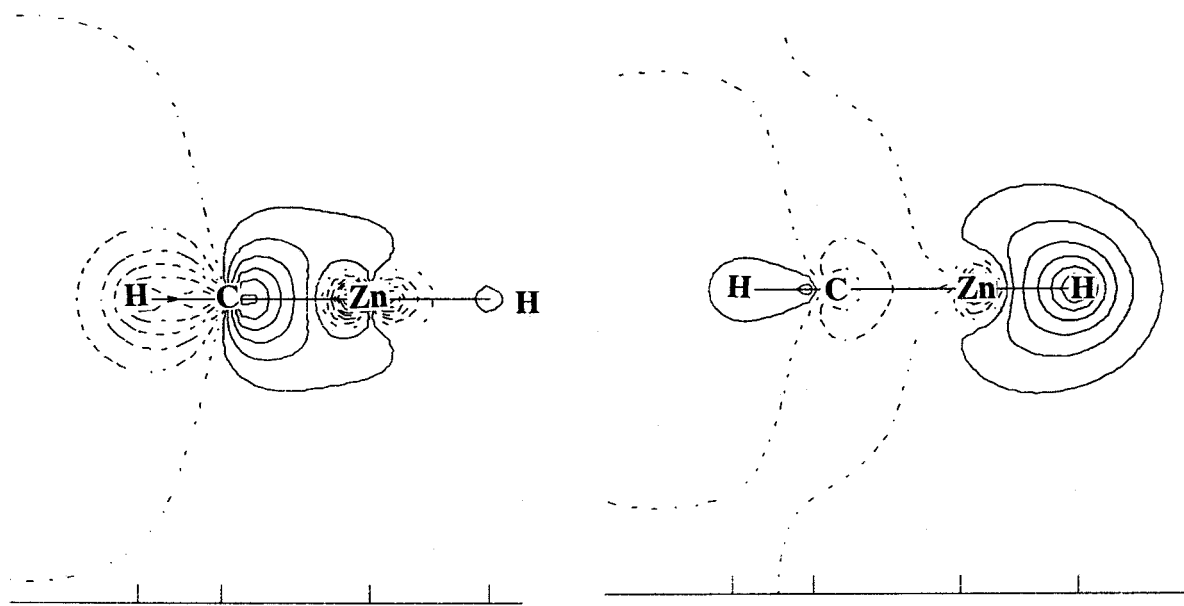
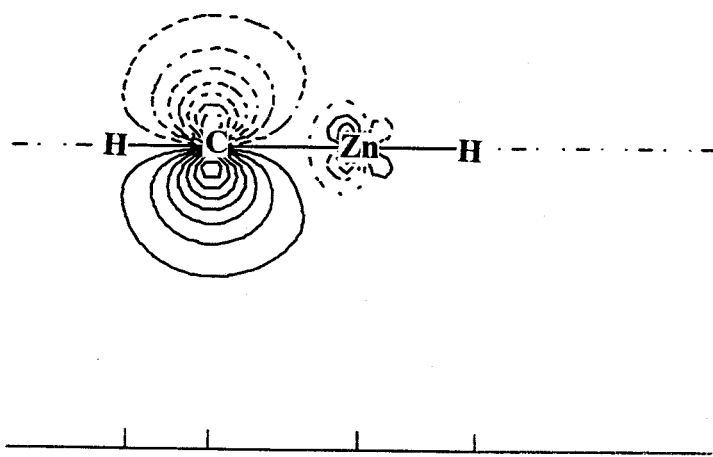


Figura 3



O.M. 6σ σ_{Zn-C} plano XZ

O.M. 7σ σ_{Zn-11} plano XZ



O.M. 3π $p_x(C)$ plano XZ

Figura 4

La sustitución del átomo de carbono por uno de estaño para formar el correspondiente estannino provoca una distorsión estructural que consiste en una pérdida de la linealidad, de manera que nuestro sistema pasa a pertenecer al grupo de puntos C_s y cuyo estado electrónico fundamental es un triplete, $^3A''$. Los parámetros estructurales obtenidos de la optimización de geometría a distintos niveles de cálculo se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Geometrías optimizadas.

Distancias en Å, ángulos en grados y energías en a.u.

COORDENADAS INTERNAS	UHF	UMP2
d(ZnSn)	2.5916	2.5385
d(SnH)	1.7083	1.7092
d(ZnH)	1.5666	1.5232
α(HZnSn)	175.7	176.0
α(HSnZn)	126.1	124.8
E total	-229.35069	-229.84973

La distancia Zn–Sn (2.54 Å a nivel UMP2) se acorta ligeramente respecto al enlace Zn–Sn más fuerte que veíamos en el ZnSnH_2^{++} donde dicha distancia valía 2.68 Å. Por otra parte, el ángulo HZnSn no se distorsiona apenas respecto de la linealidad, mientras que el ángulo HSnZn toma un valor de 124.8° que sugiere la presencia de un orbital híbrido sp^2 en el estaño. Este hecho puede ser explicado si tenemos en cuenta que al aumentar el volumen atómico del estaño respecto del carbono, un mayor carácter p en la hibridación conduce a un enlace más direccional y efectivo.

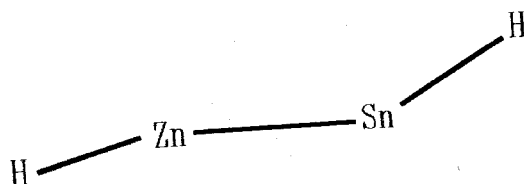


Figura 5. Geometría optimizada UMP2 del $\text{HZnSnH } ^3A''$.

Si consideramos los mismos fragmentos que teníamos para el carbino, esto es, $\text{HZn } ^2\Sigma^+$ y $\text{SnH } ^4\Sigma^-$, las energías de los HOMOs están ahora energéticamente más próximos como se muestra en el correspondiente diagrama de correlación (figura 6), de manera que los orbitales p semiocupados del estaño, inicialmente equivalentes en el fragmento, interactúan de forma diferente con el orbital sp del zinc transformándose en nuevos orbitales moleculares, el $10a'$ que corresponde a un sp^2 del estaño y el $4a''$ que es el orbital p de éste, perpendicular al plano molecular, y ambos con un electrón del mismo spin. Las poblaciones netas de spin indican la presencia de dos electrones desapareados sobre el átomo de estaño.

El orbital $9a'$ es el correspondiente a la interacción de tipo σ entre los átomos de zinc y de estaño, viéndose la naturaleza enlazante de ésta en el mapa de densidad electrónica de la figura 7. El orbital antienlazante relacionado es el que aparece identificado como $11a'$ y situado a un nivel energético muy alto. En cuanto a los demás orbitales, vuelven a aparecer un σ_{SnH} ($7a'$) y un σ_{ZnH} ($8a'$) procedentes de cada fragmento y que aparecen algo desestabilizados en el nuevo sistema.

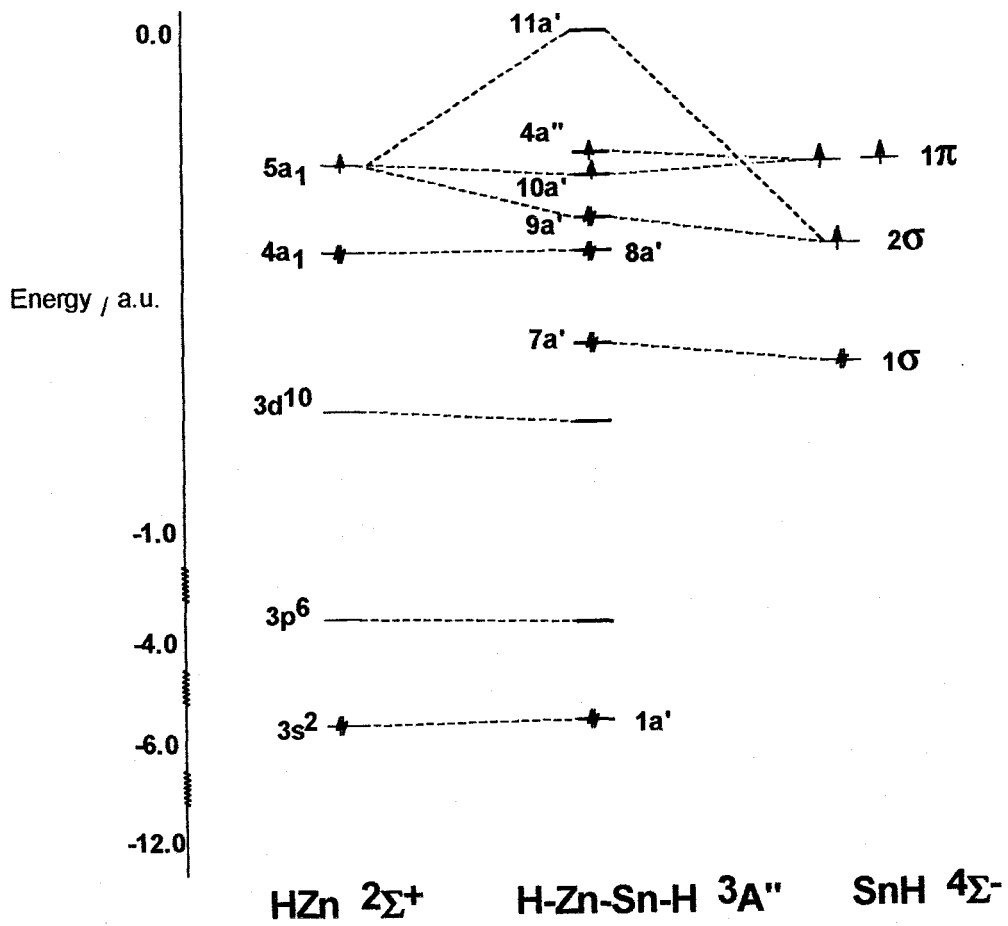


Figura 6

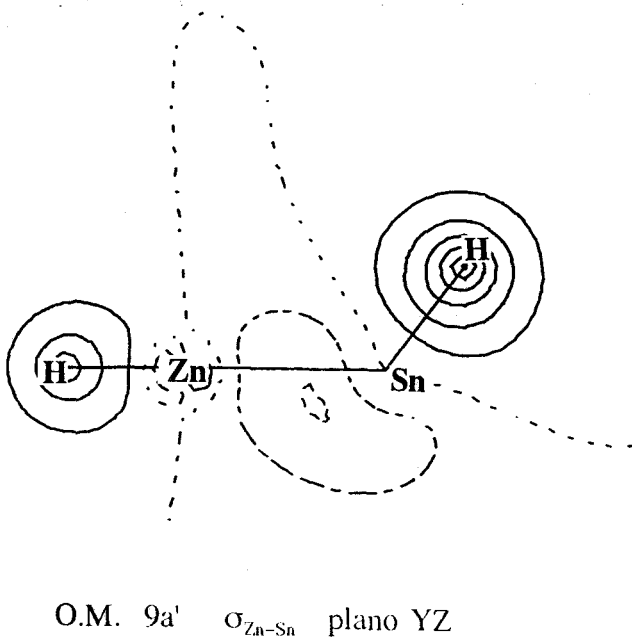


Figura 7

La disociación del estannino $^3A''$ conduciría formalmente a los productos vistos en el diagrama de correlación correspondiente, sin embargo, como se comprueba en las curvas de la figura 8, se produce un cruzamiento evitado con el estado $^3A''$ excitado a una distancia próxima a la de equilibrio, de manera que la molécula disocia dando lugar a los respectivos estados fundamentales de los fragmentos, $HZn\ ^2\Sigma^+$ y $SnH\ ^2\Pi$.

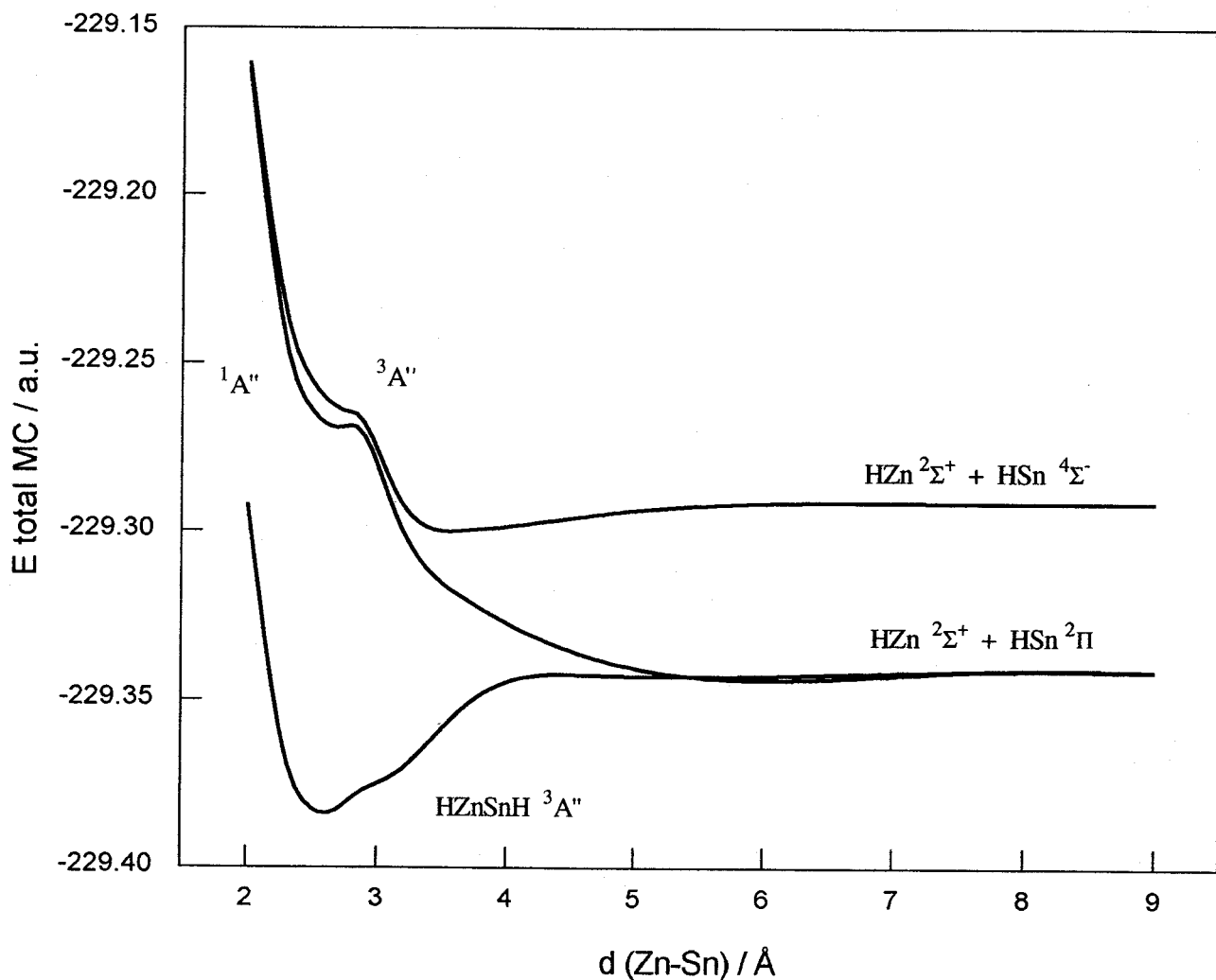


Figura 8

Al igual que en el carbino, la energía de disociación del enlace Zn-Sn es mayor en el estannino que en los estannilenos anteriores (71.1 kcal/mol en un cálculo UMP2). Este fortalecimiento del enlace se pone también de manifiesto en un aumento observado en los órdenes de enlace de la tabla 5.

Tabla 5. Órdenes de enlace para HZnSnH.

Enlace	UHF	MC
Zn-Sn	1.03	0.80
H-Zn	0.95	0.90
Sn-H	0.92	0.83

Por otra parte, las poblaciones de Mülliken presentan a los hidrógenos como los átomos más electronegativos soportando una mayor densidad de carga. Sin embargo, e insistiendo en el predominante carácter covalente de los enlaces, hay que destacar la reducida polarización que se produce.

Tabla 6. Poblaciones Mülliken para HZnSnH.

Enlace	UHF	MC	UMP2
H	-0.15	-0.12	-0.11
Zn	0.20	0.20	0.20
Sn	0.14	0.07	0.09
H	-0.18	-0.14	-0.17

ANALISIS VIBRACIONAL

Por último, ofrecemos un estudio del espectro vibracional del carbino y del estannino en sus estados fundamentales, y comparamos nuestros resultados con los valores experimentales para el primer caso, así como otros resultados teóricos presentados por Schaefer en una referencia ya citada². También se dispone de los espectros experimentales obtenidos por Chang y col. para el carbino de zinc sustituido con ¹³C y para el sistema deuterado¹. Estos valores junto a nuestros cálculos UMP2 de las frecuencias armónicas y las correcciones anarmónicas, se presentan en la tabla 8. Para el estannino no se dispone de medidas experimentales por el momento.

Tabla 7. H-Zn-C-H ³Σ⁻. Frecuencias de vibración IR en cm⁻¹ e intensidades en km/mol.

		HF (Schaeffer)		UHF		UMP2		exp.		
sim.		Frec.	Int.	Frec.	Int.	Frec.	Int.	ajust.	Frec.	Descripción
σ	ω ₁	3393	2	3379	5	3358	1	3274	-	str. (C-H)
	ω ₂	1972	119	1933	160	2032	102	1981	1924	str. (Zn-H)
	ω ₃	660	60	638	56	666	49	648	648	str. (Zn-C)
π	ω ₄	452	127	460	140	488	82	475	469	cis-bend.
	ω ₅	162i	45	148	38	206	43	200	-	trans-bend.

Tabla 8. Carbinos sustituidos, 3B_1 . Frecuencias de vibración IR en cm^{-1} e intensidades en km/mol .

		HZn 13 CH			DZnCD			
Simetría		exp.	calc.	ajuste	exp.	calc.	ajuste	Descripción
σ	ω_1	–	3348	3263	–	2478	2416	str. (CH)
	ω_2	1924	2032	1981	1387	1449	1412	str. (ZnH)
	ω_3	628	645	628	627	640	624	str. (Zn–C)
π	ω_4	469	487	475	345	356	347	cis–bend.
	ω_5	–	205	198	–	159	154	trans–bend.

Tabla 9. H–Zn–Sn–H ${}^3A''$. Frecuencias de vibración IR en cm^{-1} e intensidades en km/mol .

		UHF		UMP2		
Simetría		Frec.	Int.	Frec.	Int.	Descripción
a'	ω_1	1921	307	1944	240	str. (ZnH)
	ω_2	1874	423	1876	354	str. (SnH)
	ω_3	432	29	458	18	bend. sim.
	ω_4	335	89	345	66	bend. asim.
	ω_5	210	5	222	3	str. (Zn–Sn)
a''	ω_6	382	102	400	64	–

La tensión Zn–Sn alcanza en el estannino su valor más alto, manteniéndose acorde con las frecuencias para enlaces sencillos Zn–Sn observadas en otros compuestos ($195\text{--}211\text{ cm}^{-1}$) y que citamos con anterioridad.

Tabla 10. Constantes de fuerza en mdyn/Å.

	H-Zn-C-H $^3\Sigma^-$			H-Zn-Sn-H $^3A''$		Descripción
	UHF	UMP2	Ajust.	UHF	UMP2	
f₁₁	2.61	2.41	2.29	2.21	2.21	stretch Zn-H
f₂₂	6.27	6.14	5.84	2.12	2.07	stretch M'-H
f₃₃	2.17	2.85	2.70	0.87	1.25	stretch Zn-M'

2. ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE TRANSPOSICIÓN

En primer lugar, se procedió a determinar el estado de transición entre el carbeno y el carbino. Se encontró un punto estacionario que correspondía a una estructura plana en la que el enlace C-H estaba prácticamente roto y un enlace H-Zn aparecía parcialmente formado. El análisis de la matriz F^x mostraba una constante de fuerza negativa que correspondía a la coordenada normal asociada a la formación-rotura de los enlaces H-Zn/C-H. Para confirmar que efectivamente éste era el estado de transición de la reacción se procedió a buscar la curva de potencial empleando el método de IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*)⁴ (figura 9).

La barrera energética (84 kcal/mol a nivel UMP2) resulta demasiado grande para superarla térmicamente, por lo que sólo un mecanismo fotoquímico como el observado por Chang puede dar lugar a la transposición. Igualmente, Hoffman y col.⁵ han observado en sistemas parecidos una tendencia inicial de un metal a abstraer un hidrógeno del metileno contiguo, a la vez que el enlace C-H se debilitaba. Sin embargo, la reacción no se completaba por impedimentos de simetría.

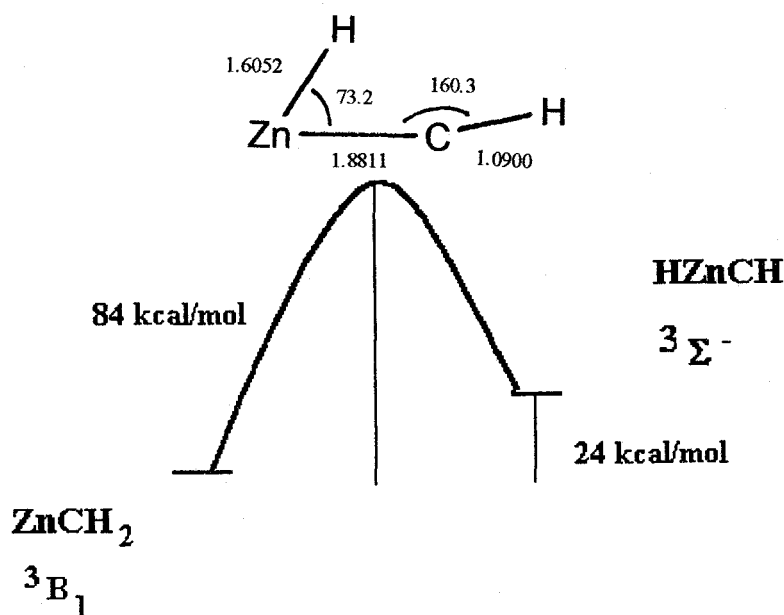


Figura 9

Como ya hemos dicho, la reacción de transposición ocurre a una frecuencia máxima de 35.000 cm^{-1} . Con objeto de examinar cuáles son los posibles estados electrónicos involucrados, se han determinado las energías de algunos estados excitados del ZnCH_2 . Hay que señalar aquí que no hemos considerado todos los estados posibles, sino únicamente el más bajo de cada una de las especies de simetría en el grupo de puntos C_{2v} (a_1 , a_2 , b_1 y b_2). Para obtener una respuesta más exacta, estos cálculos han sido realizados introduciendo la correlación dinámica de acuerdo con la filosofía CIPSI. Como se observa en la tabla 11, sólo el estado 3B_2 cae fuera de la franja de energía detectada.

Tabla 11. Energías relativas en cm^{-1} .

Estado	nºdet./ S_0	MR-CISD	MR-CISD + Q
3B_2	406	52673	52214
3B_1	456	33731	33183
3A_1	363	29416	29086
3A_2	359	28078	28028
X 3B_1	456	0	0

Partiendo de la suposición de que la transposición del átomo de hidrógeno se da en el plano molecular, y por tanto se conservaría en todo momento de la reacción una simetría C_s , podemos examinar los distintos estados para determinar aquellos que resulten ser activos a una excitación fotoquímica.

Las especies de simetría b_1 y a_2 en el grupo de puntos C_{2v} pasan a ser a'' en el grupo C_s , mientras que la especie a_1 pasa a a' . Según las tablas de correlación de estados, sólo los estados A'' en C_s correlarán directamente con el estado Σ^- del carbino de zinc en $C_{\infty v}$. Es decir, que sólo son activos fotoquímicamente los estados tripletes 3B_1 y 3A_2 .

Ahora, para sugerir algún mecanismo por el que pueda transcurrir la reacción fotoquímica resulta necesaria la construcción de las curvas de potencial para los primeros estados excitados.

En la figura 11 se han representado las curvas para los diez estados más bajos en energía, obtenidas a partir de una función MC promedio del estado fundamental, X^3B_1 , y los dos primeros estados excitados activos, 3A_2 y 3B_1 .

El mecanismo por el que transcurre la reacción podría imaginarse como una excitación del $ZnCH_2$ hasta el siguiente estado más próximo, sin embargo la curva correspondiente a este 3A_2 presenta una barrera energética demasiado elevada para permitir el proceso sucesivo, ya que la excitación hasta un nivel vibrónico lo suficientemente alto para superar la barrera conduciría más bien, hasta el siguiente estado electrónico, el triplete 3B_1 . Aquí la reacción puede avanzar sin barrera para atravesar mediante un mecanismo de tipo *funnel*⁶ hasta la curva del estado 3A_2 en la que se relaja hasta su propio pozo, y cayendo finalmente en la curva descendente que conduce hasta el $HZnCH$.

El triplete 3B_1 excitado corresponde formalmente a llevar un electrón σ_{Zn-C} hasta el orbital sp_z semiocupado del zinc. Este estado, realmente, sólo interviene como intermedio para superar la barrera energética del estado 3A_2 , que es el verdadero estado activo, pues corresponde a la excitación de un electrón sp_z al orbital p_y , el cual confiere la disposición adecuada para la abstracción del hidrógeno (figura 10). Por último, la parte descendente de la curva inferior procedería formalmente del tercer estado 3B_1 , asociado con la excitación de un electrón sp_z hasta un σ_{CH}^* , pero la presencia de los dos tripletes intermedios da lugar a sendos cruzamientos evitados.

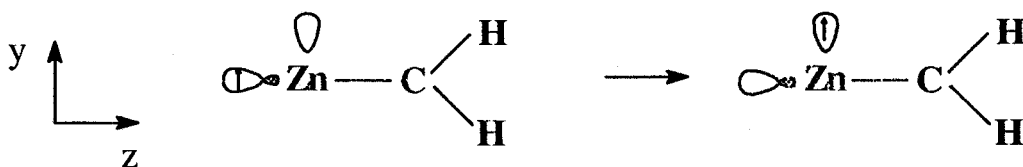


Figura 10

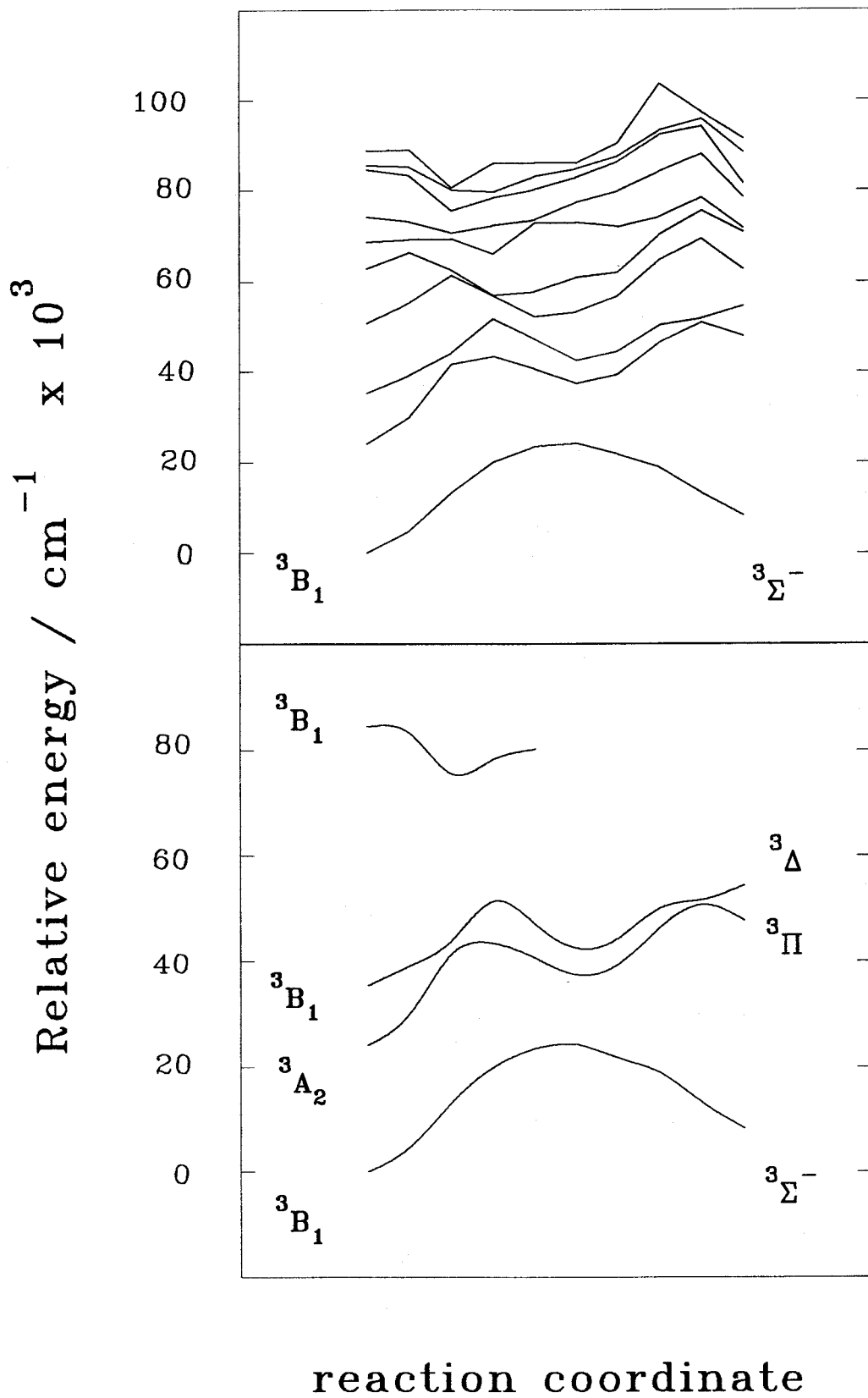


Figura 11

Por último, en la tabla 12 se presentan los índices de enlace para el estado electrónico del sistema en los distintos puntos de la reacción. La excitación inicial hasta el segundo estado 3B_1 implica un fuerte debilitamiento del enlace Zn-C a la vez que el enlace C-H3 se va debilitando más suavemente a lo largo de la curva.

Entre los puntos 2 y 3 se produce la caída hasta el estado 3A_2 , momento en el que el enlace C-H3 se ha roto definitivamente, y la abstracción del hidrógeno por el zinc se empieza a reforzar a medida que el enlace Zn-C también se hace más fuerte. Estas tendencias se acentúan más tras caer en la curva inferior conduciendo finalmente hasta el carbino.

Tabla 6.10. Índices de enlace para los estados $X\ ^3B_1$ (X), 3A_2 (A), 3B_1 exc. (B) en distintos puntos de coordenada de reacción entre las geometrías de equilibrio del $ZnCH_2$ (pto.0) y del $HZnCH$ (pto.9).

	0	1	2	2	3	4	5	6	7	8	9
Estado	B	B	B	A	A	A	A	X	X	X	X
Zn-C	0.30	0.30	0.37	0.77	0.66	0.73	0.83	0.84	0.86	0.88	0.88
C-H3	0.89	0.78	0.56	0.78	-	-	-	-	-	-	-
C-H4	0.89	0.88	0.88	0.88	0.89	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
Zn-H3	-	-	0.12	-	0.18	0.20	0.52	0.86	0.93	0.94	0.90

3. REFERENCIAS

1. Chang, S.; Hauge, R.H.; Kafafi, Z.H.; Margrave, J.L.; Billups, W.E. *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, **1987**,1682.
2. Hamilton, T.P.; Schaefer III, H.F. *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.* **1991**,621.
3. Hauge, R.H.; Margrave, J.L.; Kafafi, Z.H. *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species* L. Andrews and M.Moskovits, eds. Amsterdam, 1989, cap.10.
4. Ishida, K.; Morokuma, K.; Komornicki, A. *J.Chem.Phys.* **1977**,66,2153.
5. Goddard, R.J.; Hoffmann, R.; Jemmis, E.D. *J.Am.Chem.Soc.* **1980**,102,7667.
6. Michl, J.; Bonačić-Koutecký, V. *Electronic Aspects of Organic Photochemistry* J. Wiley & Sons, Inc., **1990**.

CONCLUSIONES

1. Se ha realizado un estudio teórico basado en métodos químico-cuánticos *ab initio* de la estructura electrónica y molecular de la serie de complejos $ZnM'H_2$, $ZnM'H_2^+$, $ZnM'H_2^{++}$ y $HZnM'H$ ($M'=C,Sn$). A lo largo de este estudio se han analizado los tipos de enlace, determinado sus constantes de fuerza y se ha discutido la naturaleza de éstos.

a) Los resultados revelan que estos complejos, si bien han sido denominados de tipo carbeno y carbino, presentan en todos los casos enlace simple $Zn-M'$, en contraposición a las propuestas realizadas por otros autores.

b) El enlace $Zn-M'$ no corresponde a los modelos de Schrock y Fischer para compuestos organometálicos. Esto se interpreta teniendo en cuenta que el átomo de zinc presenta su capa d completa y lo suficientemente estabilizada como para participar en el enlace.

2. Se ha determinado el campo de fuerzas molecular y se ha realizado un análisis vibracional completo mediante una metodología de tipo UMP2 del carbeno y carbino de zinc en sus estados fundamentales, así como los correspondientes a algunas de sus especies isotópicas ($Zn^{13}CH_2$, $ZnCHD$, $ZnCD_2$, $HZn^{13}CH$ y $DZnCD$), habiéndose obtenido frecuencias de vibración que reproducen con gran aproximación los valores experimentales.

3. Se ha realizado un estudio teórico del mecanismo de la reacción de fototransposición 1,2 de hidrógeno, carbeno-carbino de zinc. Se ha podido de esta forma poner de manifiesto que esta reacción es térmicamente prohibida. La consideración de varios estados excitados ha permitido proponer que dicha reacción transcurre a través de un estado excitado, 3B_1 , situado a unos 33000 cm^{-1} , el cual, a lo largo de la coordenada de reacción, se mezcla con el primer estado excitado, 3A_2 , quien aporta la disposición electrónica adecuada para la transposición del hidrógeno, y con otro estado excitado, 3B_1 , resultante de la excitación a un nivel σ_{CH}^* , que es el que correla directamente con el estado fundamental del carbino, $^3\Sigma^-$.