



UNIVERSITAT DE BARCELONA

Estudio teórico de enlaces no clásicos

Andrés Falceto Palacín

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

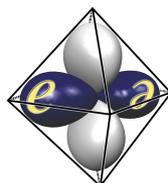
Facultat de Química

Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica

Programa de doctorado de Química Inorgànica Molecular

Estudio teórico de enlaces no clásicos

Andrés Falceto Palacín



Grupo de Estructura Electrónica

Director: Dr. Santiago Alvarez Reverter (Departament de Química Inorgànica i Orgànica,
Secció de Química Inorgànica, Facultat de Química)

Barcelona, Octubre de 2016

CAPÍTULO 2

**Análisis de pseudosimetría de los orbitales moleculares del bloque d en
complejos tetracoordinados**

El concepto de pseudosimetría está presente en el lenguaje de la química molecular, aunque pocas veces aparece definido en la bibliografía. Por lo tanto, es común considerar que las moléculas tengan una simetría más elevada que la que tienen en realidad, y hablar de complejos *octaédricos*, incluso en casos en los cuales la simetría alrededor del átomo metálico central está lejos del correspondiente grupo puntual octaédrico O_h , como se ha visto en el análisis de pseudosimetría de los orbitales moleculares del ión $[\text{FeH}_6]^{3-}$ en su estado de spin alto a lo largo del camino de Bailar, que transforma un octaedro en un prisma trigonal con simetría D_{3h} a través de geometrías intermedias que pertenecen al grupo puntual D_3 (ver capítulo 1). Además, en el capítulo anterior también se ha definido el concepto de pseudosimetría. En general, sabemos que se puede distinguir entre un grupo de simetría ideal, G_0 , que podemos llamar grupo de pseudosimetría, y el grupo de simetría real, G , de la molécula objeto de estudio. Por ejemplo, para referirnos a los orbitales moleculares del bloque d de un complejo metálico tetracoordinado, a menudo utilizamos las etiquetas de simetría e y t_2 que son válidas para el grupo tetraédrico, incluso cuando la molécula de estudio está distorsionada, y la clasificamos como pseudotetraédrica.

El uso de la pseudosimetría es útil para conservar un marco conceptual coherente y un lenguaje común cuando tratamos con varias moléculas que pueden pertenecer a diferentes grupos de simetría (G_1, G_2, \dots, G_n) derivados del mismo grupo de pseudosimetría G_0 (por ejemplo, a través de diferentes distorsiones moleculares; ver figura 1.3a, capítulo 1). En cambio, uno puede querer relacionar la simetría real G_1 de una molécula a diferentes simetrías ideales (E_0, F_0, G_0, \dots), p. ej., buscando patrones de simetrías tetraédricas y tetragonales en átomos metálicos tetracoordinados. (ver figura 1.3b, capítulo 1).

Sin embargo, a pesar de lo potentes que son las herramientas de teoría de grupos, tenemos que elegir entre aplicar la simetría ideal de forma no rigurosa o utilizar estrictamente la simetría real perdiendo la información asociada con el grupo de simetría ideal, excepto para correlacionar cualitativamente las representaciones irreducibles de los dos grupos. Además, en muchas aplicaciones, sería conveniente ser capaces de aplicar las herramientas de teoría de grupos teniendo en cuenta la simetría ideal para tener una perspectiva más amplia, utilizando al mismo tiempo la simetría real para cada caso particular. En este capítulo, aplicaremos los últimos desarrollos metodológicos en el marco de las medidas continuas de simetría (CSMs)¹⁻⁶ que nos permiten estudiar y cuantificar de forma rigurosa la simetría de la estructura electrónica molecular utilizando un grupo de pseudosimetría, y clasificar de este modo los orbitales moleculares en términos de sus

representaciones irreducibles.⁷⁻⁹ El problema general al que queremos aplicar, de manera cuantitativa, los conceptos de pseudosimetría es la clasificación de los orbitales moleculares de una molécula que pertenece a un grupo de simetría G , respecto a las representaciones irreducibles de otro grupo G_0 .

En el trabajo actual, vamos a mostrar cómo el uso de las representaciones irreducibles de pseudosimetría puede aplicarse para facilitar el análisis de los orbitales moleculares (OMs) de complejos tetracoordinados. Los aspectos que vamos a considerar aquí son (a) el cambio en las propiedades de la simetría de inversión de los OMs del bloque d en las geometrías más comunes a lo largo del camino de interconversión D_{2d} (figura 2.2) entre el cuadrado y el tetraedro,¹⁰⁻¹¹ (b) el uso de las representaciones de pseudosimetría para analizar la mezcla orbital tras la distorsión a lo largo del mismo camino, (c) el correspondiente análisis de pseudosimetría de las variaciones en la probabilidad de una transición electrónica tras la pérdida de simetría de inversión a lo largo del mismo camino, y (d) el efecto de la sustitución química en un complejo planocuadrado sobre la simetría de sus OMs del bloque d .

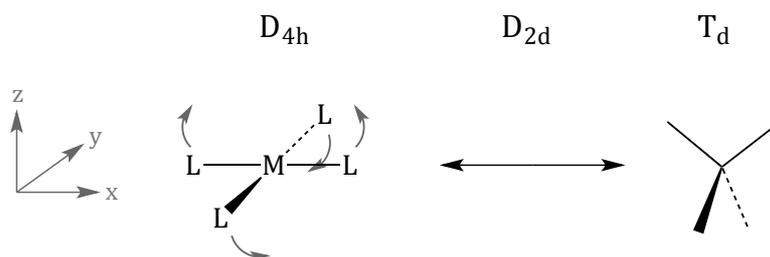


Figura 2.2. Camino de interconversión (simetría D_{2d}) entre el cuadrado (simetría D_{4h}) y el tetraedro (simetría T_d). El sistema de coordenadas se ha elegido de forma arbitraria para poder asignar las correspondientes representaciones irreducibles de los tres grupos puntuales considerados a los diferentes grupos de orbitales (tabla 2.1).

Aunque la metodología que se emplea aquí puede aplicarse a moléculas de cualquier tamaño, en tanto que sus OMs puedan calcularse, hemos considerado solamente algunos de los complejos de coordinación más sencillos para facilitar la discusión de los detalles, aun a costa de la elección de algunos modelos que no existen experimentalmente. De este modo, para el análisis de las propiedades de inversión de los OMs del bloque d , hemos elegido el anión de spin alto $[\text{MnF}_4]^{2-}$, en el cuál los ligandos monoatómicos evitan la pérdida de simetría debido a la presencia de sustituyentes, mientras que la configuración d^5 de spin alto del ión central garantiza la misma ocupación para todos los orbitales d . Para el

análisis de la mezcla orbital al distorsionar a lo largo del camino de planarización y el correspondiente estudio de pseudosimetría de la probabilidad de una transición electrónica, hemos elegido el anión $[\text{NiF}_4]^{2-}$ para el cual se puede asignar una transición polarizada en el eje z a una excitación monoeléctrica del orbital z^2 al x^2-y^2 en una geometría hipotética aproximadamente plana. Por último, para analizar la pérdida de simetría de los orbitales moleculares del bloque d de un complejo planocuadrado como consecuencia de la sustitución de ligandos, hemos elegido la serie de complejos $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}(\text{PH}_3)_3]^{n+}$, donde $\text{L} = \text{PH}_3, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CN}^-, \text{Me}^-, \text{y NH}_3$.

A pesar de la sencillez de las moléculas que vamos a estudiar aquí y de la relativamente elevada simetría de las estructuras de los extremos e intermedias a lo largo del camino, la simetría y composición de los OMs son bastante complicadas, como puede verse analizando las representaciones irreducibles de simetría de los orbitales atómicos del metal, respecto a los tres grupos puntuales que aparecen a lo largo del camino, junto a aquellos grupos de orbitales de los ligandos adaptados a la simetría (σ y π), dados en la tabla 2.1, en la que los símbolos paralelo y perpendicular se refieren al plano en el cual está contenido el ligando (para la notación ver figura 2.3). Uno puede ver que los orbitales d del metal pueden hibridarse en algunos casos por la mezcla con orbitales s y p del metal de las mismas especies de simetría mientras que también pueden interactuar con orbitales de los ligandos de tipo σ o π , o ambos.

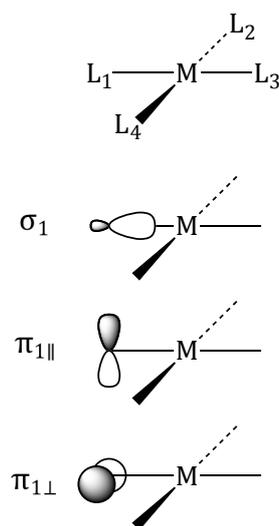


Figura 2.3. Notación de los grupos de orbitales de los ligandos adaptados a la simetría σ y π considerados en la tabla 2.1. Los símbolos paralelo y perpendicular hacen referencia al plano que contiene el ligando.

orbital	D _{4h}	D _{2d}	T _d	C _{2v}
Metal				
z^2	A _{1g}	A ₁	E	A ₁
xy	B _{2g}	B ₁	E	B ₁
xz, yz	E _g	E	T ₂	A ₂ + B ₂
x^2-y^2	B _{1g}	B ₂	T ₂	A ₁
s	A _{1g}	A ₁	A ₁	A ₁
p _z	A _{2u}	B ₂	T ₂	B ₂
p _x , p _y	E _u	E	T ₂	A ₁ + B ₁
Ligando σ				
$\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4$	A _{1g}	A ₁	A ₁	A ₁
$\sigma_1 - \sigma_3$	E _u	E	T ₂	A ₁
$\sigma_2 - \sigma_4$	E _u	E	T ₂	B ₁
$\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$	B _{1g}	B ₂	T ₂	A ₁
Ligando π^a				
$\pi_{1\parallel} - \pi_{2\parallel} + \pi_{3\parallel} - \pi_{4\parallel}$	B _{2u}	A ₁	E	B ₂
$\pi_{1\perp} - \pi_{2\perp} + \pi_{3\perp} - \pi_{4\perp}$	B _{2g}	B ₁	E	B ₁
$\pi_{1\perp} + \pi_{2\perp} + \pi_{3\perp} + \pi_{4\perp}$	A _{2g}	A ₂	T ₁	B ₁
$\pi_{1\perp} - \pi_{3\perp}, \pi_{2\perp} - \pi_{4\perp}$	E _u	E	T ₁	A ₁ + B ₁
$\pi_{1\parallel} + \pi_{2\parallel} + \pi_{3\parallel} + \pi_{4\parallel}$	A _{2u}	B ₂	T ₂	B ₂
$\pi_{1\parallel} + \pi_{3\parallel}, \pi_{2\parallel} + \pi_{4\parallel}$	E _g	E	T ₂	A ₂ + B ₂

^aNota: La clasificación de los orbitales π en dos grupos (\perp y \parallel) no es estricta para las simetrías T_d y D_{4h}, ya que cada uno de estos conjuntos de orbitales por sí mismo no es invariante bajo las operaciones de esos grupos.

Tabla 2.1. Representaciones irreducibles de los orbitales atómicos del metal y de los orbitales de grupo de ligando de tipo π en un complejo tetracoordinado a lo largo del camino de interconversión entre el cuadrado y el tetraedro (grupos puntuales D_{4h}, D_{2d} y T_d), y tras la sustitución de un ligando en un entorno planocuadrado (grupo puntual C_{2v}).

Vamos a considerar, por ejemplo, el orbital z^2 con la ayuda de la tabla 2.1. En la geometría planocuadrada (representación A_{1g}), este orbital se hibrida con el OA s del metal y solo interacciona con los orbitales σ de los ligandos (ver figura 2.4, izquierda). En las geometrías intermedias a lo largo del camino de planarización D_{2d} (representación A₁), puede mezclarse con ambos orbitales de ligando, σ y π_{\parallel} (figura 2.4, centro), mientras que

al final del camino, en la geometría tetraédrica (representación E), solamente puede mezclarse con los orbitales π de ligando (ver figura 2.4, derecha). En la tabla 2.2 están resumidos los tipos de mezcla que pueden presentar para cada simetría el orbital z^2 y otros orbitales d.

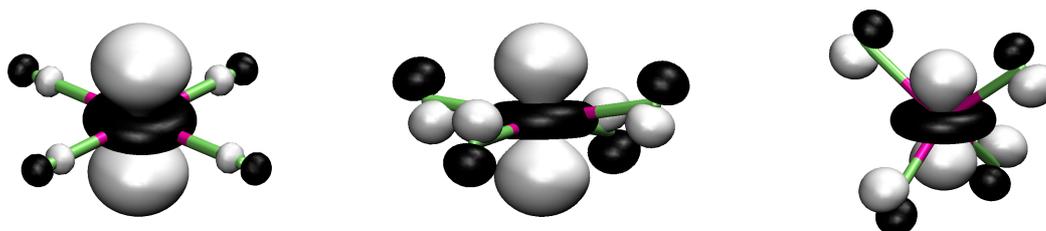


Figura 2.4. Hibridación del orbital tipo z^2 y mezcla con diferentes orbitales de ligando en las geometrías planocuadrada (izquierda), tetraédrica (derecha) e intermedia (centro, 20% en el camino hacia el tetraedro) del anión $[\text{MnF}_4]^{2-}$.

orbital d	D_{4h}	D_{2d}	T_d
z^2	A_{1g} : s, σ	A_1 : s, σ , π	E: π
xy	B_{2g} : π	B_1 : π	E: π
xz, yz	E_g : π	E: p_x , p_y , σ , π	T_2 : p_x , p_y , σ , π
x^2-y^2	B_{1g} : σ	B_2 : p_z , σ , π	T_2 : p_z , σ , π

Tabla 2.2. Mezclas permitidas por simetría de los orbitales d con los orbitales s y p del metal, y con los orbitales de grupo de ligando en un complejo $[\text{MX}_4]$ a lo largo del camino de interconversión entre una esfera de coordinación planocuadrada y una tetraédrica, de acuerdo a las representaciones irreducibles de los tres grupos de simetría relevantes. (recordar figura 2.2).

Los cambios controlados por la simetría en la hibridación y en el tipo de interacción antienlazante con los orbitales de ligando a lo largo del camino están claramente reflejados en el diagrama de Walsh presentado en la figura 2.5. En la misma, y durante todo el capítulo, definiremos la geometría de una molécula a lo largo del camino entre el planocuadrado y el tetraedro por medio de la coordenada generalizada¹² a lo largo del camino de interconversión de mínima distorsión,¹³ el cual indica la parte del camino que ha cubierto una estructura particular, del cuadrado (0%) al tetraedro (100%). Primero debemos recalcar que el diagrama de Walsh predice que la geometría tetraédrica es la más

estable para un ión d^5 tetracoordinado como el Mn^{II} de spin alto. Es importante darse cuenta que, en la geometría planocuadrada, hay cuatro orbitales d que no pueden, tal y como dictan la reglas de simetría, mezclarse con los orbitales s o p del metal, pero pueden presentar interacciones σ o π con los ligandos de maneras bien conocidas (figura 2.5, izquierda, los tres orbitales superiores). Sólo el orbital z^2 puede mezclarse con el orbital s del metal de manera que minimiza la interacción antienlazante en el plano xy (figura 2.5, el orbital inferior de la izquierda). Está claro pues que, a lo largo del camino, el grado de hibridación y la mezcla de orbitales de ligando varía de las formas que están resumidas en la tabla 2.2.

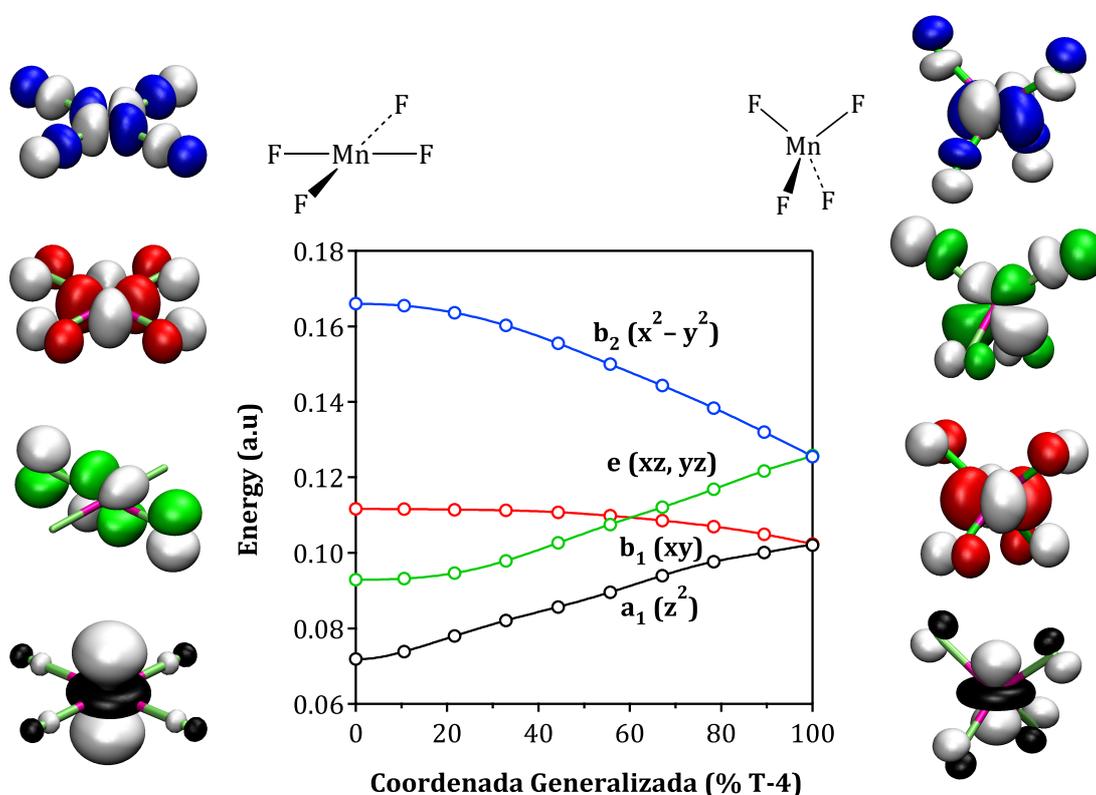


Figura 2.5. Diagrama de Walsh para los orbitales moleculares del bloque d del anión $[MnF_4]^{2-}$ a lo largo del camino de distorsión del cuadrado al tetraedro. Las energías y composiciones de los orbitales moleculares obtenidos por medio de cálculos DFT están dibujados como contornos de probabilidad con un valor de 0.04. Las etiquetas de simetría dadas corresponden al grupo puntual D_{2d} . Por claridad, sólo se muestra uno de los orbitales equivalentes de la pareja degenerada (xz, yz) en cada lado del diagrama.

En el extremo tetraédrico del camino, los tres orbitales t_2 del bloque d pertenecen a la misma representación irreducible que los orbitales p de valencia del metal, y su mezcla resulta en la hibridación de los orbitales ocupados de forma que minimiza la interacción antienlazante con los ligandos, como se ilustra en la figura 2.6. Como resultado, los

orbitales moleculares del bloque d presentan una separación de energía pequeña entre los orbitales e y t_2 , y estos últimos deberían ser considerados como *formalmente no enlazantes*.¹⁴ Esta pequeña separación (5100 cm^{-1} en los cálculos de este capítulo) es responsable de la conocida tendencia de los complejos tetraédricos de capas abiertas a presentar estados de spin alto, así como energías bajas en sus transiciones electrónicas d-d en el espectro visible. Además otra consecuencia de esta mezcla es la incorporación de cierto carácter anticentrosimétrico en los orbitales centrosimétricos del bloque d, que hace que las transiciones d-d den lugar a bandas más intensas en los espectros de los complejos tetraédricos que en los de octaédricos.

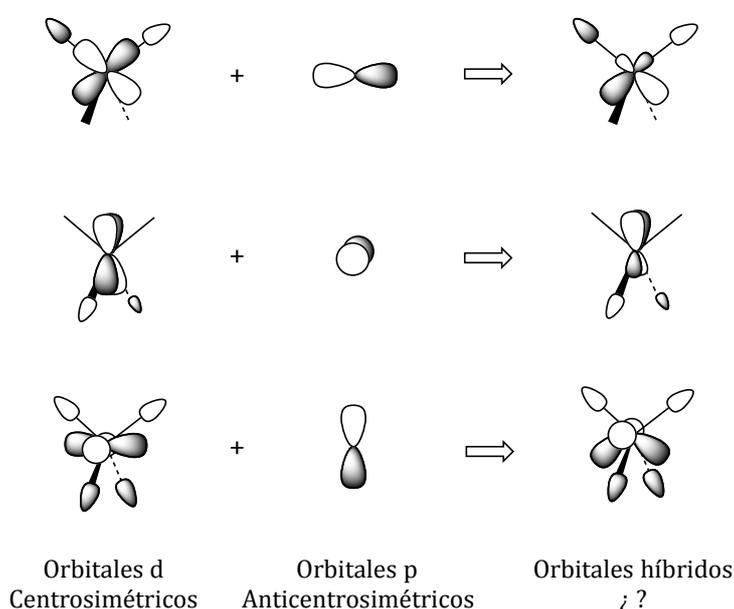


Figura 2.6. Mezcla permitida por simetría de los tres orbitales t_2 del bloque d en la geometría tetraédrica con los orbitales p de valencia del metal, que da como resultado la hibridación de los orbitales ocupados de tal manera que se minimiza la interacción antienlazante con los ligandos.

2.1. Mezcla orbital y pérdida de simetría de inversión

Dado que la simetría de inversión de los orbitales moleculares es de suma importancia para determinar las intensidades de las bandas de los espectros electrónicos, de acuerdo con la conocida regla de Laporte,¹⁵⁻¹⁶ vale la pena examinar cómo las medidas de simetría⁷⁻⁹ de los OMs del bloque d de un complejo tetracoordinado pueden aportarnos una descripción cuantitativa de la pérdida de simetría de inversión asociada a la mezcla orbital que acabamos de tratar (figura 2.6). Para este propósito, hemos calculado las medidas de simetría de los OMs del bloque d del anión $[\text{MnF}_4]^{2-}$ a lo largo del camino de

distorsión entre el cuadrado y el tetraedro relativas al grupo de simetría C_i . Se debe tener en cuenta que, en este caso, C_i es sólo un subgrupo del grupo de simetría molecular al comienzo del camino para la estructura planocuadrada. Todas las demás estructuras a lo largo del camino no tienen centro de inversión, aunque en el lenguaje de las medidas continuas de simetría se considera que el grado de simetría de inversión disminuye de forma continua a medida que nos alejamos de la geometría D_{4h} inicial.

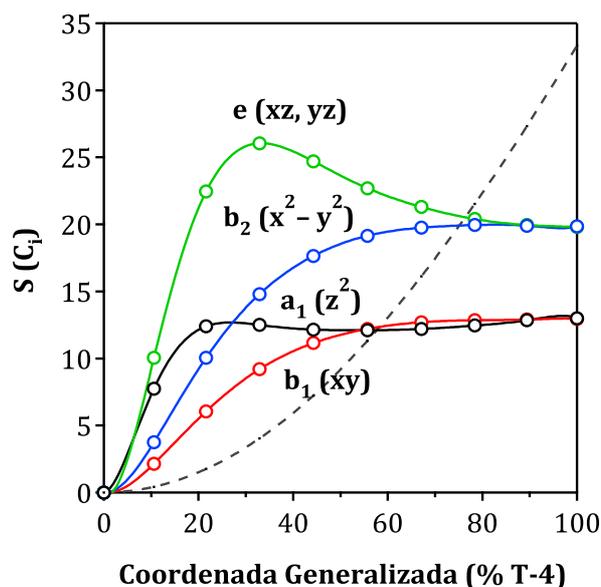


Figura 2.7. Medidas de inversión de los OMs del bloque d del $[MnF_4]^{2-}$ a lo largo del camino de distorsión del planocuadrado (0%) y el tetraedro (100%). La medida de inversión del esqueleto nuclear se representa como una línea de puntos, para poder comparar.

En la figura 2.7, se comparan las medidas de simetría de inversión⁶ $S(C_i)$ para el esqueleto nuclear MnF_4 y las de sus cinco OMs del bloque d, en función de la coordenada generalizada para el camino de distorsión que hemos utilizado en la figura 2.5. Aquí, vemos que la pérdida de simetría de inversión del esqueleto nuclear aumenta de forma continua a lo largo del camino cuadrado-tetraedro de la forma esperada. Los cinco OMs del bloque d tienen valores de cero de $S(C_i)$ en la geometría planocuadrada o, en otras palabras, son totalmente orbitales de tipo g. Sin embargo, al contrario de lo que sucede con el esqueleto nuclear, pierden simetría de inversión de forma mucho más rápida para pequeñas distorsiones, pero a medio camino del tetraedro, sus grados de asimetría convergen asintóticamente a dos valores de simetría de inversión distintos para los grupos de OM e y t_2 del tetraedro. La pérdida de simetría de inversión de estos OMs se debe a una combinación de la mezcla con orbitales p del metal de tipo u y a la pérdida de simetría de

inversión de los orbitales de grupo de ligando que participan en estos OMs. Por lo tanto, los valores límite en la geometría tetraédrica vienen determinados por el peso de los orbitales d del metal centrosimétricos en estos grupos de OMs, y permiten explicar el menor contenido de centrosimetría (mayor medida de C_i) de los orbitales t_2 en comparación con los e (ver figura 2.6). El comportamiento del par de orbitales e(xz, yz) en las geometrías intermedias es, a primera vista, sorprendente, mostrando un máximo en su pérdida de simetría g a un tercio del camino, y disminuyendo de nuevo a medida que nos acercamos al tetraedro. La discusión de esta cuestión será mucho más sencilla con el análisis de las representaciones de pseudosimetría y se tratará después de presentar este tipo de análisis en la siguiente sección.

2.2. Mezcla orbital y representaciones de pseudosimetría

La pregunta que nos gustaría abordar en esta sección es la siguiente: ¿podemos asumir una notación basada en una simetría única para los orbitales moleculares, evitando el uso de diferentes etiquetas de simetría para los orbitales moleculares correspondientes a tres grupos puntuales diferentes, adecuada para las geometrías tetraédrica, intermedia y planocuadrada? Para responder esta pregunta, utilizaremos las medidas de pseudosimetría de las representaciones irreducibles.⁷⁻⁹

Hemos mostrado recientemente (ver capítulo 1) que cualquier orbital molecular ϕ_i en una molécula con simetría G puede expresarse como combinación lineal adaptada a la pseudosimetría (PSALC) de orbitales ϕ_{ij}^μ que pertenecen a representaciones irreducibles Γ^μ de un grupo de pseudosimetría $G_0 \neq G$, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\phi_i = \sum_{\mu}^{N_{\text{IR}}} \sum_j^{d_{\mu}} c_{ij}^{\mu} \phi_{ij}^{\mu} \quad (1.1)$$

donde la suma se extiende sobre todas las representaciones irreducibles N_{IR} del grupo de pseudosimetría G_0 , d_{μ} es la dimensión de la RI μ -ésima de G_0 , y $\{c_{ij}^{\mu}\}$ es un conjunto de coeficientes que calibran la participación de cada representación en ϕ_i .

Este tipo de aproximación nos permite analizar fácilmente la mezcla orbital debido al descenso de simetría en las estructuras tetracoordinadas intermedias a lo largo del camino planocuadrado-tetraedro, respecto a ambas simetrías ideales. A causa de la

ortonormalidad del conjunto $\{\phi_{ij}^\mu\}$, el peso de cada $\{\phi_{ij}^\mu\}$ en ϕ_i se obtiene directamente mediante la ecuación 1.2a, donde podemos omitir el subíndice j para las representaciones no degeneradas (ecuación 1.2b).

$$\omega_i^\mu = \sum_j^{d_\mu} |c_{ij}^\mu|^2 \quad (1.2a)$$

$$\omega_i^\mu = (c_i^\mu)^2 \quad (1.2b)$$

Vamos a considerar sólo los ejemplos de los OMs del tipo x^2-y^2 y z^2 del anión $[\text{NiF}_4]^{2-}$, dado que más tarde nos centraremos en una transición electrónica entre estos dos orbitales. Si asumimos D_{4h} como el grupo de pseudosimetría para una geometría arbitraria a lo largo del camino de planarización D_{2d} , la ecuación 1.1 nos conduce a las ecuaciones 2.1 y 2.2, donde a_{1g} , por ejemplo, representa todas las contribuciones orbitales que pertenecen a la representación A_{1g} del grupo de pseudosimetría D_{4h} .

$$\phi_{z^2} = c_{z^2}^{A_{1g}} a_{1g} + c_{z^2}^{B_{2u}} b_{2u} \quad (2.1)$$

$$\phi_{x^2-y^2} = c_{x^2-y^2}^{B_{1g}} b_{1g} + c_{x^2-y^2}^{A_{2u}} a_{2u} \quad (2.2)$$

En estas ecuaciones, vemos que la mezcla de orbitales de diferentes representaciones del grupo D_{4h} tras un descenso de la simetría es bastante sencillo. Un vistazo a las representaciones de simetría de los orbitales del metal y de los ligandos en el grupo D_{2h} (tabla 2.1) nos ayuda a entender con más detalle estas expresiones. Puede verse, p. ej., que el único orbital que puede mezclarse con el $a_{1g}(z^2)$ tras el descenso de simetría al grupo D_{2d} es el orbital de ligando $b_{2u}(\pi_{//})$, dado que ambos pertenecen a la representación $A_1(D_{2d})$, dando lugar a la sencilla expresión de la ecuación 2.1. De manera similar, tras la distorsión el OM $b_{1g}(x^2-y^2)$ incorpora únicamente nuevas contribuciones del orbital atómico $a_{1u}(p_z)$ del metal y de un orbital π de ligando, $a_{2u}(\pi_{//})$, como refleja la ecuación 2.2.

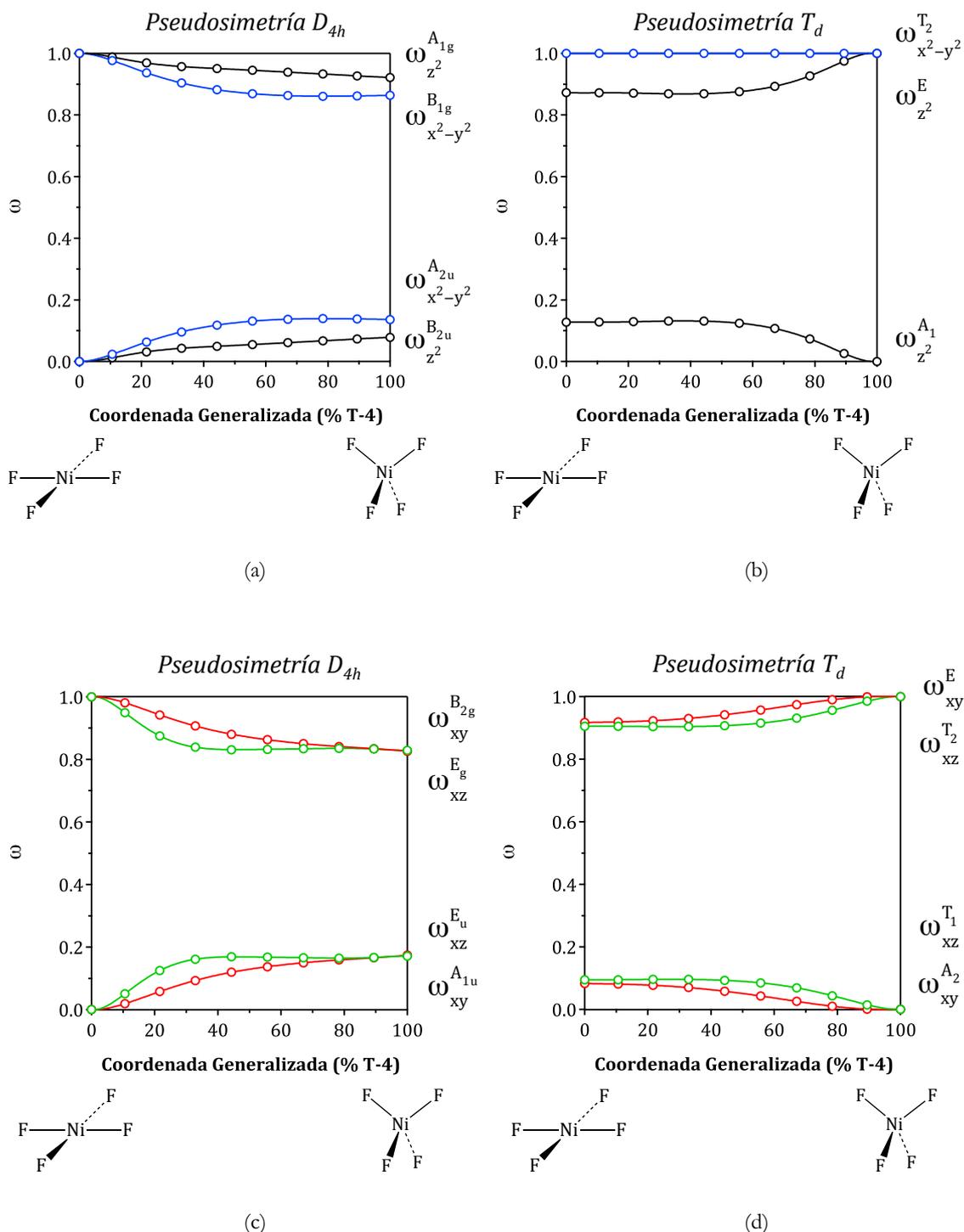


Figura 2.8. Pesos de las representaciones de pseudosimetría para los orbitales moleculares mayoritariamente d del anión $[\text{NiF}_4]^{2-}$ a lo largo del camino desde el cuadrado al tetraedro, relativos a (a, c) el grupo de pseudosimetría D_{4h} y (b, d) el grupo de pseudosimetría T_d .

Por supuesto, los valores exactos de los coeficientes de la mezcla para un complejo dado dependen del grado de distorsión de la geometría planocuadrada. Podemos ilustrar la evolución de la composición de los OM si representamos los pesos ω_{MO}^{μ} definidos en la

ecuación 1.2 a lo largo del camino de distorsión (ver figura 2.8a), donde ω_{MO}^{μ} representa el peso de las funciones que pertenecen a la representación Γ^{μ} de pseudosimetría en el OM correspondiente (por simplicidad, aquí, utilizaremos z^2 y x^2-y^2 para referirnos a los OMs que tienen contribuciones mayoritarias de estos orbitales d. Podemos hacer esto tomando ambas pseudosimetrías tetragonal (figuras 2.8a y 2.8c) o tetraédrica (figuras 2.8b y 2.8d).

Como era de esperar, en la figura 2.8a podemos observar que el OM z^2 tiene estrictamente la simetría A_{1g} en la geometría planocuadrada, como indican los valores de $\omega_{z^2}^{A_{1g}} = 1$ y $\omega_{z^2}^{B_{2u}} = 0$. Una distorsión del 11% hacia el tetraedro es suficiente para incorporar un carácter B_{2u} detectable ($\omega_{z^2}^{B_{2u}} = 0.012$), que sólo puede provenir de la mezcla con un orbital de grupo de ligando con carácter $\pi_{//}$ (ver tabla 2.1). La contribución B_{2u} aumenta mientras avanza la distorsión, alcanzando un máximo en la geometría tetraédrica ($\omega_{z^2}^{B_{2u}} = 0.078$), pero está claro que el peso de la contribución A_{1g} es mayoritaria todo el camino hacia el tetraedro. Por lo tanto, uno puede continuar utilizando razonablemente la etiqueta de pseudosimetría a_{1g} para este OM, incluso en geometrías muy distorsionadas a lo largo de camino. Algo similar ocurre con el orbital b_{1g} , aunque la mezcla en este caso es algo más importante e implica contribuciones de simetría A_{2u} que sólo pueden proceder del orbital atómico p_z del metal y de un orbital de ligando con carácter $\pi_{//}$ (tabla 2.1). Las composiciones reales de estos dos OMs en una geometría intermedia se muestran en la figura 2.9, donde podemos ver que la presencia de contribución de ligando $\pi_{//}$ (figura 2.3) al x^2-y^2 permite a los orbitales donadores apartarse de la dirección ligando-metal en la molécula no plana, minimizando de este modo su solapamiento con el orbital x^2-y^2 del metal.



Figura 2.9. Composición de los OMs del tipo z^2 y x^2-y^2 del anión $[NiF_4]^{2-}$ en una geometría intermedia a lo largo del camino de distorsión, donde se muestra la mezcla con un orbital de ligando $b_{2u}(\pi_{//})$ y la hibridación con el orbital del metal $b_{2u}(p_z)$, respectivamente (ver figura 2.6).

Alternativamente, se puede llevar a cabo un análisis similar respecto a la pseudosimetría tetraédrica (ver figuras 2.8b y 2.8d). Una característica notable es que el OM de tipo x^2-y^2 conserva la simetría T_2 completa a lo largo del camino. Esto no quiere decir que no haya cambios en su composición, pero estos cambios (la sustitución de orbitales π de ligando por orbitales σ de ligando conforme uno se mueve hacia la izquierda en el diagrama, en dirección al cuadrado) no implica la mezcla con orbitales de diferentes representaciones en la geometría tetraédrica. Por otra parte, el OM de tipo z^2 que pertenece a la representación E en el tetraedro, incorpora rápidamente carácter A_1 mientras la molécula se planariza (a saber, si vamos de derecha a izquierda en la figura 2.8a), debido a la hibridación $s+z^2$ prohibida en el T_d pero permitida en los grupos D_{2d} y D_{4h} . Sorprendentemente, esta mezcla se estabiliza antes de la mitad del camino de planarización, permaneciendo constante hasta el cuadrado.

Los otros OMs del bloque d se comportan de manera similar (figura 2.8d). En resumen, podemos decir que es razonable utilizar las representaciones irreducibles de ambos grupos de pseudosimetría T_d o D_{4h} para etiquetar los OMs del bloque d a lo largo del camino desde la geometría plana al tetraedro de un complejo tetracoordinado, dado que su composición tiene una contribución predominante de las especies de simetría correspondientes. El análisis presentado aquí nos permite cuantificar el grado en que dicho etiquetado puede ser fiable en cualquier punto del camino y también facilita enormemente la tarea de identificar qué orbitales se mezclan en los orbitales de tipo d tras la pérdida de simetría. Debe destacarse que un análisis de este tipo se realiza de forma automática por medio del programa Wave-Sym⁷ y aporta resultados sencillos que no están afectados por la complejidad de las funciones de base utilizadas, ni por la mezcla de diferentes OMs de la misma simetría.

Ahora podemos retroceder a la discusión de la presencia de un máximo en la medida de simetría de inversión del par de orbitales $e(xz, yz)$ en geometrías intermedias entre el cuadrado y el tetraedro (figura 2.7). Se puede observar que la contribución de la representación E_u (grupo D_{4h}) a cada uno de esos orbitales degenerados aumenta desde 0 en la geometría planocuadrada hasta 23% en el punto medio, y después disminuye hasta 20% al final del camino. Una revisión de la tabla 2.1 nos dice que un comportamiento de este tipo se puede atribuir a la mezcla de los orbitales $e_u(\pi_{\perp})$, permitida en el grupo D_{2d} (representación E) pero prohibida en el grupo T_d (representación T_1), mientras que la contribución E_u restante en el tetraedro es debida a los pares $e_u(p_x, p_y)$ y $e_u(\sigma)$ que

pertenecen a la misma representación que el conjunto (xz, yz) en ambos grupos de simetría D_{2d} y T_d (E y T_2 , respectivamente).

2.3. Análisis de pseudosimetría de las probabilidades de transición electrónica

La presencia o ausencia de simetría de inversión tiene una fuerte influencia en la intensidad de las bandas de absorción electrónicas, según la regla de Laporte.¹⁵⁻¹⁶ Esta regla es tan solo una simplificación, muy útil no obstante, de las reglas de selección de simetría que requieren que el producto de las representaciones irreducibles de los estados fundamental y excitado contenga la representación de una componente del momento dipolar. Para centrarse solo en la operación inversión, uno puede suponer que las únicas integrales de probabilidad de transición que no se anulan son aquellas que conectan un término par (g) y uno impar (u). Por lo tanto, las transiciones “d \rightarrow d” están prohibidas por simetría en los complejos planocuadrados y octaédricos, y este tipo de transiciones se pueden ver en el espectro visible solo como bandas relativamente débiles, gracias al acoplamiento vibrónico que convierte la regla de Laporte en sólo una aproximación. Sin embargo, a lo largo del camino de distorsión desde el cuadrado al tetraedro, la mezcla de orbitales g y u discutida anteriormente (figura 2.6) permite una aplicación no estricta de la regla de Laporte y aumenta significativamente las intensidades de las bandas de absorción d \rightarrow d.

Podemos ir ahora un paso más allá y analizar la variación de las intensidades de las transiciones d \rightarrow d a lo largo del camino por medio de las propiedades de pseudosimetría de los orbitales del bloque d. Con este fin, nos centraremos en la transición $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ (etiquetas de pseudosimetría D_{4h}) del anión d⁸ $[\text{NiF}_4]^{2-}$, que corresponde fundamentalmente a una excitación monolectrónica $z^2 \rightarrow x^2-y^2$. Para este propósito, hemos llevado a cabo cálculos TD-DFT (ver la sección 2.6 de este capítulo) para este anión en varias geometrías a lo largo del camino de interconversión de mínima distorsión, de los cuales hemos obtenido la intensidad calculada para esa transición en cada geometría entre los extremos planocuadrado y tetraédrico. El lector debe recordar que en el extremo tetraédrico del camino el estado singulete no es el estado fundamental, aunque hemos llevado a cabo el análisis para el camino completo con el fin de obtener una imagen más amplia.

La intensidad de la banda de absorción asociada a una transición electrónica entre el estado fundamental y estados excitados Ψ_0 y Ψ_n es proporcional a la fuerza del oscilador f_{0n} (ecuación 2.3):¹⁷

$$f_{0n} = \frac{2\Delta E_{0n}}{3h^2} |\langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_n \rangle|^2 \quad (2.3)$$

donde $\langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_n \rangle$ es la integral del momento dipolar de transición entre los dos estados, y $\vec{\mu}$ es el operador del momento dipolar. Para las transiciones monoeléctricas que implican solo un orbital ocupado i y un orbital vacío a , las integrales del momento dipolar de transición pueden aproximarse en términos de los orbitales moleculares:

$$\langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_n \rangle \approx \langle \phi_i | \vec{\mu} | \phi_a \rangle \quad (2.4)$$

Para la excitación monoeléctrica $z^2 \rightarrow x^2-y^2$, la introducción de la expresión de pseudosimetría D_{4h} de las funciones de onda para los estados fundamental y excitados (ecuaciones 2.1 y 2.2) da lugar a

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \mu_z | \phi_a \rangle = & c_{x^2-y^2}^{B_{1g}} c_{z^2}^{A_{1g}} \langle b_{1g} | \mu_z | a_{1g} \rangle + c_{x^2-y^2}^{B_{1g}} c_{z^2}^{B_{2u}} \langle b_{1g} | \mu_z | b_{2u} \rangle \\ & + c_{x^2-y^2}^{A_{2u}} c_{z^2}^{A_{1g}} \langle a_{2u} | \mu_z | a_{1g} \rangle + c_{x^2-y^2}^{A_{2u}} c_{z^2}^{B_{2u}} \langle a_{2u} | \mu_z | b_{2u} \rangle \end{aligned} \quad (2.5)$$

Dado el carácter anticentrosimétrico de los componentes del momento dipolar, que pertenecen a las representaciones A_{2u} (componente z) y E_u (componente x e y) del grupo D_{4h} , el primer y último término de la ecuación 2.5 son cero, y también lo son las contribuciones de las componentes x e y de $\vec{\mu}$. Por consiguiente, nos queda la siguiente expresión para la integral de probabilidad:

$$\langle \phi_i | \mu_z | \phi_a \rangle = c_{x^2-y^2}^{B_{1g}} c_{z^2}^{B_{2u}} \langle b_{1g} | \mu_z | b_{2u} \rangle + c_{x^2-y^2}^{A_{2u}} c_{z^2}^{A_{1g}} \langle a_{2u} | \mu_z | a_{1g} \rangle \quad (2.6)$$

Para obtener una idea aproximada de cómo se desarrolla esa integral a lo largo del camino, asumimos como aproximación inicial que las dos integrales a la derecha de la ecuación 2.6 tienen valores similares,

$$\langle b_{1g} | \mu_z | b_{2u} \rangle \approx \langle a_{2u} | \mu_z | a_{1g} \rangle = \kappa$$

y después deducimos una expresión todavía más simple para la integral del momento dipolar de transición como una función de una suma de productos de coeficientes de pseudosimetría,

$$\langle \phi_i | \mu_z | \phi_a \rangle \approx \kappa \left(c_{x^2-y^2}^{B_{1g}} c_{z^2}^{B_{2u}} + c_{x^2-y^2}^{A_{2u}} c_{z^2}^{A_{1g}} \right) \quad (2.7)$$

y de esta forma poder obtener la siguiente expresión aproximada para la fuerza del oscilador ponderada por la diferencia de energía (ecuación 2.3):

$$\frac{f_{0n}}{\Delta E_{0n}} \approx \kappa \left(c_{x^2-y^2}^{B_{1g}} c_{z^2}^{B_{2u}} + c_{x^2-y^2}^{A_{2u}} c_{z^2}^{A_{1g}} \right)^2 \quad (2.8)$$

donde κ es una constante.

Por lo tanto, el grado de prohibición por simetría de la transición $z^2 \rightarrow x^2-y^2$ en un complejo planocadrado distorsionado a lo largo del camino depende de manera crucial de la mezcla de coeficientes $c_{z^2}^{B_{2u}}$ y $c_{x^2-y^2}^{A_{2u}}$. De nuevo, un vistazo a las tablas 2.1 y 2.2 nos permite llegar a la conclusión de que estos coeficientes reflejan la mezcla de un orbital π de ligando de simetría B_{2u} con el z^2 , y del x^2-y^2 con el p_z del metal y un orbital π de ligando, ambos de simetría A_{2u} .

En el caso concreto del $[\text{NiF}_4]^{2-}$, esa excitación está estrictamente prohibida por simetría en la geometría planocuadrada pero parcialmente permitida por simetría en la conformación tetraédrica, y su fuerza del oscilador calculada se comporta como se esperaba, con un incremento constante a lo largo del camino de distorsión (figura 2.10). Dada la dependencia de los coeficientes de mezcla con la coordenada generalizada tratada anteriormente, también esperamos que el producto de simetría (la parte derecha de la ecuación 2.10) sufra un incremento a lo largo del camino, como se puede ver en la figura 2.10, lo que indica un comportamiento casi paralelo de la fuerza del oscilador con el

producto de simetría, el cuál se refleja en una clara correlación no lineal entre los dos parámetros. Las diferencias entre las dos curvas pueden atribuirse sin duda a la aproximación hecha al deducir las ecuaciones 2.7 y 2.8 relativa a las dos integrales que aparecen en la ecuación 2.6. A pesar de ello, el producto de coeficientes predice bastante bien el comportamiento cualitativo de la intensidad de la banda $z^2 \rightarrow x^2-y^2$ a lo largo del camino, indicando que los cambios en esos coeficientes, a saber, la mezcla de orbitales dada por la pérdida de simetría, son quizás más importantes que la variación de las integrales de transición.

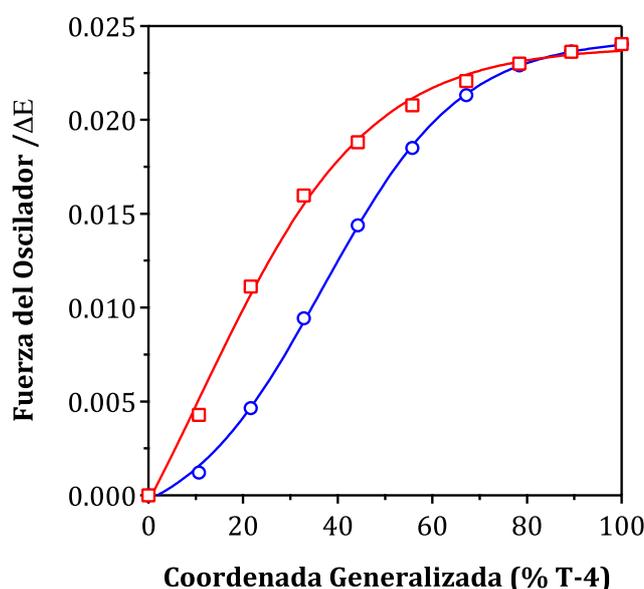


Figura 2.10. Fuerza del oscilador ponderada con la ΔE calculada para la transición $z^2 \rightarrow x^2-y^2$ (cálculos TD-DFT) en el $[\text{NiF}_4]^{2-}$ a lo largo del camino de distorsión desde el cuadrado al tetraedro (círculos), comparada con la variación de los coeficientes de pseudosimetría (ajustados a la ecuación 2.8 con $\kappa = 0.064$) a lo largo del mismo camino (cuadrados).

El carácter de permitida por simetría de la transición $z^2 \rightarrow x^2-y^2$, despreciando el acoplamiento vibrónico, aumenta gradualmente de estrictamente prohibida en la geometría planocuadrada a un máximo asintótico en geometrías con un $\sim 60\%$ de carácter tetraédrico. Por lo tanto, estos resultados racionalizan, de manera elegante, la bien conocida diferencia entre la intensidad de las bandas $d \rightarrow d$ en el espectro visible de complejos planocuadrados y tetraédricos.¹⁸ Es conveniente recordar aquí que ya se ha mostrado anteriormente cómo la posición de la banda de absorción de menor energía en algunos complejos tetracoordinados de Cu^{II} puede correlacionarse con el grado de tetraedricidad de la esfera

de coordinación del Cu.¹⁹⁻²⁰ Además en el grupo de Solomon²¹ también se han realizado otras pruebas espectroscópicas a lo largo del camino.

2.4. Efectos de la sustitución química sobre la pseudosimetría de los orbitales

En las secciones previas hemos analizado los cambios en la simetría que acompañan a una distorsión geométrica para el mismo ión metálico y esfera de coordinación, además de su efecto en la composición de los orbitales moleculares del bloque d y el carácter de permitidas por simetría de las transiciones electrónicas. Ahora tomamos un punto de vista diferente, partiendo de una esfera de coordinación planocuadrada e induciendo cambios de simetría en la estructura electrónica únicamente por medio de la sustitución de un ligando, sin alterar la geometría planocuadrada de la esfera de coordinación. Tomamos como objeto de trabajo, un grupo de complejos $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PH}_3)_3\text{X}]^{\text{n}+}$, con $\text{X} = \text{PH}_3, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CN}^-, \text{Me}^-, \text{NH}_3$ y CH_3^- .

X	Contribuciones Orbitales (%)			
	$\omega_{3a_1}^{B_{1g}}$	$\omega_{3a_1}^{E_g}$	$\omega_{3a_1}^{A_{1g}}$	otras
PH ₃	97.3	0.7	0.0	2.0
Br	94.5	3.5	1.0	1.0
Cl	92.8	5.2	1.8	0.2
F	80.8	13.0	5.9	0.3

Tabla 2.3. Contribuciones orbitales a los OM del tipo x^2-y^2 ($3a_1$) de los complejos $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}(\text{PH}_3)_3]^{\text{n}+}$ ($\text{X} = \text{PH}_3, \text{Br}, \text{Cl}^-, \text{F}$), en términos de las representaciones irreducibles del grupo puntual de pseudosimetría D_{4h} .

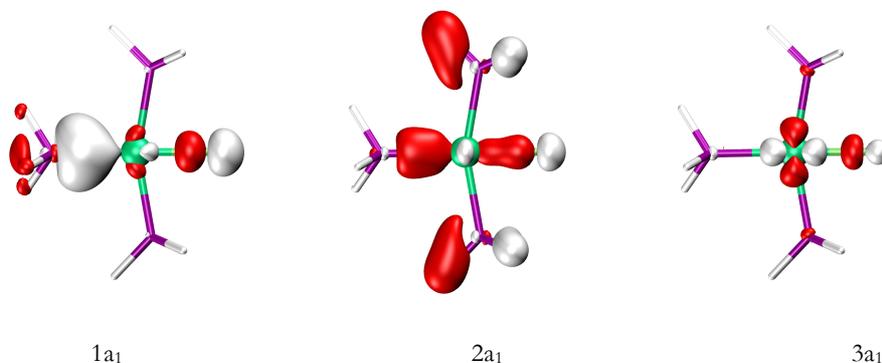


Figura 2.11. Localización del OM $3a_1$ (x^2-y^2) vacío y otros orbitales ocupados de la misma simetría en el $[\text{NiF}(\text{PH}_3)_3]^+$, como resultado del descenso de simetría desde el D_{4h} al C_{2v} .

El descenso de simetría desde el D_{4h} al C_{2v} tras la sustitución de una fosfina en el $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PH}_3)_4]^{2+}$ por un haluro da como resultado una mezcla del OM de tipo x^2-y^2 vacío con orbitales ocupados, dando lugar a una localización significativa de tres orbitales de simetría A_1 (ver figura 2.11): mientras que el $3a_1$ vacío se hace fundamentalmente x^2-y^2 con carácter σ^* Ni-X, los orbitales ocupados $1a_1$ y $2a_1$ se hacen fundamentalmente σ enlazantes Ni-P y Ni-X, respectivamente. Se puede deducir fácilmente la manera en que esta mezcla tiene lugar mediante la descomposición de representaciones de pseudosimetría de ese OM (ver tabla 2.3), el cual está esquematizado en la figura 2.12, donde los coeficientes de mezcla para un complejo dado están relacionados con los pesos dados en la tabla 2.3 a partir de la ecuación 1.2b.

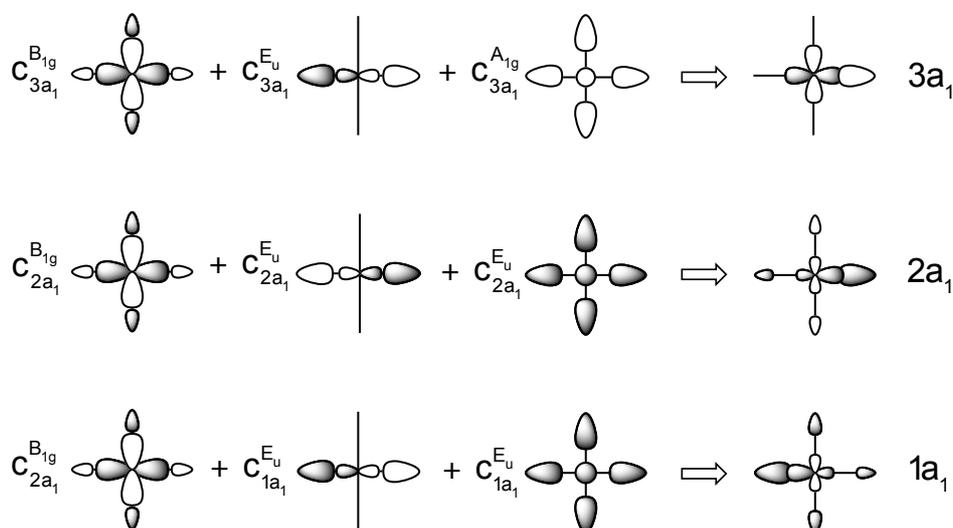


Figura 2.12. Deducción de la mezcla del orbital molecular de tipo x^2-y^2 vacío con orbitales ocupados de la misma simetría, mediante la descomposición de representaciones irreducibles de pseudosimetría.

X	Ni-X (Å)	$P_{\text{cis}}-\text{Ni}-P_{\text{cis}}$ (°)	Contribuciones (%)						
			Ni(d)	Ni(s)	Ni(p)	X	P_{trans}	P_{cis}	
PH ₃	2.263	180.0	43.0	0.0	0.0	10.7	10.7	10.3	10.0
Br	2.323	168.0	44.0	0.1	0.1	15.3	9.0	10.2	10.0
Cl	2.174	166.7	45.0	0.2	0.1	13.0	9.0	9.7	9.4
F	1.792	160.4	49.4	0.2	0.5	8.9	8.3	10.7	10.7

Tabla 2.4. Distancias de enlace Ni-X calculadas, ángulos de enlace $P_{\text{cis}}-\text{Ni}-P_{\text{cis}}$, y contribuciones orbitales y atómicas a los OM del tipo x^2-y^2 de los complejos $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}(\text{PH}_3)_3]^{n+}$ (X = PH₃, Br, Cl, y F).

Nótese que las geometrías optimizadas indican un ángulo de enlace X–Ni–P_{cis} decreciente conforme la contribución E_u al 3a₁(x²-y²) aumenta (es decir, de PH₃ a Br a Cl a F; ver tabla 2.4), que puede ser interpretado como una tendencia creciente a emplear el orbital x²-y² para el enlace a X y un enlace sp² favorecido con las fosfinas. Esta interpretación puede verificarse en la tabla 2.4, donde podemos ver que el OM 3a₁(x²-y²) vacío presenta una contribución de orbital d del metal creciente a lo largo de la serie. El cierre del ángulo de enlace X–Ni–P_{cis} conforme el grupo fosfina es sustituido por bromuro, cloruro y fluoruro puede, en principio, describirse como una tendencia hacia la disociación parcial a una molécula [Ni(PH₃)₃]²⁺ plana trigonal conectada a un haluro por medio de una interacción iónica (ver figura 2.13). Esta descripción cualitativa de la distorsión que se observa tiene una expresión cuantitativa si representamos el porcentaje del camino de disociación definido por las medidas de forma²² del fragmento Ni(PH₃)₃ en función de la electronegatividad del átomo donador (ver figura 2.14). Además, se encuentra una buena correlación entre la electronegatividad del átomo donador X y su carga atómica calculada, la cual es coherente con el carácter iónico creciente del enlace Ni–X a lo largo de la serie.

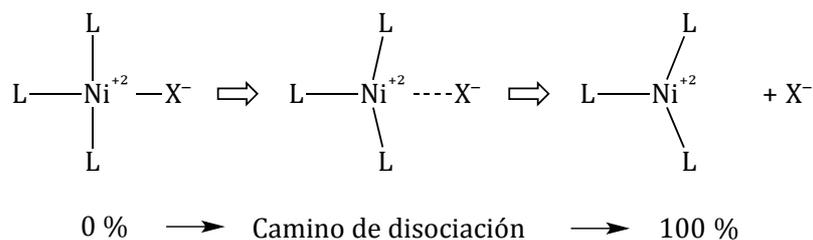


Figura 2.13. Disociación parcial de la serie de complejos [Ni(PH₃)₃X]⁺ (izquierda, 0 %) a una molécula [Ni(PH₃)₃]²⁺ plana trigonal conectada a un haluro por medio de una interacción iónica (derecha, 100 %).

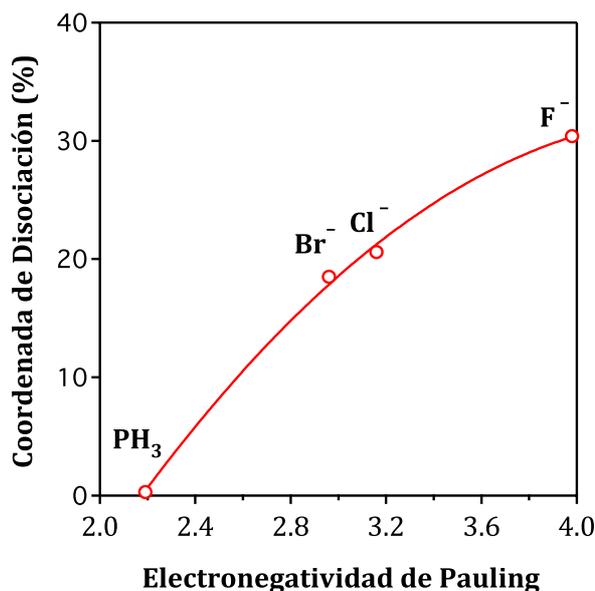


Figura 2.14. Posición del fragmento $\text{NiX}(\text{PH}_3)_3$ de los complejos $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}(\text{PH}_3)_3]^{n+}$ ($\text{X} = \text{PH}_3, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{y F}^-$) a lo largo del camino de disociación de la figura 2.13 (mostrado como porcentaje), en función de la electronegatividad de Pauling de X.

Ahora deseamos examinar el efecto de la pérdida de simetría en la serie de complejos $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PH}_3)_3\text{X}]^{n+}$, creada por sustitución química, sobre la intensidad de la banda de absorción asociada con la transición electrónica $z^2 \rightarrow x^2-y^2$. Se debe mencionar que los dos isómeros $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_3\text{NCS}]^+$ y $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_3\text{SCN}]^+$ han sido descartados para este estudio, dado que la transición electrónica no puede ser atribuida a un único OM, debido a la elevada mezcla del orbital z^2 con el sistema π del ligando tiocianato que introduce un carácter de transferencia de carga significativo a esta transición. El descenso de simetría al grupo puntual C_{2v} producido por la sustitución química también permite la mezcla de los orbitales x^2-y^2 y z^2 (ambos pertenecen a la representación A_1 en el C_{2v}), además de mezclarse con orbitales de representación E_u del grupo de pseudosimetría D_{4h} (ver tabla 2.1 para las composiciones de los orbitales de esas simetrías). Dado que se espera que la incorporación de contribuciones anticentrosimétricas E_u haga la transición $z^2 \rightarrow x^2-y^2$ parcialmente permitida por simetría, hemos analizado los pesos de las contribuciones E_u a esos dos OMs. Podemos deducir una expresión similar a la ecuación 2.6 que relaciona la fuerza del oscilador con los pesos de las diferentes representaciones de pseudosimetría, que en este caso incluye cuatro términos:

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_i | \mu_z | \phi_a \rangle = & c_{z^2}^{A_{1g}} c_{x^2-y^2}^{E_u} \langle a_{1g} | \mu_{x,y} | e'_u \rangle + c_{z^2}^{B_{1g}} c_{x^2-y^2}^{E_u} \langle b_{1g} | \mu_{x,y} | e'_u \rangle \\
 & + c_{z^2}^{E_u} c_{x^2-y^2}^{A_{1g}} \langle e_u | \mu_{x,y} | a'_{1g} \rangle + c_{z^2}^{E_u} c_{x^2-y^2}^{B_{1g}} \langle e_u | \mu_{x,y} | b'_{1g} \rangle
 \end{aligned} \quad (2.9)$$

De todos los productos de coeficientes que aparecen en la ecuación 2.9, el primero y el último son suficientemente grandes para hacer que los correspondientes términos no sean despreciables. Como consecuencia, la fuerza del oscilador no puede relacionarse con un único parámetro, excepto para las series de los complejos halosustituídos, para los cuáles predomina el primer término (ver anexo 2.1). En este caso, se observa una buena correlación entre el grado de mezcla de orbitales de carácter $E_u(D_{4h})$ en el OM de tipo x^2-y^2 y la fuerza del oscilador calculada. La diferente naturaleza de los otros ligandos considerados da como resultado variaciones no sistemáticas de los valores de los coeficientes de pseudosimetría y probablemente también en las integrales correspondientes. Para los complejos halosustituídos, una revisión de los pesos de las diferentes representaciones de pseudosimetría en los OMs del tipo z^2 y x^2-y^2 muestra que el último incluye un poco de carácter E_u , mientras que el $3a_1(x^2-y^2)$ se mezcla considerablemente con el par solitario σ del haluro (figura 2.11), introduciendo de este modo contribuciones E_u significativas, las cuales son responsables del carácter dominante del $\omega_{x^2-y^2}^{E_u}$ en el valor de la fuerza del oscilador. Por lo tanto, dentro de estas series de complejos, la fuerza del oscilador se correlaciona bien con el valor de este parámetro, como se puede ver en la figura 2.15a.

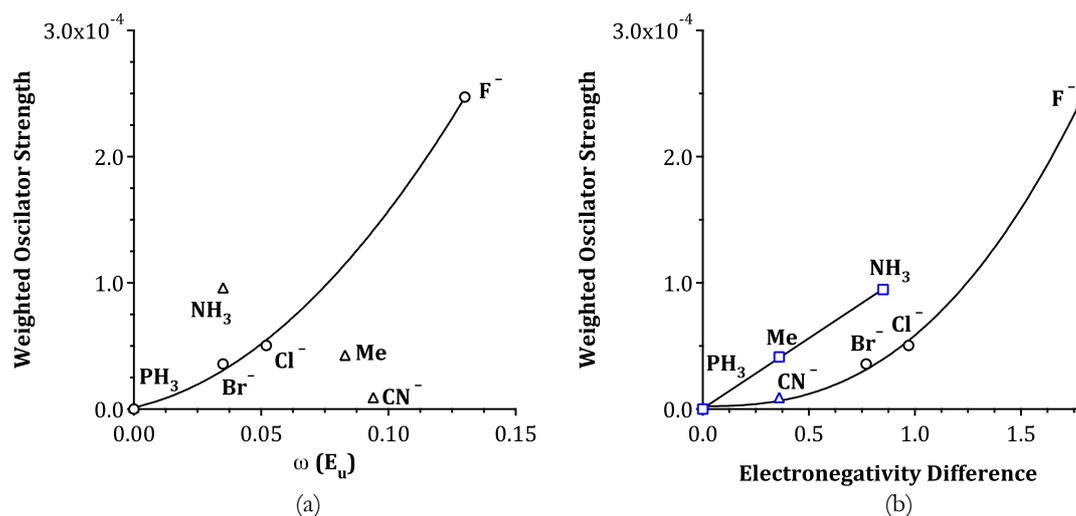


Figura 2.15. Fuerza del oscilador ponderada con la ΔE calculada en función de (a) el peso de las contribuciones E_u al orbital molecular del tipo x^2-y^2 en $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PH}_3)_3\text{X}]^{n+}$ ($\text{X} = \text{PH}_3, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$, y F^- , indicados por círculos; otros ligandos están representados por triángulos), y (b) la diferencia en la electronegatividad de los átomos donadores en la serie de complejos $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PH}_3)_3\text{X}]^{n+}$ ($\text{X} = \text{PH}_3, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$, y F^- , indicados por círculos) y $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PH}_3)_3(\text{YH}_3)]^{n+}$ ($\text{Y} = \text{P}, \text{C}$ y N , indicados por cuadrados).

Además, en las series de los complejos halosustituídos, puede verse que la contribución E_u al OM del tipo x^2-y^2 se correlaciona bien con la electronegatividad del haluro. Como consecuencia, la fuerza del oscilador también se correlaciona con la electronegatividad del haluro. Una representación de la intensidad de la banda en función de la electronegatividad relativa del átomo donador sustituyendo a una fosfina muestra una clara dependencia de la fuerza del oscilador con la electronegatividad relativa del átomo donador cuando consideramos ligandos similares ($\text{PH}_3, \text{CH}_3^-$ y NH_3 , o $\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$; ver figura 2.15b). Nótese que el ligando cianuro π aceptor parece seguir la misma dependencia en la electronegatividad que los ligandos haluro π donadores, confirmando de este modo que el efecto principal es la incorporación de carácter E_u en el OM del tipo x^2-y^2 por medio de una interacción σ antienlazante con el heteroligando X.

2.5. Conclusiones

Como primeros ejemplos de la descomposición de pseudosimetría de orbitales moleculares que se presentan en este capítulo, hemos llevado a cabo un análisis detallado de teoría de grupos de las correlaciones de los orbitales a lo largo del camino planocuadrado a tetraedro para complejos tetracoordinados, con el objetivo de verificar

que los resultados siguen las expectativas cualitativas. Sin embargo, a partir de ahora uno puede emplear la descomposición de pseudosimetría de forma automática sin necesidad de un análisis a priori de teoría de grupos. En el caso particular de los complejos tetracoordinados de metales de transición, hemos mostrado que los OMs del bloque d para geometrías intermedias entre el planocuadrado y el tetraedro pueden nombrarse, como una buena aproximación, utilizando las etiquetas de pseudosimetría de ambas simetrías ideales en los extremos del camino. Si es necesario, se puede obtener también una descripción cuantitativa de la mezcla de orbitales de diferentes especies de pseudosimetría. Para el caso de la transición electrónica $z^2 \rightarrow x^2-y^2$ en complejos de Ni^{II} , hemos mostrado que la intensidad de la correspondiente banda de absorción se puede correlacionar con los pesos de los orbitales del metal anticentrosimétricos o con los orbitales de ligando que se mezclan en los OMs del tipo z^2 y x^2-y^2 . También se ha mostrado cómo la sustitución química en un complejo planocuadrado introduce una pérdida de simetría en los OMs del bloque d, que afecta también a la intensidad de la banda mencionada.

2.6. Apéndice

Las estructuras a lo largo del camino de mínima distorsión entre el cuadrado y el tetraedro¹³ se han obtenido con el programa SHAPE.²³ El camino de giro alternativo solo es adecuado cuando están involucrados ligandos bidentados,²⁴ y no se ha considerado en este trabajo.

Todos los cálculos se han hecho con el funcional B3LYP²⁵⁻²⁶ y el conjunto de bases Def2-TZVP.²⁷ Las estructuras a lo largo del camino de distorsión de los iones $[\text{MnF}_4]^{2-}$ y $[\text{NiF}_4]^{2-}$ se han construido fijando las distancias Mn-F y Ni-F optimizadas para la geometría T_d . Las transiciones electrónicas para los compuestos $[\text{NiF}_4]^{2-}$ y $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_3\text{X}]^{n+}$ han sido obtenidas con la metodología TD-DFT a nivel B3LYP/Def2-TZVP.

Las funciones de onda electrónicas se han obtenido con el paquete Q-Chem,²⁸ mientras que el análisis de la descomposición por simetría de los orbitales moleculares ha sido llevado a cabo con una versión en desarrollo del programa Wave-Sym⁷ escrito por David Casanova.

Anexo 2.1. Descomposición de las representaciones de pseudosimetría de los OMs del tipo z^2 y x^2-y^2 para las series de complejos $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PH}_3)_3\text{X}]$, y productos de coeficientes involucrados en la ecuación 2.11.

z^2	PH_3	Br	Cl	F	Me	NH_3	CN
$\omega(\text{A}_{1g})$	0.994	0.984	0.988	0.974	0.910	0.955	0.919
$\omega(\text{A}_{2g})$	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000
$\omega(\text{B}_{1g})$	0.000	0.001	0.002	0.009	0.020	0.002	0.014
$\omega(\text{B}_{2g})$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
$\omega(\text{E}_g)$	0.004	0.005	0.000	0.000	0.013	0.000	0.042
$\omega(\text{A}_{2u})$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002
$\omega(\text{B}_{2u})$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.002
$\omega(\text{E}_u)$	0.000	0.010	0.010	0.017	0.051	0.001	0.022

x^2-y^2	PH_3	Br	Cl	F	Me	NH_3	CN
$\omega(\text{A}_{1g})$	0.000	0.010	0.018	0.059	0.035	0.018	0.064
$\omega(\text{A}_{2g})$	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000
$\omega(\text{B}_{1g})$	0.974	0.945	0.928	0.808	0.803	0.934	0.803
$\omega(\text{B}_{2g})$	0.018	0.001	0.001	0.001	0.048	0.006	0.001
$\omega(\text{E}_g)$	0.000	0.006	0.000	0.001	0.005	0.002	0.030
$\omega(\text{A}_{1u})$	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
$\omega(\text{A}_{2u})$	0.000	0.001	0.000	0.001	0.021	0.004	0.004
$\omega(\text{B}_{1u})$	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
$\omega(\text{B}_{2u})$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003
$\omega(\text{B}_{2u})$	0.007	0.035	0.052	0.130	0.083	0.035	0.094

$$\mathbf{a} = \omega(\text{B}_{1u}, z^2) \cdot \omega(\text{E}_u, x^2-y^2)$$

$$\mathbf{b} = \omega(\text{B}_{1g}, z^2) \cdot \omega(\text{E}_u, x^2-y^2)$$

$$\mathbf{c} = \omega(\text{E}_u, z^2) \cdot \omega(\text{A}_{1g}, x^2-y^2)$$

$$\mathbf{d} = \omega(\text{E}_u, z^2) \cdot \omega(\text{B}_{1g}, x^2-y^2)$$

Producto	PH ₃	Br	Cl	F	Me	NH ₃	CN
a	0.007	0.034	0.051	0.127	0.076	0.035	0.086
b	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.001
c	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.001
d	0.000	0.009	0.009	0.014	0.041	0.001	0.018

2.7. Referencias

1. H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (20), 7843-7851.
2. D. Casanova, P. Alemany, S. Alvarez, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31* (13), 2389-2404.
3. M. Pinsky, C. Dryzun, D. Casanova, P. Alemany, D. Avnir, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29* (16), 2712-2721.
4. M. Pinsky, D. Casanova, P. Alemany, S. Alvarez, D. Avnir, C. Dryzun, Z. Kizner, A. Sterkin, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29* (2), 190-197.
5. S. Alvarez, P. Alemany, D. Avnir, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (4), 313-326.
6. C. Dryzun, D. Avnir, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (42), 9653-9666.
7. D. Casanova, P. Alemany, A. Falceto, A. Carreras, S. Alvarez, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (15), 1321-1331.
8. D. Casanova, P. Alemany, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (47), 15523-15529.
9. P. Alemany, D. Casanova, S. Alvarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (33), 11816-11823.
10. A. Ceulemans, D. Beyens, L. G. Vanquickenborne, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (20), 5824-5837.
11. J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10* (1), 190-207.
12. J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (11), 3162-3167.
13. D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (6), 1755-1763.
14. S. Alvarez, J. Cirera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (19), 3012-3020.
15. O. Laporte, W. F. Meggers, *J. Opt. Soc. Am.* **1925**, *11* (5), 459-463.
16. M. Gerloch, E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry*, VCH: Weinheim, Germany, **1994**.
17. N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*, University Science Books: Sausalito, CA, **2009**.
18. S. F. A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry: A Coordination Chemistry Approach*, Spektrum: Oxford, U.K, **1996**.
19. S. Keinan, D. Avnir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, (6), 941-947.
20. S. Keinan, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (2), 318-323.
21. E. I. Solomon, *Comments Inorg. Chem.* **1984**, *3* (5), 227-229.
22. A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (22), 6567-6581.
23. M. Lluell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez *SHAPE (version 2.0)*, Universitat de Barcelona: Barcelona, Spain, **2010**. <http://www.ee.ub.es>.

24. S. Alvarez, D. Avnir, *Dalton Trans.* **2003**, (4), 562-569.
25. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648-5652.
26. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (45), 11623-11627.
27. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297-3305.
28. Y. Shao, L. F. Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S. T. Brown, A. T. B. Gilbert, L. V. Slipchenko, S. V. Levchenko, D. P. O'Neill, R. A. DiStasio Jr, R. C. Lochan, T. Wang, G. J. O. Beran, N. A. Besley, J. M. Herbert, C. Yeh Lin, T. Van Voorhis, S. Hung Chien, A. Sodt, R. P. Steele, V. A. Rassolov, P. E. Maslen, P. P. Korambath, R. D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E. F. C. Byrd, H. Dachsel, R. J. Doerksen, A. Dreuw, B. D. Dunietz, A. D. Dutoi, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C.-P. Hsu, G. Kedziora, R. Z. Khalliulin, P. Klunzinger, A. M. Lee, M. S. Lee, W. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E. I. Proynov, P. A. Pieniazek, Y. Min Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C. David Sherrill, A. C. Simmonett, J. E. Subotnik, H. Lee Woodcock Iii, W. Zhang, A. T. Bell, A. K. Chakraborty, D. M. Chipman, F. J. Keil, A. Warshel, W. J. Hehre, H. F. Schaefer Iii, J. Kong, A. I. Krylov, P. M. W. Gill, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (27), 3172-3191.